

**TECNOLOGÍAS PARA LA PRODUCCIÓN
DE ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES A
PARTIR DE AGUAS RESIDUALES DE LA
INDUSTRIA CERVECERA**

**TECHNOLOGIES FOR PRODUCTION OF
VOLATILE FATTY ACIDS
FROM WASTE WATER OF THE
BREWERY INDUSTRY**

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN HIDROLOGÍA
Y GESTIÓN DE RECURSOS HÍDRICOS**

Presentado por:

Ing. D. JOSÉ ALBERTO BELTETHON ESCOBAR

Dirigido por:

Dra. D^a ANA KARINA BOLTES ESPÍNOLA

Alcalá de Henares, a 08 de septiembre de 2022

AGRADECIMIENTOS

Agradezco principalmente a Dios, por guiar mi vida y llenarme de tantas bendiciones inesperadas, así como estar siempre presente en los momentos difíciles... *¡Ad maiorem Dei gloriam!*

Un especial agradecimiento a mi bella esposa Anai, por apoyarme incondicionalmente, pues con su amor y respaldo, juntos vamos alcanzando las metas que nos trazamos.

A mi madre, por su amor incondicional. A mi padre, por su consejo y respaldo. Y a mi hermana, por su apoyo y cuidados. Gracias a ellos y su amor, pues construyeron los pilares de mi presente y futuro.

Agradezco de sobremanera a Corporación C.H. por creer, confiar e invertir en mi país y en sus colaboradores, pues gracias a su respaldo y patrocinio, puedo concluir este Master.

A mi tutora, Dra. Boltres Espínola, por toda su ayuda, tiempo, lineamientos y motivación durante estos meses hasta la conclusión de este Trabajo Fin de Master.

A todos los docentes, coordinación y dirección del Master, por compartir sus conocimientos y experiencias profesionales a lo largo de cada uno de los módulos.

Finalmente, quiero dedicar este trabajo a mis dos princesas hermosas: Isabella y Valeria; quienes con sus risas, besos y abrazos me llenan de motivación para seguir siempre adelante.

*“Hacer todo con el máximo esfuerzo,
como si solo dependiera de uno mismo,
sabiendo que en definitiva, depende de Dios”.*
San Ignacio de Loyola

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT.....	2
1. INTRODUCCIÓN	3
2. OBJETIVOS.....	5
3. METODOLOGÍA.....	5
4. CERVEZA	6
4.1. Proceso de Elaboración de Cerveza	7
4.2. Caracterización Físicoquímica de las Aguas Residuales de la Industria Cervecera	10
5. ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES (AGV)	11
5.1. Propiedades de los AGV	12
5.2. Aplicaciones y Usos de los AGV	12
6. TECNOLOGÍAS PARA LA PRODUCCIÓN DE ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES	15
6.1. Efectos de las Condiciones de Operación para la Producción de AGV.....	20
6.1.1. Temperatura	21
6.1.2. pH	22
6.1.3. Tiempo de retención en reactor	22
6.1.4. Tipo de sustrato	23
6.2. Producción de AGV a partir de las Aguas Residuales provenientes de la Industria Cervecera.	23
6.2.1. El método de producción biológico.	24
6.2.2. Condiciones de operación más idóneas.	25
6.2.3. Reactor para la producción de AGV	26
6.2.4. Pretratamientos y tratamientos primarios	28

7.	TECNOLOGÍAS PARA LA SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DE AGV	29
7.1.	Tecnologías de separación y purificación de AGV no basadas en membranas	30
7.2.	Tecnologías de separación y purificación de AGV basadas en membranas	31
8.	ESTIMACIÓN TEÓRICA DEL RENDIMIENTO DE AGV PRODUCIDOS A PARTIR DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA CERVECERA.....	36
9.	CONCLUSIONES	38
10.	RECOMENDACIONES	40
11.	BIBLIOGRAFÍA.....	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Aplicaciones y usos de Ácidos Grasos Volátiles puros	15
Figura 2.	Proceso en cascada de la digestión anaeróbica y la fermentación oscura ..	17
Figura 3.	Tipos de Reactores utilizados para la producción de AGV	18
Figura 4.	Diagrama de Producción de AGV a partir de aguas residuales de la industria cervecera	29

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Elaboración de Cerveza	8
Tabla 2.	Parámetros Fisicoquímicos de las Aguas Residuales de Plantas de Producción de Cerveza	10
Tabla 3.	Propiedades de AGV más comunes en el mercado.....	12
Tabla 4.	Tecnologías de separación y purificación de AGV tradicionales no basadas en membranas.....	31
Tabla 5.	Tecnologías de separación y purificación de AGV basadas en membranas	33

TABLA DE ABREVIATURAS

AGV: Ácidos grasos volátiles

CCM: Celdas de combustible microbianas

CIP: Cleaning in place (Limpieza en sitio)

DA: Digestión anaerobia

DBO: Demanda bioquímica de oxígeno

DQO: Demanda química de oxígeno

FO: Fermentación oscura

TFM: Trabajo fin de master

RESUMEN

Los ácidos grasos volátiles (AGV) son un grupo de compuestos orgánicos cuya composición química tiene seis o menos átomos de carbono en su estructura molecular. El término “volátiles”, se les atribuye dado que tienden a evaporarse con facilidad a temperatura ambiente.

Los AGV son ampliamente utilizados en la industria química, ya que son materia prima o precursores para la síntesis de una gran variedad de productos como biopolímeros y la producción de biocombustibles.

Actualmente la producción de AGV mediante procesos biológicos utilizando desechos y aguas residuales como sustratos, está ganando mucha importancia, además de estar incrementando su demanda en el mercado. Esto es debido a su amplio espectro de usos, así como su comportamiento amigable con el medio ambiente y el favorable costo-beneficio que representan.

El presente trabajo tiene por objeto la revisión de las tecnologías para la producción y separación (purificación) de ácidos grasos volátiles a partir de aguas residuales de la industria cervecera, así como presentar una estimación teórica del rendimiento de AGV que podrían obtenerse de dichas aguas.

La delimitación hacia efluentes de la industria cervecera, responde a que es una industria con una considerable huella hídrica y que descarga grandes volúmenes de aguas residuales. Por ello, es de gran interés para este sector industrial, el incrementar su afiliación hacia una economía circular donde se busque la recuperación de recursos; e incluso, la posible obtención de beneficios económicos al generar AGV como un subproducto que podría comercializar.

En base al análisis de la bibliografía encontrada, se estableció que es factible la producción de AGV a partir de las aguas residuales cerveceras, pudiendo utilizar un reactor EGSB, operado a temperaturas termófilas y previa acidificación del efluente a un valor de 6 para el pH inicial. El rendimiento teórico de AGV que podría obtenerse, es de alrededor de 1.750 mg/l de AGV por cada 3.500 mg/l de DQO.

Palabras claves: “ácidos grasos volátiles”, “aguas residuales”, “industria cervecera”, “depuración”, “producción” “separación” “rendimiento”, “cerveza”, “digestión anaerobia”, “fermentación oscura”.

ABSTRACT

Volatile fatty acids (VFA) are a group of organic compounds whose chemical composition has six or fewer carbon atoms in its molecular structure. The term "volatile" is attributed since they easily evaporate at room temperature.

VFA are widely used compounds in the chemical industry, serving as raw material or precursors for the synthesis of plenty of products such as biopolymers and the production of biofuels.

Currently, the production of VFA by bio-based processes from waste-stream and wastewater as raw material is gaining attention and increasing its market demand due the wide range usage áreas of VFA, as well as its environmental friendly behavior and the favorable cost-effective they represent.

The purpose of this work is the technological review for the production and recovery methods of volatile fatty acids from the wastewater of brewing industry. Another aim consists on estimate the theoretical quantity of VFA that could be obtained from that kind of wastewater.

The brewery Industry has a relative high water-footprint and discharges large volumes of wastewater, therefore, this industry has a great opportunity to start a transition into circular economy which involve resources recovery and has the possibility to generate additional profitable income by producing and selling VFA as a by-product.

Based on the analysis of the bibliography found, it was established that the production of AGV is feasible from brewery wastewater, being able to use an EGSB reactor, operated at thermophilic temperatures and prior acidification of the effluent to an initial value of pH = 6. The theoretical yield of VFA that could be obtained is around 1,750 mg/l of VFA, for every 3,500 mg/l of COD in the effluent.

Key Words: "Volatile fatty acids", "wastewater", "brewery industry", "treatment", "production" "recovery" "yield", "beer", "anaerobic digestion", "dark fermentation".

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la utilización de materias orgánicas de desecho para la obtención de productos con valor comercial ha ido cobrando cada vez mayor relevancia, buscando lograr una transición hacia una economía circular, que permita disminuir las presiones sobre el medio ambiente y reducir los efectos del calentamiento global (Atasoy et al., 2018).

En la búsqueda de una economía circular, el concepto de “biorefinación” ha emergido como un método de mucho interés para los procesos productivos industriales. La biorefinación, busca la revalorización de residuos hasta ahora considerados de poco o ningún valor, transformándolos en nuevos productos que tengan un valor comercial o medioambiental, además de reducir los gastos en su tratamiento y/o disposición final (Castilla-Archilla et al., 2021).

Las industrias que por la naturaleza de su proceso productivo generan cantidades considerables de residuos, son las más interesadas y beneficiadas al poner en práctica la biorefinación. Una de ellas, es la industria de fabricación de cerveza, puesto que principalmente, genera dos volúmenes importantes de materia orgánica de desecho, como lo son el bagazo (afrecho) de la malta y las aguas residuales del proceso productivo.

La bibliografía revisada y analizada en este Trabajo Fin de Máster (TFM), evidencia que es factible la aplicación de la biorefinación en los desechos sólidos y las aguas residuales de la industria cervecera. (Méndez et al., 2022; Castilla-Archilla et al., 2021). Los productos que se han buscado obtener en investigaciones recientes, a partir de estos residuos cerveceros, son los ácidos grasos volátiles y el hidrógeno.

Los ácidos grasos volátiles (AGV), son productos intermedios del común y ampliamente utilizado proceso de digestión anaerobia. Estos ácidos, que hoy en día se producen mayoritariamente por síntesis derivada del petróleo, tienen un amplio campo de aplicaciones. Comercialmente, solo entre los ácidos acético, propiónico y butírico, se tiene un mercado máximo de aproximadamente 17,5 millones de toneladas al año (Atasoy et al., 2018).

El objeto principal de este trabajo, es revisar la tecnología existente para la generación y separación de ácidos grasos volátiles que puedan producirse a partir de la biorefinación del agua residual proveniente de la industria cervecera. Como parte de este objetivo, se han identificado tecnologías para la producción de estos AGV, así como tecnologías para su separación y purificación. Además, como una contribución adicional, se ha querido estimar de forma teórica, el rendimiento de AGV que podrían obtenerse de la biorefinación de las aguas residuales cerveceras.

En general, la industria cervecera podría obtener beneficios económicos importantes mediante la biorefinación de sus aguas residuales. En base a la bibliografía encontrada en este trabajo, se estima que teóricamente, podría obtenerse una producción de 1.400 a 1.750 mg de AGV por cada litro de agua residual (con una carga típica de 3.500 mgCaCO₃/l de DQO) . Una cervecería con una capacidad de producción de cerveza de 10 millones de hectólitros al año y una operación continua, fácilmente puede producir un caudal entre 45 a 60 l/s de aguas residuales.

Ahora bien, la primera etapa de la biorefinación sería la producción, para pasar a la segunda etapa consistente en la separación y purificación. Según nos expone Atasoy et al. (2018), las tecnologías de separación estudiadas hasta ahora para su aplicación con AGV, muestran una eficiencia de entre 80 al 99 por ciento. En base a los datos anteriores, una cervecería con dicha capacidad de producción, podría llegar a obtener una producción máxima de AGV que estaría entre las 1.600 a 3.200 toneladas al año.

En resumen, utilizando los datos presentados por Atasoy et al. (2018), y considerando que mayoritariamente el ácido producido sea ácido acético; una cervecería con una capacidad de producción de 10 millones de hectólitros al año, podría llegar a obtener ingresos de la comercialización de sus AGV biorefinados, que oscilarían entre los 1,3 a 2,6 millones de euros al año.

2. OBJETIVOS

El presente trabajo tiene como objetivo general el revisar la tecnología existente para la generación y separación de ácidos grasos volátiles que puedan producirse a partir de la biorefinación del agua residual proveniente de la industria cervecera.

Para la consecución de dicho objetivo, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

1. Analizar las características fisicoquímicas típicas de las aguas residuales producidas por la industria cervecera.
2. Identificar opciones tecnológicas para la producción de ácidos grasos volátiles a partir de las aguas residuales de la industria cervecera.
3. Identificar opciones tecnológicas para la separación y purificación de los ácidos grasos volátiles producidos a partir de aguas residuales cerveceras.
4. Estimar el rendimiento teórico de ácidos grasos volátiles que podría obtenerse a partir de las aguas residuales típicas de cervecerías.

3. METODOLOGÍA

El presente trabajo es fundamentalmente bibliográfico, y por ello, la metodología utilizada para la realización del mismo, ha sido la búsqueda y revisión exhaustiva de artículos científicos recientes, enfocados en la producción, recuperación y separación de ácidos grasos volátiles a partir de la depuración o biorefinación de aguas residuales.

La búsqueda de información relacionada al tema de este Trabajo Fin de Master, se realizó principalmente en medios digitales consultando repositorios de artículos científicos como Science Direct de Elsevier, Scopus, Springer y SciELO. También se utilizó la búsqueda de tesis, artículos de revistas científicas e investigaciones recientes mediante motores de búsqueda de tesis y artículos científicos como Google Académico, Redalyc, RefSeek y HighBeam Reserch.

La búsqueda bibliográfica en dichos medios digitales, se realizó entre los años 2000 hasta la actualidad, utilizando las siguientes palabras claves (keywords): ácidos grasos volátiles, aguas residuales, industria cervecera, depuración, producción, separación, rendimiento, cerveza, digestión anaeróbica, fermentación oscura; volatile fatty acids, wastewater, brewery industry, treatment, production, recovery, yield, beer, anaerobic digestion, dark fermentation.

La caracterización fisicoquímica típica de las aguas residuales de la industria cervecera, se obtuvo directamente de datos reales aportados por plantas productoras de cerveza ubicadas en cuatro países de Centroamérica, quienes compartieron la información con la condicionante de guardar la confidencialidad de su nombre. Los datos de las diferentes plantas se compararon, y se estableció la composición medía (típica) de las aguas residuales provenientes de la industria de fabricación de cerveza.

En la búsqueda de bibliografía, se encontraron más de 170 artículos relacionados a la producción de AGV a partir de materia orgánica de desecho. De estos artículos, se seleccionaron 41 para ser consultados y discutidos, por ser los que más se adecuaban al tema de este TFM. Sin embargo, se utilizaron adicionalmente 28 bibliografías para la obtención de información complementaria, relacionada al proceso de digestión anaerobia, reactores anaerobios y el proceso de producción de cerveza.

4. CERVEZA

La definición de cerveza no está totalmente estandarizada dada la variedad de sabores y olores que podemos encontrar en la misma, sin embargo, existen aspectos comunes que permiten definirla como una bebida fermentada, alcohólica y no destilada, elaborada a partir de granos de cebada malteados y aromatizada generalmente con lúpulo, el cual además le añade su característico sabor amargo (Hornsey, 2002). La cerveza también puede ser elaborada a partir del malteado o germinación de otros granos como el sorgo o el arroz, sin embargo, es generalmente entendido que la cerveza, es aquella bebida que se fabrica a partir del grano de cebada (Huxley, 2006).

Los principales ingredientes de la cerveza tradicional son: Agua, malta, lúpulo y levadura (Jackson, 2000). Existen también dos ingredientes adicionales que pueden ser utilizados dependiendo del estilo de cerveza, los cuales son: azúcar y el grits de cereales (Huxley, 2006).

La malta, son semillas de cebada que han germinado y se han conducido por un proceso de malteado, los cuales generalmente tienen entre un 60%-65% de almidón en su composición. El lúpulo, es una planta enredadera (*Humulus Lupulus*) de la familia del cannabis. Es el ingrediente que provee el sabor amargo, y que además es el responsable de aromas y sabores florales y frutales en la cerveza.

La levadura, es un microorganismo unicelular, encargado de transformar las azúcares de los granos malteados en alcohol etílico y dióxido de carbono (Jackson, 1998). El grits de cereales como el maíz, arroz, trigo, etc. son adicionados para brindar mayor “cuerpo” o densidad a la cerveza, así como mejorar la calidad de la espuma, que es una característica de calidad de la cerveza. El azúcar, es un ingrediente que en ocasiones utilizan algunas marcas de cerveza, para incrementar la cantidad de alcohol producido por la levadura (Huxley, 2006).

4.1. Proceso de Elaboración de Cerveza

El proceso de elaboración de cerveza está bastante estandarizado y tiene muy pocas variaciones. Aquellas variaciones que puedan ser introducidas en sus condiciones de operación, proporcionan la distinción que cada fabricante hace para sus propias marcas (Hornsey, 2002). En general, el proceso de elaboración de cerveza conlleva siete pasos fundamentales:

1. Malteado
2. Molienda y Maceración
3. Filtración de Mosto
4. Cocción
5. Fermentación
6. Maduración
7. Filtrado y Envasado

Para efectos del tema de este TFM, es importante conocer el proceso de fabricación de cerveza, pero desde la óptica que nos permita valorar e indagar en el tipo de desechos y sustancias que puedan llegar a la corriente de efluentes, a partir de los cuales, se puedan producir y obtener ácidos grasos volátiles. Por ello, en la Tabla 1, se presenta un resumen de cada uno de estos procesos, incluyendo los flujos de desechos que se disponen a las aguas residuales:

Tabla 1. Elaboración de Cerveza

PROCESO	ENTRADAS	OPERACIONES	SALIDAS	DESECHOS EN LAS AGUAS RESIDUALES DEL PROCESO
Malteado	Cereal (cebada)	Los granos de cereal (normalmente de cebada) atraviesan un proceso de germinación controlada con el fin de activar las enzimas presentes en el grano, que luego serán necesarias durante la maceración.	Malta	Aguas de lavado del grano
	Agua			Jabones de procesos de limpieza
	Energía (calor)			Trazas de cascara del grano
Molienda y Maceración	Malta	Los granos de malta son molidos para exponer su contenido. La harina de la malta se mezcla con el agua a diferentes tiempos y temperaturas, produciendo las transformaciones necesarias para convertir el almidón en azúcares fermentables.	Mosto Bagazo de malta (cáscara)	Jabones de procesos de limpieza
	Agua			Trazas de bagazo de malta
	Energía (calor)			Trazas de materia orgánica
	(Grits)			Corrientes diluidas de soda cáustica, ácido fosfórico y/o hipoclorito de sodio.
Filtración de mosto	Mosto	Se separa el mosto líquido de los restos de malta, principalmente cascarilla. Para ello se filtra el mosto a través de una cuba filtro o de un filtro prensa. En ambos casos, se separa el líquido del sólido. Al sólido remanente le llamamos bagazo (u afrecho).	Mosto Bagazo (afrecho)	Trazas de bagazo (afrecho)
	Agua			Corrientes diluidas de soda cáustica, ácido fosfórico y/o hipoclorito de sodio.
Cocción	Mosto	El mosto se lleva a ebullición con el objetivo de aportar amargor y aroma presentes en el lúpulo. En esta etapa se esteriliza el mosto, se coagulan proteínas y se evaporan aromas indeseables. Posteriormente el mosto final es sometido a una especie de centrifugado o Whirlpool.	Mosto lupulado	Jabones de procesos de limpieza
	Lúpulo			Trazas de azúcar
	Energía (calor) (Azúcar)			Proteínas de los granos
	Ácido fosfórico Cloruro de calcio			Corrientes diluidas de soda cáustica, ácido fosfórico y/o hipoclorito de sodio.
Fermentación	Mosto lupulado	El mosto es enfriado, aireado y mezclado con la levadura. Durante la fermentación se transforman los azúcares fermentables en alcohol y CO ₂ , al tiempo que se generan una gran variedad de compuestos, muchos de los cuales contribuyen a darle los aromas característicos de la cerveza.	Cerveza (verde) Dióxido de carbono	Jabones de procesos de limpieza
	Aire			Trazas de cerveza verde
	Levadura			Levadura autolizada
Maduración	Cerveza verde	La cerveza verde requiere de un período de maduración, donde la cerveza es sometida a bajas temperaturas para que el sabor y los aromas logrados durante el proceso se establezcan y se consiga el justo balance entre los diferentes matices.	Cerveza	Jabones de procesos de limpieza Corrientes diluidas de soda cáustica, ácido fosfórico y/o hipoclorito de sodio.
Filtrado y Envasado	Cerveza	La cerveza es sometida a un proceso de filtración para separar pequeñas partículas de levadura y compuestos que aún se encuentran en suspensión. Una vez filtrada se obtiene la cerveza brillante, se adiciona CO ₂ anteriormente recuperado en la fermentación. Por último se envasa en diferentes formatos para su consumo y en muchos casos se pasteuriza.	Cerveza envasada	Jabones de procesos de limpieza
	Energía (calor)			Trazas de levadura
	Dióxido de carbono			Derrames de cerveza (cantidades menores)
	Materiales de envasado			Tierras filtrantes (kieselgur) Corrientes diluidas de soda cáustica, ácido fosfórico y/o hipoclorito de sodio.

Mediante la lectura de la Tabla 1, podría pensarse que la mayor proporción de las aguas residuales de una cervecería son jabones y trazas de materia orgánica. Sin embargo, sí existe mucha materia orgánica que es arrastrada por los procesos de limpieza; además que, por la naturaleza del proceso productivo, existen vertidos (o derrames) directos al drenaje de sustancias como cerveza, levadura, tierras filtrantes, etc. A pesar que estos derrames son bajos en cantidad respecto al volumen de cerveza producido, efectivamente contribuyen a incrementar considerablemente la carga orgánica degradable en las aguas residuales.

El proceso de limpieza preferido que normalmente utiliza la industria cervecera (y la industria alimentaria en general), es el proceso denominado como CIP por sus siglas en inglés (Cleaning in Place). Este proceso utiliza agua a altas temperaturas, combinada con tres tipos de soluciones, una básica, otra ácida y una, o bien dos, soluciones desinfectantes. La solución básica casi universalmente utilizada en la industria alimenticia y de bebidas, es la soda cáustica, o bien, productos de limpieza a base de soda con aditivos como tensoactivos, secuestrantes, etc. La solución ácida es generalmente ácido fosfórico o nítrico, o productos más elaborados a base de estos ácidos, y aditivos como tensoactivos y desincrustantes. Las soluciones desinfectantes son normalmente hipoclorito de sodio y ácido peracético (Fan, 2018).

A partir de este proceso de limpieza, mucha de la materia orgánica remanente que pueda quedar presente en los equipos (luego de terminar el proceso de fabricación de cerveza), salen degradados, o transformados a otras sustancias más reducidas. Sin embargo, existe una gran porción de materia orgánica que corre entera hacia el efluente por simple arrastre con el agua inicial de enjuagues, los cuales provienen principalmente de los procesos de cocción, fermentación, filtración y envasado; en los cuales existe descarte directo de proteínas, trazas de levadura y pequeñas cantidades de cerveza como tal.

Ahora bien, para entender y evaluar la composición fisicoquímica de las aguas residuales provenientes de una cervecería, un detalle de su caracterización es lo más relevante; lo cual se describe en la siguiente sección.

4.2. Caracterización Físicoquímica de las Aguas Residuales de la Industria Cervecera

A continuación, en la Tabla 2, se presenta la caracterización físicoquímica real de las aguas residuales de cuatro plantas productoras de cerveza. Los valores presentados en dicha tabla, son valores medios anuales para cada una de las cervecerías; y a partir de los cuales, se estableció la composición media típica de las aguas residuales que en promedio tiene una fábrica de elaboración de cerveza. Además, es importante resaltar que los datos fueron tomados por cada cervecería en particular, pues no se realizó ningún trabajo o muestreo de campo por parte del autor de este trabajo. Estos datos fueron compartidos por cada cervecería bajo la condición de mantener en privado el nombre de cada una de ellas, y por ello, en la Tabla 2 se les denomina como “Cervecería I”, “Cervecería II”, etc.

Tabla 2. Parámetros Físicoquímicos de las Aguas Residuales de Plantas de Producción de Cerveza

PARÁMETRO	UNIDADES	CERVECERÍA				VALOR MEDIO
		I	II	III	IV	
Temperatura	°C	27	35	45	33	35
pH	-	7,8	8,1	8,7	8,3	8,2
DBO	mg/l	2100	2800	2500	2900	2575
DQO	mg/l	2900	3700	3600	3900	3525
SST	mg/l	900	1100	1000	1200	1050
Nitrógeno	mg/l	20	27	26	29	25,5
Fósforo	mg/l	13	15	17	15	15

Según Rigola (1989), las aguas residuales cuya relación DBO/DQO es mayor que 0,6 pueden ser consideradas como vertidos orgánicos. A partir de los valores medios de DBO y DQO presentados en la Tabla 2, se puede establecer que las aguas residuales de una planta productora de cerveza encajan como orgánicas ($DBO/DQO = 0,73$). Además, según Von (2014) toda relación de DQO/DBO menor a 2,5 es un indicador de una gran biodegradabilidad de las aguas residuales, de manera que los efluentes cerveceros ($DQO/DBO = 1,37$) son predilectos para una depuración biológica de su carga orgánica.

5. ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES (AGV)

Los ácidos grasos volátiles (AGV) son ácidos carboxílicos saturados o insaturados, cuya estructura química posee cadenas cortas de carbono, comunmente de seis átomos de carbono, o menos, tales como el ácido acético, fórmico, propanoico, butírico, valérico, etc. (Aghapour et al., 2020). Los AGV son ácidos orgánicos solubles en agua, y que pueden ser destilados a presión atmosférica (Raposo et al., 2013).

Actualmente, la mayor parte de los AGV que se producen a nivel mundial, provienen del petróleo y el gas natural (Morgan-Sagastume et al., 2011). Estos AGV pueden ser producidos sintéticamente a partir de fuentes fósiles, o bien, pueden obtenerse en una etapa intermedia del proceso de digestión anaeróbica, posteriormente al proceso de acidificación (Singhania et al., 2013).

A pesar de la dominante producción de AGV derivada del petróleo, cada vez es más elevado el interés en producir AGV a partir de materia orgánica de desecho; puesto que su demanda en el mercado se ha incrementado, y el costo-beneficio favorable en materia medioambiental y comercial que puede obtenerse (Atasoy et al., 2018).

Es interesante resaltar, que hay evidencia que los AGV se producen de forma natural a través de la fermentación microbiana de la materia orgánica en descomposición, como los lixiviados de los vertederos, los desechos alimenticios y el agua residual; y en general, en casi todos los sistemas ambientales (Fernández et al., 2016). La presencia de AGV en el medio ambiente, indica la presencia de actividad bacteriana, puesto que son importantes metabolitos intermedios de procesos biológicos (Aghapour et al., 2020).

A partir de lo anterior, se puede deducir que la producción de AGV a partir de materia orgánica de desecho es favorable, y hoy en día, se desaprovecha un importante potencial para producirlos a partir de materia orgánica de desecho, y en específico, de la carga orgánica degradable en las aguas residuales industriales.

5.1. Propiedades de los AGV

Existen una gran variedad de AGV en el mercado, entre los cuales, podemos encontrar el ácido fórmico, acético, propiónico, butírico, valérico y caproico.

En base a la información disponible y encontrada en cuanto a la producción y separación de AGV, en este TFM se centrará la atención en aquellos AGV más comúnmente producidos a partir de corrientes de residuos, los cuales son el ácido acético, propiónico y butírico. En la Tabla 3 se resumen algunas propiedades de estos tres ácidos grasos volátiles.

Tabla 3. Propiedades de AGV más comunes en el mercado

ÁCIDO GRASO VOLÁTIL	FÓRMULA QUÍMICA	P. DE EBULLICIÓN (K)	MÉTODO DE PRODUCCIÓN	DEMANDA EN EL MERCADO (kTon/año)	PRECIO DE MERCADO (€/Ton)	REFERENCIAS
Ácido Acético	CH ₃ COOH	391,2	Síntesis química por carboxilación del metanol y fermentación microbiana (oxidativa y anaeróbica).	14000 - 17000	400 - 800	Suresh (2003) Bhatia y Yang (2017)
Ácido Propiónico	CH ₃ -CH ₂ -COOH	414,2	Síntesis química por hidroformilación de etileno, carboxilación de etileno u oxidación directa de hidrocarburos. Subproducto de la fabricación de ácido acético por fermentación microbiana.	350 - 470	2000 - 2500	Zigová y Šturdík (2000) O'Neil (2001)
Ácido Butírico	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	573,2	Síntesis química por oxidación del butiraldehído y fermentación microbiana y extracción de la mantequilla.	90 - 105	1500 - 1650	Cherán (2009) O'Neil (2001)

(A partir de los datos de Atasoy et al., 2018)

5.2. Aplicaciones y Usos de los AGV

El ácido graso volátil más común, es el ácido acético, el cual es materia prima principal para la fabricación de plásticos, pinturas, emulsiones de polímeros, acabados textiles, caucho, fibras sintéticas, recubrimientos para papel y pesticidas. Además de ser un precursor en la industria química, y es uno de los principales ingredientes para generar sabores, reguladores de acidez y preservantes que se utilizan en la industria de bebidas y alimentos.

Adicionalmente a su uso como precursores en las diversas industrias, las bacterias que producen ácido acético, también son utilizadas como productoras de celulosa y ciertos alimentos y bebidas (Xu et al., 2011; Bhatia y Yang, 2017).

El ácido propiónico es un precursor para producir herbicidas, fragancias, sales de calcio y sodio, diferentes sabores (principalmente de frutas artificiales), emulsiones, solventes ecológicos para formulación de recubrimientos y pinturas, fibras de celulosa modificada sintéticamente, etc. Además, es utilizado como preservante para alimentos (especialmente para pan y otros productos horneados) (Xu et al., 2011)

Otro uso importante del ácido propiónico, es su utilización como alimento animal (directamente o como un derivado de su sal de amonio), y se utiliza directamente en granos, debido a que inhibe el crecimiento de moho y varias bacterias. Además de ser un excelente preservante, es también una sustancia clave para la fabricación de vitamina E (Xu et al., 2011; Moresi y Parente, 2014).

El ácido butírico se utiliza como suplemento antibiótico para animales, debido a sus propiedades inhibitorias de crecimiento de patógenos. (Xu y Jiang, 2011). Este ácido, es aplicado como la fuente de energía más eficiente para los animales, especialmente para aves y cerdos. Existe además un creciente interés en utilizar el ácido butírico en el campo médico, puesto que tiene efectos anticancerígenos, al inducir la diferenciación bioquímica y morfológica de gran variedad de células (Zacharof y Lovitt, 2014). Actualmente, la producción de ácido butírico a partir de sustratos biológicos está creciendo debido a que está aprobado como aditivo para alimentos (de sabor y aroma) por la Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos (FDA) (Atasoy et al., 2018). El ácido butírico es, además, una sustancia de relevante interés en la generación de biocombustibles, pues es la fuente principal para elaborar biodiesel.

En general, cabe destacar que los AGV son materias primas relativamente económicas, con un gran potencial para ser utilizados en la generación de energías alternativas. El biodiesel, es un combustible que puede producirse a partir de grasas y lípidos en general, y por tanto, es relevante como una de las opciones para sustituir los combustibles fósiles (Jermolovicius et al., 2017; Pradhan et al., 2017).

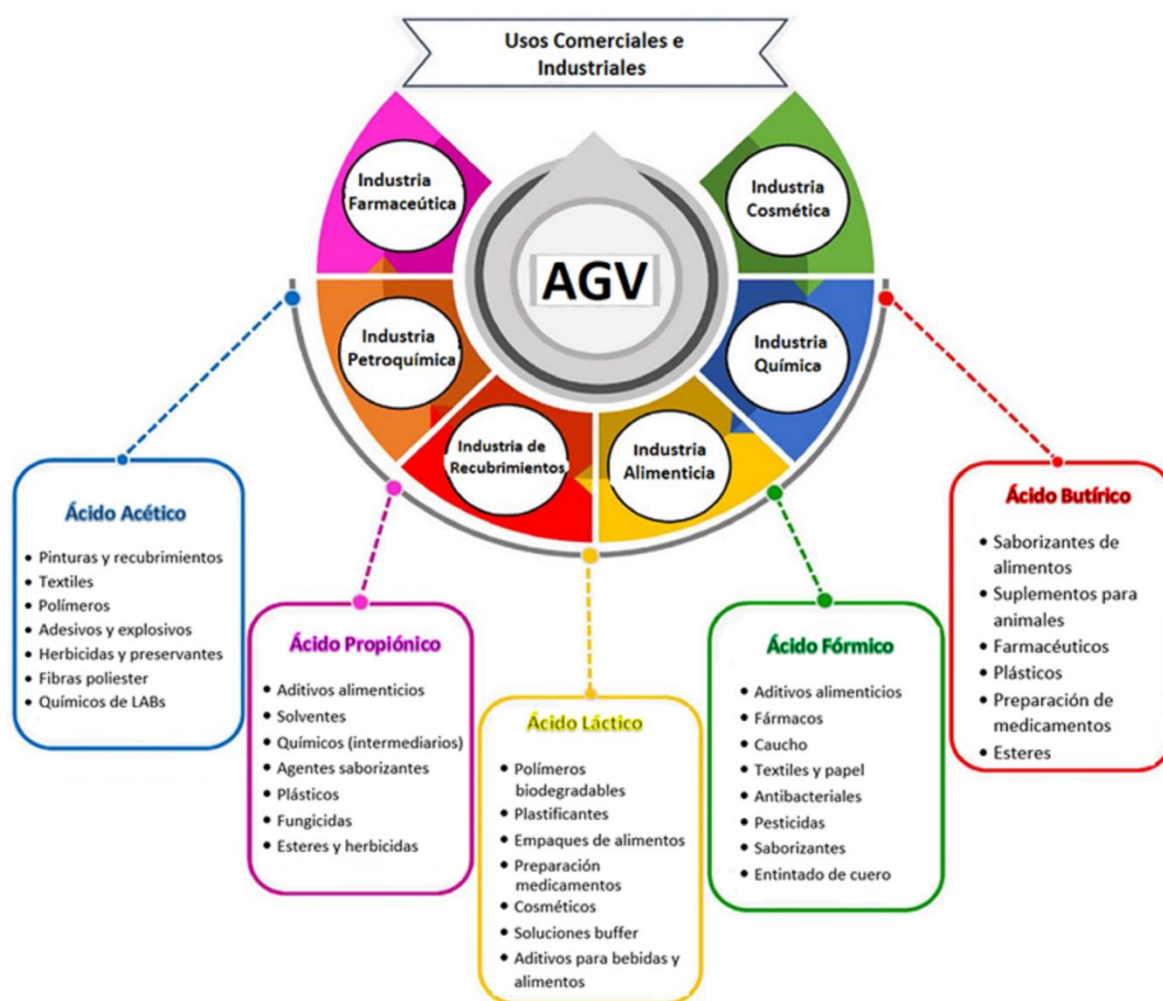
El biodiesel puede obtenerse mediante transesterificación o esterificación alcohólica de ácidos grasos libres o triglicéridos, por lo que otro mecanismo de producción de este biocombustible, podría ser mediante la acción de bacterias, hongos y levaduras específicas que son capaces de consumir AGV para producir triglicéridos (Huang et al., 2016). Esta tecnología, permitiría la producción de biodiesel a partir de otra fuente que no se utilice como alimento humano, como lo son productos básicos agrícolas ricos en aceite (p. ej. la palma y soja); cuyo uso como materia prima para la producción de biocombustibles ha generado controversias éticas y medioambientales (Aghapour et al., 2020). De hecho, se ha investigado y determinado que los lípidos producidos por actividad microbiana a partir de AGV, es muy conveniente para la producción de biodiésel (Fei et al.; 2011).

Otra aplicación muy interesante e innovadora de los AGV en el campo energético, es su utilización como sustrato en celdas de combustible microbianas (CCM), que básicamente son sistemas bioelectroquímicos que utilizan microorganismos para obtener la energía química de la materia orgánica. Investigaciones recientes, muestran que las CCM prometen ser una tecnología potencialmente rentable para producir electricidad (Saba et al., 2017).

Con lo expuesto hasta ahora, puede notarse como los ácidos grasos volátiles tienen un gran campo de usos y aplicaciones (Figura 1), en donde aquellos producidos de fuentes orgánicas naturales, tienen mayores ventajas y aplicaciones que los sintetizados a partir del petróleo.

Por otra parte, cabe resaltar que aquellos AGV producidos de fuentes alternas, y más aún, obtenidos de materia orgánica de desecho, prometen tener mayores beneficios, puesto que contribuirán a propiciar una economía circular, reduciendo la presión y contaminación sobre el medioambiente; y a su vez, generando ahorros (e incluso beneficios) a las industrias que generan grandes volúmenes de desechos y aguas residuales, como lo es la industria cervecera, pudiendo transformar sus desechos en subproductos de alto interés comercial.

Figura 1. Aplicaciones y usos de Ácidos Grasos Volátiles puros



(Adaptado de Aghapour et al., 2020).

6. TECNOLOGÍAS PARA LA PRODUCCIÓN DE ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES

Hasta ahora, la síntesis química derivada del petróleo, es la tecnología más extensamente utilizada para producir ácidos grasos volátiles (Huang et al., 2002). Sin embargo, la fluctuación de los precios del petróleo a nivel mundial, los problemas en el estricto manejo de su producción mundial para el control de la oferta-demanda, así como los elevados efectos nocivos al medio ambiente y su negativo impacto en el cambio climático; han propiciado el incremento de interés en la investigación de tecnologías alternativas para la producción de AGV (Berhanu et al., 2017).

Las tecnologías alternativas para la producción de AGV más investigadas hasta ahora, son los métodos biológicos, que básicamente pueden ser de dos tipos: digestión anaerobia (DA) y fermentación oscura (FO). Ambas tecnologías, pueden aplicarse utilizando diferentes sustratos o materias orgánicas derivadas de diversos alimentos líquidos o sólidos; así como corrientes de desechos complejas, como aguas residuales de diferentes industrias, o bien, de efluentes municipales domésticos (Singhania et al., 2013).

La **digestión anaeróbica** implica una serie de etapas en las que un conjunto de microorganismos, en ausencia de oxígeno, descomponen la materia orgánica degradándola generalmente a moléculas intermediarias como el biogás y ácidos grasos volátiles (Zhou et al., 2018). Las etapas de la DA son básicamente cuatro: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis (Figura 2).

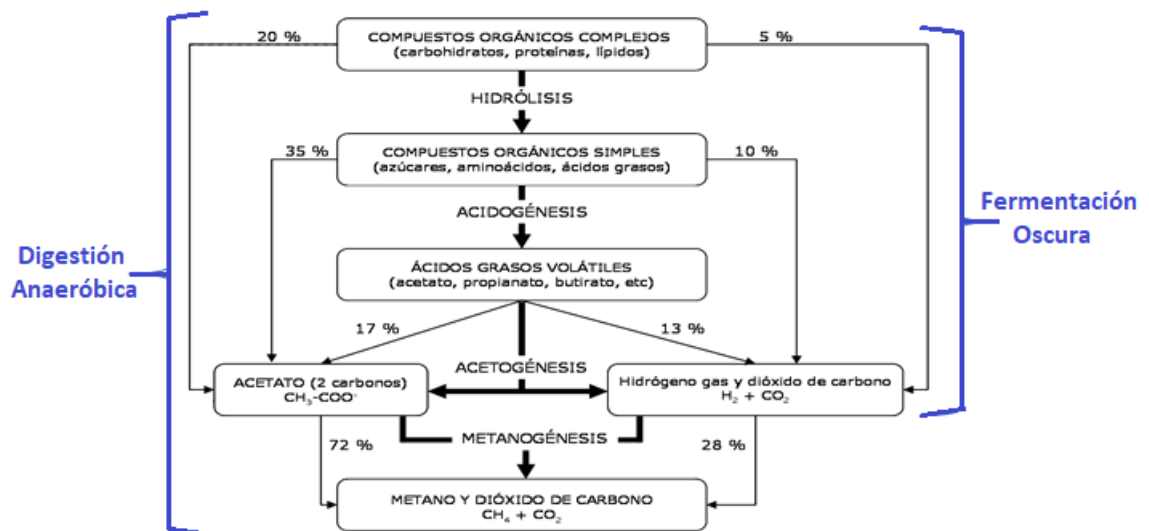
La hidrólisis, produce pequeñas y biodisponibles moléculas mediante la degradación de compuestos más grandes y complejos, provenientes de la materia orgánica. La acidogénesis (o fermentación), consiste principalmente en la producción de ácidos grasos volátiles, junto con hidrógeno y dióxido de carbono. La acetogénesis, transforma el dióxido de carbono e hidrógeno en acetato. Y la metanogénesis, es la etapa donde se producen monómeros como el metano y agua a partir del acetato, formaldehído, dióxido de carbono e hidrógeno (Zhou et al., 2018)

Para obtener AGV durante el proceso de digestión anaeróbica, se puede reducir el tiempo de proceso de manera que se evite llegar a la metanogénesis. Además, también puede evitarse la formación de metanogénicos mediante el control de las condiciones de operación, como por ejemplo el ajuste del pH a un valor por debajo de los 6,0, o arriba del 8,0. Cabe mencionar que, a nivel de laboratorio, se ha comprobado que la adición de un inhibidor metanogénico podría usarse para inhibir la formación de metano y promover la producción de AGV (Liu et al., 2018).

Por otra parte, como se mencionó línea arriba, la **fermentación oscura** es otra tecnología posible para la formación de AGV; la cual consiste en una forma interrumpida y modificada de la digestión anaeróbica, en la que se elimina la etapa metanogénica (Figura 2). Esencialmente la FO utiliza reacciones

hidrolíticas y una posterior fermentación de las moléculas hidrolizadas por medio de la acidificación, descomponiendo las macromoléculas iniciales de polisacáridos complejos, proteínas y similares, y propiciando finalmente la generación de ácidos grasos volátiles. Los procesos anaerobios de hidrólisis y acidogénesis pueden realizarse simultáneamente en el mismo reactor (Zhou et al., 2018).

Figura 2. Proceso en cascada de la digestión anaeróbica y la fermentación oscura

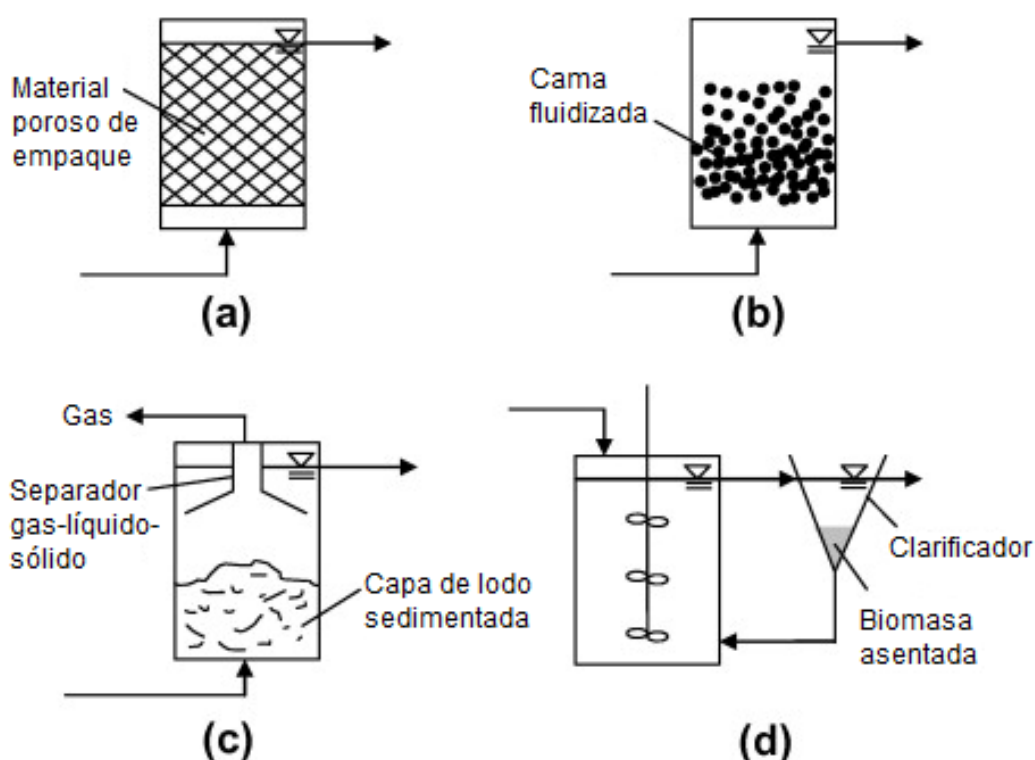


(Adaptado de Silvestre, 2014)

Existen dos tendencias tecnológicas comúnmente utilizadas para el diseño de equipos digestores en operación anaeróbica; las cuales son: (1) el crecimiento adherido y (2) el crecimiento suspendido (Eddy, 1991). Estas tecnologías han derivado en el diseño y desarrollo de diferentes tipos de reactores anaeróbicos.

Un ejemplo de estos reactores, es el **reactor de lecho empacado** (Figura 3a), el cual opera basado en la tecnología de crecimiento adherido. En este reactor, la biomasa crece y se adhiere en la superficie y porosidad del material de empaque, el cual puede ser cubos de cerámica a base de alúmina y la adición de carbón activado granular. El objetivo del material de empaque, es retener la biomasa dentro del reactor, evitando que esta salga del mismo por influencia del flujo de agua de salida. El reactor de lecho empacado, tiene la desventaja que puede obstruirse con los desechos alimentados que contengan altas concentraciones de sólidos en suspensión (Beccari et al., 2009; Bertin et al., 2004).

Figura 3. Tipos de Reactores utilizados para la producción de AGV



(Adaptado de Lee et al., 2014)

Derivado de las obstrucciones arriba mencionadas, se ha diseñado y desarrollado una tecnología alternativa, que es el **reactor de lecho fluidizado** (Figura 3b). En este tipo de reactor, que también opera por crecimiento adherido, la biomasa microbiana se adhiere y reproduce en medio sólido pequeño, como puede ser la arena, y permanece en suspensión dado el movimiento ascendente del fluido (Grandy et al., 2011).

En contraposición a la tecnología de crecimiento adherido; la tecnología de crecimiento suspendido permite que la biomasa microbiana se reproduzca de forma libre y en suspensión con el fluido, sin necesidad de adherirse a una superficie en específico. Dos ejemplos de reactores operados en base a la tecnología de crecimiento suspendido, son el reactor anaeróbico de flujo ascendente (Figura 3c); y el reactor de tanque agitado continuo (Figura 3d) (Eddy, 1991).

La tecnología operativa del **reactor anaeróbico de flujo ascendente (RAFA)**, se basa en la generación de gránulos, que son básicamente una masa densa de microorganismos, con la característica de sedimentarse fácilmente. Estos gránulos se retienen en una capa de lodo en el fondo del reactor, que se va formando por una sedimentación libre de los mismos. Además, es común que en este tipo de tecnología, se incorpore un separador de gas-líquido-sólido en el reactor, de manera que los gránulos menos densos que logran ascender a la parte superior del reactor, retornen a la capa de lodo sedimentada en los fondos (Grandy et al., 2011). El inconveniente de la tecnología RAFA, es que requiere un período de arranque y estabilización más prolongado, cuando los microorganismos introducidos como inoculación inicial aún no están granulados (Poh y Chong, 2009). Adicionalmente, si las aguas residuales a tratar contienen una alta concentración de sólidos suspendidos, los reactores RAFA se pueden diseñar para que parte del gas producido se recircule al lecho de lodos sedimentado, de manera que se logre una expansión de los lodos sedimentados y una mejor mezcla sólido-líquido. A esta variación se les conoce como reactores anaerobios de lecho granular expandido (*EGSB* por sus siglas en inglés) (De Lemos, 2007).

Otro tipo de tecnología basada en el crecimiento suspendido, es el **reactor de tanque agitado continuo (RTAC)**, el cual opera con una mezcla completa de residuos alimentados y biomasa microbiana. La mezcla completa y adecuada de estos elementos, se logra fácilmente seleccionando una forma idónea del reactor y utilizando impulsores y deflectores adecuados. Cuando se diseña y opera correctamente, un RTAC es ideal para propiciar la mezcla perfecta entre los desechos, microorganismos y los sólidos suspendidos en el líquido. Una condición importante en la operación de esta tecnología, es el aplicar una velocidad adecuada de agitación, que no sea demasiado alta, de modo que se evite que los microorganismos suspendidos resulten dañados por el esfuerzo cortante de los impulsores. Además, en este tipo de tecnología, se utiliza un clarificador de sedimentación por gravedad, para separar y reciclar la biomasa del efluente del RTAC (Lee et al., 2014).

Es importante mencionar, que los cuatro tipos de tecnología de reactores descritos, suelen operarse de forma continua; y por lo tanto, es probable que no sean adecuados para aplicaciones de procesos que requieran tiempos de retención prolongados. Para procesos que requieren un proceso más lento, algunos de estos reactores se pueden operar como reactores discontinuos o semicontinuos. Para ello, podría considerarse que, en lugar de alimentar (o retirar) el contenido de un RTAC de forma continua, se podría hacer de forma intermitente, y el reactor se convertiría a una tecnología de alimentación por lotes (Lee et al., 2014).

6.1. Efectos de las Condiciones de Operación para la Producción de AGV

A partir de la información descrita en la sección anterior, puede notarse como existen diferentes opciones tecnológicas de reactores para la producción de AGV.

Ahora bien, tal y como indica Atasoy et al. (2018), actualmente la tecnología de producción de AGV basada en procesos biológicos, no puede competir económicamente con la producción derivada del petróleo. Sin embargo, esto es algo normal para toda tecnología que comienza y quiere introducirse como alternativa a las opciones actuales y ya consolidadas en el mercado.

Un ejemplo de lo anterior, y que podemos analizar en la actualidad, es la tecnología de autos híbridos y eléctricos, los cuales, en sus inicios, difícilmente podían competir en eficiencia, potencia y precio con los autos impulsados con combustibles derivados del petróleo. Sin embargo, la contaminación al medio ambiente y el efecto negativo en el cambio climático del uso de estos autos, ha hecho obligatorio que hoy en día los fabricantes de vehículos deban empezar a migrar su producción hacia autos con tecnologías más amigables con el medio ambiente.

La misma situación del cambio de tecnología de los autos, puede y deberá ocurrirle a la producción de AGV. Ahora bien, según nos indica Atasoy et al. (2018), los métodos biológicos de producción de AGV tienen actualmente bajos rendimientos y eficiencia. Por ello, en la búsqueda de alternativas, el

mayor reto que se presenta en la producción de AGV a partir de desechos, es la búsqueda de las mejores condiciones de operación, que permitan obtener el mayor rendimiento y transformación posible de la carga orgánica de los residuos, en ácidos grasos volátiles. Así mismo, otro de los retos relevantes, y quizá aún más importante, es la búsqueda de tecnologías de separación y obtención de la AGV después de su producción a partir de desechos (Atasoy et al., 2018). Por ello, en la sección 7 de este TFM, se tocará ampliamente el tema de separación de AGV.

Centrándonos en las condiciones y parámetros de operación de la producción de AGV a partir de desechos orgánicos, se puede mencionar que existen varias investigaciones recientes sobre los efectos de variables como la temperatura, el pH, el tiempo de retención, tipo de sustrato y la tecnología de reactor en su producción (Khan et al., 2016). Por ello, a continuación, se expone los hallazgos más relevantes encontrados en torno a estas variables.

6.1.1. Temperatura

En todos los procesos biológicos llevados a cabo por microorganismos, la temperatura es una variable muy relevante. En la producción de AGV, esta no es la excepción. La temperatura promueve la el crecimiento de microorganismos, la actividad enzimática y el grado de hidrólisis que se lleva en la digestión anaeróbica (Zhou et al., 2018). Según Hao y Wang (2015) y también Zhang et al. (2009), condiciones termofílicas durante la acidogénesis promovieron diez veces más la producción de AGV que condiciones mesofílicas, manteniendo el mismo valor de pH para ambas.

El cambio en la temperatura, no solo afecta la cantidad de AGV generados, sino también cambia la proporción de cada tipo de ácido graso producido. Según Jiang et al. (2013), una temperatura de 55 °C generó mayor producción de ácido butírico, mientras que a temperaturas de 35°C se propició la producción mayoritaria de ácido acético y propiónico.

6.1.2. pH

El pH es otra variable fundamental en la producción de AVG. Al igual que la temperatura, los cambios en el pH afectan directamente la concentración y la proporción del tipo de AGV que se generan. Esto debido a que el pH es una variable crítica que controla la hidrólisis y la acidogénesis de la digestión anaerobia (Begum et al., 2018; Zhao et al., 2018).

En la etapa acidogénica, Zhao et al. (2018) determinó que un pH básico durante este proceso, promueve una mayor generación de AGV. En base a su investigación, encontraron que un cambio de pH de 9 a 11, optimiza la actividad de las bacterias acidogénicas. Además, indican que a un pH de 11 se inhibe la actividad de metanógenos, promoviendo que el proceso de digestión anaerobia se interrumpa, y se concentre mayor cantidad de AGV.

Sin embargo, debe considerarse que para efectos prácticos, la producción biológica a escala industrial de AGV deberá realizarse mediante un reactor anaerobio que idealmente permita llevar la hidrólisis y acidogénesis en un mismo reactor. De esta cuenta, en base a lo expuesto por Zhang et al. (2005), quien estudió la generación de AGV en un reactor operado de forma continua a diferentes valores de pH (5, 7, 9 y 11), se puede confirmar que el pH óptimo para obtener una alta producción de AGV a partir de materia orgánica, es un pH cercano a la neutralidad y ligeramente ácido, donde el proceso fermentativo (acidogénesis) es favorecido.

6.1.3. Tiempo de retención en reactor

Independientemente del tipo de tecnología del reactor utilizado para la producción de AGV a partir de desechos, el tiempo de retención óptimo dependerá del tipo de desecho (sustrato) del cual se quieran obtener los AGV, puesto que la tasa de hidrólisis es una función directa de la composición del sustrato (Atasoy et al., 2018).

Ahora bien, si se comparan tiempos de retención para un mismo sustrato, podemos considerar el estudio de Jankowska et al. (2015), quien utilizó lodos (primarios y activados) de plantas de tratamiento de aguas residuales. En su estudio, encontraron que un tiempo de retención de 15 días (entre 5, 10 y 15 que fueron evaluados), fue el que generó una mayor concentración de AGV.

También es importante resaltar, que el tiempo de retención afecta no solo la cantidad de AGV generados, sino también la composición de los mismos (Atasoy et al., 2018).

6.1.4. Tipo de sustrato

La cantidad de AGV producidos a partir de materia orgánica de desecho, depende intrínsecamente del tipo de sustrato (desecho) que se alimente para llevar a cabo la digestión anaerobia. Esta condición, está directamente relacionada al grado de acidificación (Begum et al., 2018).

Adicionalmente, y al igual que las variables anteriores, el tipo de desecho de alimentación (sustrato) que se utilice, no solo afectará la cantidad de ácidos grasos volátiles, sino también la composición y proporción de cada uno de ellos (Atasoy et al., 2018).

6.2. Producción de AGV a partir de las Aguas Residuales provenientes de la Industria Cervecera.

Como se ha indicado con anterioridad en este trabajo, la industria cervecera tiene una huella hídrica muy considerable, pues descarga volúmenes significativos de aguas residuales.

Por ello, es relevante para esta industria el buscar la aplicación de tecnología que permita el aprovechamiento de ese importante volumen de aguas residuales, para reducir los costos de tratamiento de efluentes y la generación de nuevos ingresos por la comercialización de los subproductos generados a

partir de sus corrientes de desechos. Además del beneficio medioambiental que generará, al acercarse a una economía circular.

En ese sentido, es uno de los objetivos de este trabajo, contribuir a identificar las opciones tecnológicas para la generación de ácidos grasos volátiles, a partir de la depuración de aguas residuales de la industria cervecera. Para ello, en base a la información y bibliografía encontrada y anteriormente descrita en este trabajo, se identificaron cuatro elementos tecnológicos de relevancia, que son: (1) el método de producción biológico de AGV, (2) las condiciones de operación más idóneas, (3) reactor para la producción de AGV y (4) los pretratamientos y tratamientos primarios.

6.2.1. El método de producción biológico.

Como puede notarse en la Tabla 2, las aguas residuales típicas de una cervecería tienen una carga elevada de materia orgánica contaminante; con una demanda bioquímica de oxígeno (DBO) de alrededor de 2.500 mg/l, una demanda química de oxígeno que ronda los 3.500 mg/l y sólidos suspendidos totales (SST) de aproximadamente 1.000 mg/l. En base a estas concentraciones, es claro que existe un gran potencial para la producción de AGV a partir del uso de estas aguas residuales como sustrato.

Siguiendo la relación de DQO/DBO descritas por Von (2014), puede verificarse que las aguas residuales cerveceras son altamente biodegradables, y por tanto, aptas para la transformación biológica de su carga orgánica. Basándose en la bibliografía encontrada y descrita anteriormente, la producción de AGV puede llevarse a cabo mediante una digestión anaeróbica controlada para reducir el tiempo del proceso, o modificar las variables de operación para evitar llegar a la metanogénesis; o bien, realizar una fermentación oscura.

A partir de la revisión de la bibliografía encontrada, puede deducirse que **ambos métodos son factibles de utilizarse para la producción de AGV a partir de las aguas residuales de la industria de cerveza.** Ahora

bien, si se selecciona a la fermentación oscura, operacionalmente se requerirá de una separación del proceso en dos reactores diferentes, uno para la ejecución de la hidrólisis y acidogénesis; y otro para la ejecución de la acetogénesis (Zhou et al., 2018).

6.2.2. Condiciones de operación más idóneas.

Empezando por la temperatura, como se describió en la sección 6.1.1. de este trabajo, temperaturas termófilas (alrededor de 55 °C) promueven la generación de AGV. Ahora bien, en base a la caracterización típica de las aguas residuales presentadas en la Tabla 2, la temperatura del efluente que ingresará al proceso productivo de AGV es de 35°C, lo que implicaría el calentamiento del efluente previo al ingreso del reactor, y por tanto, un gasto energético y aumento del costo operativo del proceso.

Sin embargo, como lo indican Jiang et al. (2013) y Gruhn et al. (2016): “a pesar de que las condiciones termófilas propician una mayor producción de AGV versus las mesófilas; en general el rendimiento total obtenido de AGV es muy similar en ambas condiciones”. De esta cuenta, buscando optimizar la economía operativa del proceso productivo de AGV a partir de los efluentes cerveceros, **la mejor opción será una temperatura de operación mesófila**; y en base a la temperatura de entrada del efluente cervecero típico, no habría necesidad de calentamiento de las aguas al ingreso al reactor.

En relación con el pH de operación, Garcia-Aguirre et al. (2017) expone que, entre la temperatura y el pH, esta última variable es el parámetro de control que más puede influenciar una alta producción de AGV. De esta cuenta, se refuerza la propuesta de operar el reactor adecuado a una temperatura mesófila y seleccionar un adecuado valor de pH de ingreso.

Acorde a lo ya expuesto en la sección 6.1.2 de este TFM, **el valor de pH que se propone para el efluente a la entrada del reactor, será de 6**, puesto que la bibliografía encontrada y expuesta anteriormente, nos indica que este valor maximizaría la producción de AGV, y su generación a partir de aguas residuales de la industria cervecera deberían no ser la excepción.

Como se expone en la Tabla 2, el pH típico de los efluentes cerveceros es de alrededor de 8,2. De esta cuenta, será necesario disminuir el pH del efluente previo al ingreso al reactor. Operacionalmente, esto puede conseguirse con una inyección de ácido fosfórico en la línea de ingreso al reactor. La propuesta de utilizar ácido fosfórico, responde a que las aguas residuales de la industria cervecera, muestran tener una baja concentración de fósforo (Tabla 2), de alrededor de 15 mg/l, sin embargo, este es un nutriente requerido y necesario para el crecimiento y la actividad microbiana fermentativa (Wang et al., 2014). Con la adición y disociación de este ácido en el líquido, se cubriría dos necesidades requeridas para la producción de AGV: el pH adecuado y suficientes nutrientes.

En cuanto al tiempo de retención, como se indicó en la sección 6.1.3. de este trabajo, está en función del tipo de sustrato. De esta cuenta, esta variable deberá ser determinada por pruebas experimentales, dado que bibliográficamente, no se encontró algo relacionadas específicamente a la producción de AGV a partir de aguas residuales de la industria cervecera que puedan brindar parámetros de entrada inicial. Lo relevante en las pruebas de laboratorio preliminares, será determinar el cambio en la acidificación y el tiempo requerido para que ocurran las primeras dos etapas de la digestión anaerobia y se logre un rendimiento máximo de AGV producidos.

6.2.3. Reactor para la producción de AGV

Comúnmente, una cervecería con alta demanda opera bajo un proceso de producción continuo, o bien, semi-continuo (Hornsey, 2002). En efecto, tres de las cervecerías que compartieron la caracterización de sus aguas residuales para este TFM, tienen un proceso de producción continuo; y solo una de ellas, opera de forma semi-continua, realizando paros los fines de semana.

A pesar que las etapas de elaboración de mosto y fermentación en el proceso de fabricación de cerveza son básicamente una operación por lotes; generalmente la filtración y envasado de cerveza no lo son, pues tienden a operarse de forma continua. Debido a esto, la generación de aguas residuales de una cervecería es normalmente constante y continua.

En base a lo establecido anteriormente, y el análisis de la información bibliográfica encontrada, se considera que **el tipo de tecnología a seleccionar para la digestión anaerobia y producción de AGV a partir de las aguas residuales cerveceras, será un reactor anaerobio de lecho granular expandido (EGSB).**

La selección de este tipo de reactor, se basa principalmente en la alta concentración de sólidos suspendidos y el alto DQO que muestran las aguas típicas cerveceras (Tabla 2); y además, es requerida la selección de tecnología que pueda operar continuamente y provea una elevada tasa de degradación de la materia orgánica. Según De Lemos (2007), los reactores EGSB, son muy eficientes en la degradación de la materia orgánica dado que consiguen una alta concentración de biomasa, y pueden procesar aguas residuales con sólidos suspendidos elevados.

Ahora bien, existen consideraciones importantes que debemos realizar debido a que el objetivo es la producción de AGV, y por lo tanto, se debe evitar la generación de biogás de la etapa metanogénica. Esto supone muy escasa disponibilidad de gas para la recirculación y expansión (fluidización) del lecho de lodos.

Lo anterior puede resolverse derivando una fracción del fluido resultante del EGSB principal, rico en AGV y con baja concentración de sólidos suspendidos, y llevarlo a un reactor RAFA más pequeño. Este último, deberá ser operado bajo condiciones que favorezcan la etapa acetogénica y la suficiente producción de gases (H_2 y CO_2); mismo que será enviado al reactor principal (EGSB) para realizar la expansión (fluidización) del lecho de lodos.

Habiendo definido la tecnología principal para la producción de AGV a partir de las aguas residuales cerveceras, es importante también, establecer la tecnología de pretratamiento y tratamientos primarios que deberán aplicarse al efluente previo a su ingreso al reactor EGSB.

6.2.4. Pretratamientos y tratamientos primarios

La mayoría de cervecerías envasan cerveza en botellas de vidrio retornable con etiquetas de papel, así que es normal, que en las aguas residuales se suelen encontrar pedazos de vidrio de botellas quebradas durante el proceso, así como pedazos de papel y suciedad sólida proveniente de las botellas retornadas a la fábrica.

Por lo anterior, y como parte del pretratamiento, es requerido equipos para el **desbaste, con rejillas de gruesos y finos**; con ello se separa materiales como basura, trazas de metal, papel y vidrios. Estos sólidos pueden dañar bombas y equipos mecánicos e interferir con el flujo en tuberías y canales.

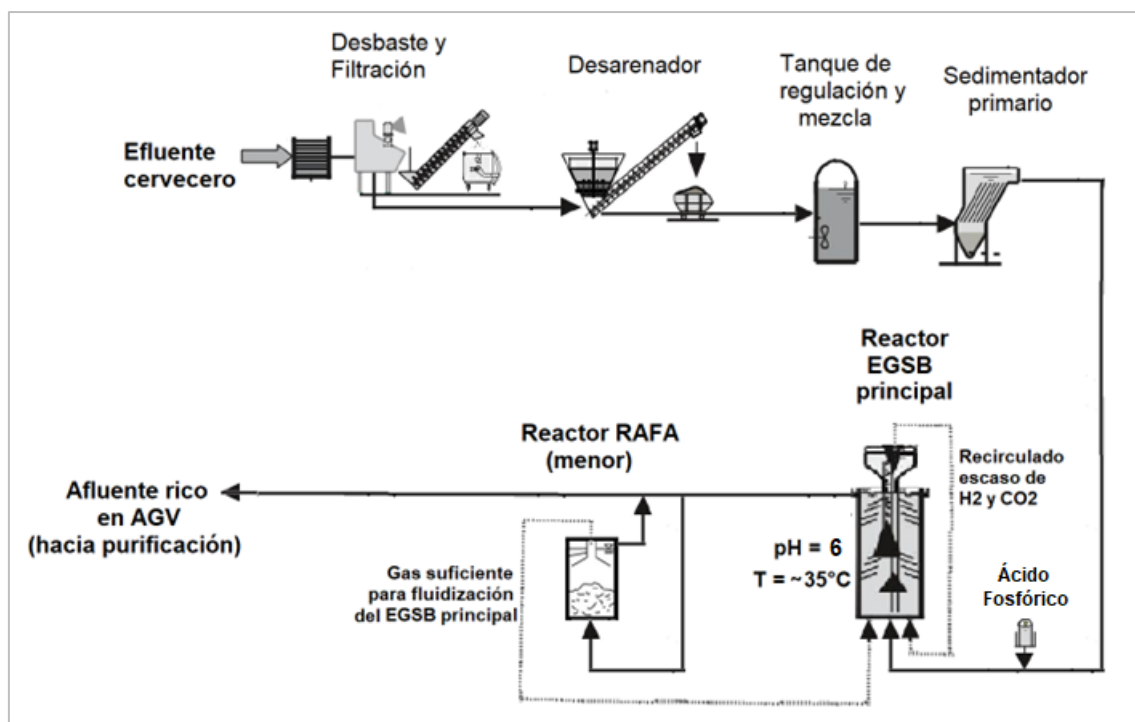
Dado el proceso de filtración de cerveza utiliza tierras filtrantes (diatomeas/kieselgur) como medio de retención, y una parte considerable de ellas se arrastra en las aguas residuales, es requerido la instalación de un **desarenador**. El propósito de este, es eliminar los materiales que pueden formar depósitos pesados en las tuberías y proteger las bombas y otros equipos mecánicos de la abrasión.

Como parte de los tratamientos primarios, se considera necesario el instalar un **tanque de regulación y mezcla**. El objetivo del mismo, es homogeneizar la fluctuación normal de las aguas residuales producidas por las cervecerías. Además, puede amortiguar picos de carga y almacenar aguas residuales de forma temporal en caso de fallas operativas en el reactor EGSB propuesto.

Adicionalmente, dada la alta concentración de sólidos en suspensión de los efluentes cerveceros, es conveniente la instalación de un **sedimentador primario**, que permita la reducción de la concentración de dichos sólidos y proteja al reactor EGSB de una saturación de los mismos.

En la Figura 4, se recogen todas las ideas expuestas en esta sección, y se unifica la tecnología propuesta para la producción de AGV a partir de aguas residuales de la industria de cerveza.

Figura 4. Diagrama de Producción de AGV a partir de aguas residuales de la industria de cerveza



7. TECNOLOGÍAS PARA LA SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DE AGV

La separación y purificación de ácidos grasos volátiles producidos por procesos biológicos a partir de materia orgánica de desecho, representan el reto más relevante de todo su proceso productivo (Zacharof y Lovitt, 2014).

Durante la digestión anaerobia de la materia orgánica para la producción de AGV, se genera una mezcla de diferentes tipos de ácidos grasos de cadena corta, como el ácido acético, propiónico, butírico, etc. (Atasoy et al., 2018). Esta

mezcla de AGV considerada como un todo, posee un menor valor como producto, que cada uno de los AGV que podrían extraerse de forma individual en su estado puro (Aghapour et al., 2020).

Para llegar a obtener AGV separados en sus estados puros, e incluso para obtener una mezcla de ellos, como un producto comercializable bajo un proceso productivo con un costo-beneficio favorable, se requieren varias etapas de separación y purificación (Galanakis, 2012).

Actualmente, existen diferentes tecnologías disponibles que podrían utilizarse para la separación y purificación de los AGV generados mediante la digestión de materia orgánica. Sin embargo, la selección de la tecnología más adecuada, conlleva la consideración de diferentes variables, tales como la concentración de los AGV, la naturaleza y propiedades resultantes de la solución fermentada obtenida posterior a la acidogénesis, así como su composición, especialmente de la presencia de diferentes iones de sodio, cloro, potasio, fósforo, etc. (Aghapour et al., 2020).

Siguiendo lo expuesto por Aghapour et al. (2020), en esta sección se clasificarán y expondrán las tecnologías de separación y purificación en dos grandes grupos: (1) tecnologías no basadas en separación por membranas y (2) tecnologías de separación por membranas.

7.1. Tecnologías de separación y purificación de AGV no basadas en membranas

Las tecnologías no basadas en membranas, son aquellas que tradicionalmente se han utilizado para ejecutar transferencias de masa entre dos medios diferentes; en donde no se requiere de una membrana a través de la cual se transfieran las sustancias. Algunas de estas, que se pueden utilizar para la separación y purificación de AGV pueden ser: destilación, extracción líquido-líquido, adsorción, precipitación, electrodiálisis, etc. (Aghapour et al., 2020). En la Tabla 4, se presenta un resumen de estas tecnologías, mostrando sus ventajas y desventajas.

Tabla 4. Tecnologías de separación y purificación de AGV tradicionales
(no basadas en membranas)

TECNOLOGÍA	PROCESO	VENTAJAS	DESVENTAJAS	REFERENCIAS
Destilación	Los AGV generalmente se neutralizan usando amoníaco. El carboxilato de amonio obtenido se mezcla con alcohol para producir ésteres que luego se pueden separar fácilmente por destilación.	-Fácil de instalar - Productos de alta pureza - Posibilidad de uso directo de los productos como fertilizante	- Consumo energético elevado - Elevado costo de capital del proceso.	Errico y Rong (2012) González et al. (2017)
Adsorción (física y/o química)	Se utilizan materiales adsorbentes y/o de intercambio iónico para capturar iones carboxilato o la forma protonada de los AGV.	- Fácil instalación y operación. - Relativa alta selectividad.	- Costo de inversión elevada. - Consumo energético elevado. - Capacidades de adsorción bajas.	Rebecchi et al. (2016) López-Garzón y Straathof (2014)
Extracción con solvente	Se utilizan disolventes orgánicos, con o sin aditivos extractantes, para extraer ácidos carboxílicos de la solución acuosa.	- Altos rendimientos - Bajo costo de inversión - Alta selectividad	- Se requiere acidificación previa - Etapas adicionales para regenerar el disolvente.	Ijmker et al. (2014) Rasrendra et al. (2011)
Precipitación	Se neutralizan los ácidos orgánicos utilizando sales a base de calcio. Luego se evaporación para concentrar las soluciones de carboxilato de calcio resultantes. Posteriormente es necesario llevar a cabo una cristalización o una separación adicional.	- Fácil instalación. - Altos rendimientos -Alta pureza de productos -Bajo costo de capital	- Se generan desechos sólidos indeseados -Consumo energético elevado.	Tao et al. (2016) Min et al. (2011)
Electrodialísis	Especies disociadas de AGV con carga negativa se mueven a través de una membrana de intercambio de aniones hacia el ánodo en el electrodiálizador gracias al campo eléctrico.	- Altos rendimientos -No requiere acidificación.	- Posterior purificación requerida - Consumo energético elevado. - Saturación y taponamiento de la membrana elevada. - Difícil de ejecutar a grandes volúmenes.	Tao et al. (2016)

(Adaptado de Aghapour et al., 2020).

7.2. Tecnologías de separación y purificación de AGV basadas en membranas

La separación y purificación de AGV puede llevarse a cabo a través de tecnologías que involucren el uso obligatorio de una membrana como medio de separación, a través de la cual, ocurre un intercambio de masa entre un medio y otro (Palacio et al., 2014).

La separación y purificación de biomoléculas y sustancias, generalmente es muy eficiente, acortando el número de etapas del proceso de recuperación de sustancias específicas y el tiempo de retención en el proceso, lo cual contribuye a tener un proceso separativo más económico (Abels et al., 2013).

Acorde a lo expuesto por Aghapour et al. (2020), las tecnologías de separación por membranas pueden ser clasificadas en dos grandes grupos, dependiendo si el proceso es impulsado por presión, o no.

Para la separación de AGV, las tecnologías de separación por membranas impulsadas por un gradiente de presión, pueden resultar ser un efectivas en cuanto al costo-beneficio otorgado, además, pueden proveer fraccionamiento de los AGV (Bellona et al., 2004). Algunas de estas tecnologías pueden ser: microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y osmosis inversa.

Las tecnologías de separación por membranas que no son impulsadas por un gradiente de presión, funcionan por la acción de una fuerza impulsora diferente, cada una emplea un gradiente en particular, que puede ser desde un diferencial de concentración, hasta la aplicación de potencial de voltaje. Estas tecnologías, también pueden resultar ser efectivas para la separación de AGV, las cuales en general, tienen un consumo energético menor que las impulsadas por la presión. Algunas de estas tecnologías pueden ser: ósmosis directa, destilación por membrana, electrodiálisis, pervaporación y contactor de membrana (He et al., 2012).

En la Tabla 5 mostrada a continuación, se muestra un resumen de las tecnologías basadas en membranas que podrían utilizarse para la separación de AGV.

Tabla 5. Tecnologías de separación y purificación de AGV basadas en membranas

TECNOLOGÍA	PROCESO	FUERZA IMPULSORA	VENTAJAS	DESVENTAJAS	REFERENCIAS
Microfiltración	La solución fermentada proveniente del reactor, se hace pasar por una membrana micrométrica (de 0.1 a 1 micra). Estas membranas son capaces de retener los AGV, sólidos en suspensión y pequeños coloides.	Gradiente de presión forzado (baja < 25psi)	- Obtención de altos rendimientos de AGV. - Producto con moderada concentración de sólidos suspendidos.	- Taponamiento de la membrana por impurezas.	Ardi et al. (2015)
Ultrafiltración	La solución fermentada se hace pasar por una membrana ultrafiltrante (de 0.01 a 0.1 micra). Estas membranas son capaces de retener los AGV, mayor cantidad de sólidos en suspensión y muy pequeños coloides.	Gradiente de presión forzado (moderada < 35psi)	- Obtención de altos rendimientos de AGV. - Producto con baja concentración de sólidos suspendidos.	- Taponamiento de la membrana por impurezas. - Se requiere pretratamientos. - Consumo energético más elevado vrs microfiltración.	Mehrpour y Rahimpour (2015)
Nanofiltración	La solución fermentada rica en AGV se hace pasar por una membrana de nanofiltración (de 0.001 a 0.01 micra). Estas membranas son capaces de retener gran volumen de minerales en la solución, así como sales.	Gradiente de presión forzado (alta < 35psi)	- Obtención de altos rendimientos de AGV. - Producto con excasa concentración de sólidos suspendidos.	- Taponamiento de la membrana por impurezas. - Se requiere pretratamientos. - Consumo energético más elevado vrs ultrafiltración.	Weng et al. (2010)
Ósmosis inversa	La solución fermentada rica en AGV se hace pasar por una membrana de ósmosis inversa (de 0.0001 a 0.001 micra). Estas membranas son capaces de retener casi la totalidad de iones e impurezas, dejando pasar moléculas del tamaño del agua o menores.	Gradiente de presión forzado (muy alta < 45psi)	- Obtención de altos rendimientos de AGV. - Producto AGV con bajo contenido de agua.	- Taponamiento de la membrana por impurezas. - Se requiere pretratamientos. - Consumo energético muy elevado	Zhou et al. (2013).
Ósmosis directa	Consiste en hacer pasar la solución rica en AGV a través de una membrana selectiva y aprovechar la presión osmótica natural para la separación de las macromoléculas. La capa activa de la membrana se puede orientar con respecto a la corriente de alimentación (ósmosis directa). Si la capa activa de la membrana mira hacia la solución de extracción, se realiza una ósmosis directa con retardamiento.	Presión osmótica natural	- Bajos índices de taponamiento vrs la tecnologías impulsadas por presión forzada. - Bajo consumo energético	- El aumento de concentración de AGV, provoca menor flujo de la solución, reduciendo la eficiencia del proceso. - Menores rendimientos de AGV respecto a tecnologías de presión forzada por membranas.	Roy et al. (2016)

Tabla 5. (Continuación)

TECNOLOGÍA	PROCESO	FUERZA IMPULSORA	VENTAJAS	DESVENTAJAS	REFERENCIAS
Destilación por membrana	Utiliza calor de a bajas temperaturas para concentrar/separar los AGV de la fase acuosa. La membrana hidrofóbica separa la solución evita el transporte de líquido mientras permite que los gases y el vapor con AGV se muevan a través de los poros de la membrana. Los AGV se acumulan en el lado del destilado y las soluciones acuosas se mantienen separadas por la membrana.	Gradiente de temperatura	- Se puede obtener una corriente de AGV de alta pureza. - Podrían separarse los diferentes tipos de AGV, mediante destilación a diferentes temperaturas.	- El encusamiento de la membrana provoca la reducción de la eficiencia del proceso.	Gryta et al. (2013)
Electrodialísis	La solución rica en AGV es sometida a un diferencial de voltaje y se utiliza una membrana de intercambio de aniones-cationes. Los aniones de AGV se acumulan en el lado del ánodo de la membrana.	Gradiente eléctrico (voltaje)	- La separación se realiza a una velocidad relativamente rápida. - Este método podría tener bajos costos operativos.	- Costo elevado de las membranas selectivas aniones-cationes. - Posibles pretratamientos requeridos.	Tang et al. (2014)
Pervaporación	El gradiente de potencial químico a través de la membrana se crea aplicando vacío o purga de gas en el lado del permeado para mantener la presión de vapor del permeado más baja que la presión parcial de la solución rica en AGV. Estos últimos se van obteniendo por su diferencial de difusividad y puede obtenerse fraccionadamente.	Gradiente de difusividad y solubilidad.	- Potenciales bajos costos operativos. - Método amigable con el medio ambiente.	- El proceso de separación se lleva a relativas bajas velocidades para obtener altos rendimientos.	Vane (2005)
Contactador de membrana	Se utilizan membranas hidrofóbicas microporosas para separar dos fases acuosas e inhibir su mezcla. Los componentes volátiles, incluidos los AGV, se transfieren desde la alimentación al lado del permeado hasta que se restablece el equilibrio del potencial químico de los dos lados.	Diferencial de presiones parciales o gradiente de concentración.	- Potenciales bajos costos operativos. - Método amigable con el medio ambiente.	- Precipitados inorgánicos y sólidos suspendidos pueden provocar la baja de la eficiencia de separación.	Dilson et al. (2016) Asfand y Bourouis (2015)

En general, las tecnologías de separación por membranas que utilizan a la presión como fuerza impulsora, son tecnologías ya consolidadas en el mercado, y sobre todo muy utilizadas para el tratamiento y purificación de agua pura para consumo humano.

Por otro parte, el resto de las tecnologías basadas en membranas que no utilizan a la presión como gradiente impulsor, y que se muestran en la Tabla 5, aún se encuentran en la fase de desarrollo y escalamiento a una fase industrial. Adicionalmente, muchas de estas tecnologías, aún no han sido ampliamente estudiadas y experimentadas para la separación específica de AGV (Aghapour et al., 2020).

Acorde a lo indicado por Aghapour et al. (2020), la selección de la tecnología más adecuada para la separación de AGV, empieza tomando en consideración la composición y propiedades de la solución fermentada obtenida en el reactor anaerobio, tales como la concentración de los AGV, y especialmente de la presencia de diferentes iones y sólidos suspendidos.

En base a lo anterior, y con la información bibliográfica disponible y encontrada, **es esencialmente inexacto, el poder concluir sobre cual tecnología de separación y purificación, es la más adecuada para la obtención de AGV producidos a partir de las aguas residuales de la industria cervecera.** De hecho, a la fecha, algunas de estas tecnologías han sido investigadas y publicadas para su aplicación en separación de AGV en un único estudio, como lo es el caso de la destilación por membrana (Aghapour et al.,2020).

Sin embargo, de las tecnologías presentadas en la Tabla 5, la destilación por membrana y la pervaporación, muestran indicios de ser muy buenas candidatas para su aplicación en la separación y purificación de AGV. Su instalación y equipamiento, así como sus bases de funcionamiento, permitirían su adecuación y diseño para un proceso continuo y en línea directamente conectado a la salida del reactor anaeróbico posteriormente a su producción. El hecho de ser candidatas a su uso en línea, les confiere ventajas competitivas, como incrementar la eficiencia de separación, en comparación con aquellas tecnologías que deban realizarse por lotes, en la que primero se producen los AGV, y luego se separan y purifican (Atasoy et al., 2018)

8. ESTIMACIÓN TEÓRICA DEL RENDIMIENTO DE AGV PRODUCIDOS A PARTIR DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA CERVECERA.

A la fecha de finalización de este TFM, durante la búsqueda bibliográfica de información científica, realizada entre los años especificados en la sección de “Metodología” de este trabajo, no se encontró ninguna publicación cuyo tema fuera específicamente la obtención de ácidos grasos volátiles a partir de las aguas residuales de la industria cervecera.

De esta cuenta, no existe información experimental que permita presentar en este trabajo, referencias y valores investigados y/o estudiados por otros autores; de manera que en esta sección, se hará una estimación aproximada de la cantidad teórica que podría obtenerse de AGV a partir del efluente típico cervecero.

Para esta estimación, podría partirse de la estequiometría de las reacciones involucradas, que para la digestión anaeróbica y producción de AGV, se tendrían que considerar alrededor de 25 reacciones químicas complejas; y además, conocer la composición detallada de las aguas residuales en cuanto a su contenido de proteínas, aminoácidos, azúcares, ácidos grasos, etc. (Suárez-Chernov et al., 2019).

Dado que no se dispone de información detallada de la caracterización de macromoléculas de las aguas residuales cerveceras, se harán estimaciones del posible rendimiento que podría obtenerse, en base a aseveraciones teóricas encontradas en la bibliografía, que son: (1) porcentaje de acidificación y (2) alcalinidad de AGV.

Porcentaje de acidificación: Según Jin et al. (1999), “el grado de acidificación es un factor clave en el proceso de fermentación para la producción de AGV, definido como el porcentaje de DQO inicial, convertido a AGV”. Respecto a este grado de acidificación, De Lemos (2007) indica que al menos el 50% del DQO biodegradable, es convertido en ácido propiónico y ácido butírico, los cuales son posteriormente descompuestos en ácido acético e hidrógeno.

En la Tabla 2, podemos leer que el DQO típico de las aguas residuales de la industria cervecera es de alrededor de 3.500 mgDQO/l, y a partir de este valor,

puede estimarse que globalmente **podrían obtenerse una concentración de 1.750 mg AGV/l provenientes de las aguas residuales cerveceras**. Este valor, sería una mezcla entre los diferentes tipos de AGV que pueden obtenerse en la digestión anaeróbica.

Alcalinidad de AGV: Según lo indicado por De Lemos (2007), la relación entre la alcalinidad y los AGV en la digestión anaeróbica es:

$$BA = TA - 0.71 \cdot AGV_{HAc}$$

Donde:

BA = Alcalinidad de bicarbonatos (mgCaCO₃/l)

TA = Alcalinidad total (mgCaCO₃/l)

0.71 = factor de conversión de ácido acético en alcalinidad

AGV_{HAc} = concentración de AGV (como mg/l de ácido acético)

En el estudio de Méndez et al. (2022), se presenta una caracterización de las aguas residuales de la industria cervecera, mostrando un valor de 1.628 mgCaCO₃/l para la alcalinidad total. Además, consultando con una de las cervecerías que aportaron la caracterización de sus aguas para este TFM, (indicada como “Cervecería II” en la Tabla 2); indicaron que en las oportunidades que han medido la alcalinidad de bicarbonatos en sus aguas residuales, su valor medio ha estado alrededor de los 620 mgCaCO₃/l.

En base a la ecuación anterior, y los valores de referencia de alcalinidades de las aguas residuales cerveceras, se puede estimar que, del proceso de fermentación anaeróbica, **podrían obtenerse una concentración de alrededor de 1.420 mg AGV/l**. Este valor, se considera como que todos los AGV fuesen ácido acético.

Los valores anteriormente estimados, son valores de producción por el proceso de digestión anaerobia. Ahora bien, la posterior etapa, sería la separación y purificación de los AGV obtenidos, lo cual implicaría un rendimiento del proceso que habría que considerar en estas estimaciones. Según lo presentado por Atasoy et al. (2018), el porcentaje de recuperación de los AGV producidos, podría estar entre el 80 y 99%, dependiendo de la tecnología utilizada.

9. CONCLUSIONES

El objetivo general de este TFM, es la revisión bibliográfica de la tecnología existente para la generación y separación de ácidos grasos volátiles, que puedan producirse a partir de la depuración de agua residual proveniente de la industria cervecera. A lo largo de la extensión de este trabajo, se han descrito diferentes opciones tecnológicas investigadas acorde a la metodología expuesta, con las cuales efectivamente se podría producir, separar y purificar los AGV provenientes de la digestión anaerobia de las aguas residuales cerveceras.

Es importante destacar que, en los espacios y medios utilizados para la búsqueda de bibliografía, entre los años del 2000 a la fecha, no se encontró ninguna bibliografía que tratara específicamente sobre la producción de AGV a partir de las aguas residuales de la industria cervecera. Sin embargo, si se encontró bibliografía muy relacionada al tema, y muy reciente, entre las cuales una de las más destacadas es el artículo publicado por Méndez et al. (2022), que trata sobre su experimentación a escala de laboratorio para la producción de hidrógeno, a partir de las aguas residuales de la industria cervecera. Con este estudio, Méndez et al (2022) evidencia de forma experimental la posibilidad de obtener productos de valor a partir de la digestión anaerobia de las aguas residuales cerveceras.

Otro artículo muy reciente, y relacionada al tema de este TFM, es el publicado por Castilla-Archila et al. (2021), en el cual también se busca la obtención de AGV a partir de desechos de la industria cervecera, pero en su caso, lo hace a partir del desecho sólido conocido como bagazo (u afrecho). En su estudio, se propone la utilización de las dos primeras etapas de la digestión anaerobia (hidrólisis y acidogénesis), que también son las propuestas en este trabajo para la degradación de las aguas residuales cerveceras.

Como parte de los objetivos específicos de este TFM, se planteó el analizar las características fisicoquímicas típicas de las aguas residuales producidas por la industria cervecera. En ese sentido, se expuso cómo las aguas residuales de esta industria son aptas para su procesamiento mediante la digestión anaeróbica, pues tienen un alto grado de biodegradabilidad y una elevada

concentración de materia orgánica (DBO \approx 2.500 mg/l y DQO \approx 3.500 mg/l). En cuanto a la concentración de nutrientes como nitrógeno y fósforo en las aguas residuales cerveceras, estas son reducidas en dichos nutrientes, pues gran parte de su disponibilidad, es consumido por la levadura en el proceso fermentativo de la fabricación de cerveza.

Por otra parte, en cuanto a las opciones tecnológicas para la producción de ácidos grasos volátiles a partir de las aguas residuales de la industria cervecera; se propone que, en base a la revisión y análisis de la bibliografía encontrada, la producción de AGV se realice mediante las dos primeras etapas de la digestión anaerobia (hidrólisis y acidogénesis), utilizando un reactor anaeróbico de lecho granular expandido (EGSB), en combinación con un reactor tipo RAFA al cual se derivaría una fracción del fluido resultante del EGSB, para la producción de gas recirculante y propiciar la expansión del lecho de lodos (Figura 4). Además, se proponen condiciones de operación mesofílicas para la temperatura y un valor de 6 para el pH; mismas que en base a la bibliografía, resultan ser idóneas en este tipo de reactores para propiciar la producción de AGV.

Adicionalmente, se propone que, para el proceso productivo de AGV, se apliquen pretratamientos y tratamientos primarios al agua residual de la industria cervecera, previo a su ingreso al reactor anaeróbico propuesto. En cuanto a los pretratamientos, se estableció que sería adecuado realizar un desbaste con rejillas de gruesos y finos, seguido de un proceso de desarenado. Posteriormente, se recomienda realizar tratamientos primarios, como lo son la regulación y mezclado adecuado las aguas residuales, seguido de una sedimentación primaria y posterior acidificación con ácido fosfórico. Dicho ácido, además de disminuir el pH, contribuirá a incrementar la concentración de fósforo requerido en el proceso de digestión anaeróbica.

En cuanto a la revisión de la tecnología disponible para la separación y purificación de AGV, puede indicarse en base a la revisión bibliográfica, que mucha de esta tecnología aún está siendo investigada y probada para su uso en la separación de AGV. En base al análisis de dichas investigaciones, no se puede concluir sobre cual tecnología de separación y purificación es la más adecuada para la obtención de AGV producidos a partir de las aguas residuales

de la industria cervecera. Sin embargo, las tecnologías basadas en separaciones por membranas, cuya fuerza motriz no es la presión (como la destilación por membranas y la pervaporación), resultan ser las más prometedoras para su aplicación con AGV, pues tienen ventajas económicas y medioambientales más favorables que el resto de tecnologías expuestas en este TFM.

Por último, como un aporte adicional a la revisión bibliográfica de tecnología, se ha querido estimar el rendimiento teórico de ácidos grasos volátiles que podría obtenerse a partir de las aguas residuales típicas de cervecerías. En base a la bibliografía, se estima que teóricamente, podría obtenerse una producción de 1.750 mg de AGV por cada litro de agua residual (a partir de una carga típica de 3.500 mg/l de DQO en las aguas residuales cerveceras), si se considera a la acidificación como parámetro de estimación. O bien, alrededor de 1.420 mg/l de AGV si consideramos aguas residuales cerveceras con concentraciones cercanas a 1.600 y 620 mgCaCO₃/l de alcalinidad total y alcalinidad de bicarbonato, respectivamente.

10. RECOMENDACIONES

El análisis de la bibliografía encontrada muestra que es viable la producción de AGV a partir del agua residual de la industria cervecera. En base a esto, se deberían llevar a cabo estudios experimentales que prueben la producción de AGV a partir de dichas aguas, y se establezcan las mejores condiciones de operación, así como los ajustes requeridos en los tipos de reactores que se sometan a la experimentación.

Así mismo, sería conveniente la experimentación de tecnologías de separación y purificación de AGV, producidos a partir de las aguas residuales cerveceras. En base a la bibliografía expuesta en este TFM, sería conveniente poner a prueba la destilación por membrana y/o la pervaporación, pues resultan ser las más prometedoras en este campo.

11. BIBLIOGRAFÍA

- Abels, C.; Carstensen, F.; Wessling, M. (2013). Membrane processes in biorefinery applications. *Journal of Membrane Science* 444: 285 - 317.
- Aghapour Aktij, S.; Zirehpour, A.; Mollahosseini, A.; Taherzadeh, M. J.; Tiraferri, A.; Rahimpour, A. (2020). Feasibility of membrane processes for the recovery and purification of bio-based volatile fatty acids: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 81: 24-40.
- Ardi, M.; Aroua, M.; Hashim, N.A. (2015) Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42: 1164 -1173.
- Asfand, F. (2015) A review of membrane contactors applied in absorption refrigeration systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45: 173-191.
- Atasoy, M.; Owusu-Agyeman, I; Plaza, E.; Cetecioglu, Z. (2018). Bio-based volatile fatty acid production and recovery from waste streams: Current status and future challenges. *Bioresource Technology* 268: 773-786.
- Beccari, M.; Bertin, L.; Dionisi, D.; Fava, F.; Lampis, S.; Majone, M.; Valentino, F.; Vallini, G.; Villano, M. (2009). Exploiting olive oil mill effluents as a renewable resource for production of biodegradable polymers through a combined anaerobic–aerobic process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84: 901-908.
- Begum, S.; Anupoju, G.R.; Sridhar, S.; Bhargava, S.K.; Jegatheesan, V.; Eshtiaghi, N. (2018). Evaluation of single and two stage anaerobic digestion of landfill leachate: effect of pH and initial organic loading rate on volatile fatty acid (VFA) and biogas production. *Bioresource Technology* 251: 364-373.
- Bellona, C.; Drewes, J.E.; Xu, P.; Amy, G. (2004). Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review. *Water Research* 38: 2795-2809.
- Berhanu, M.; Jabasingh, S.A.; Kifile, Z. (2017). Expanding sustenance in Ethiopia based on renewable energy resources – A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 75: 1035-1045.

- Bertin, L.; Colao, M.C.; Ruzzi, M.; Fava, F. (2004). Performances and microbial features of a granular activated carbon packed-bed biofilm reactor capable of an efficient anaerobic digestion of olive mill wastewaters. *FEMS Microbiology. Ecology* 48: 413-423
- Bhatia, S.K.; Yang, Y.H. (2017). Microbial production of volatile fatty acids: current status and future perspectives. *Review in Environmental Science and Bio/Technology* 16: 327-345.
- Castilla-Archila, J; Papirio, S; Lens, P. N.L. (2021). Two step process for volatile fatty acid production from brewery spent grain: Hydrolysis and direct acidogenic fermentation using anaerobic granular sludge. *Process Biochemistry* 100: 272-283.
- Cheryan, M. (2009). Acetic Acid Production. *Encyclopedia of Microbiology*: 144-149
- De Lemos, C. A.. (2007). *Anaerobic Reactors*. IWA Publishing, Londres.
- Du, Z.; Li, H.; Gu, T. (2007). A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology Advances* 25: 464-482.
- Eddy, M. (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, disposal and reuse* (3ra. ed.). Mc-Graw-Hill, Singapore.
- Fan, M.; Phinney, D. M.; Heldman, S. R. (2018). The impact of clean-in-place parameters on rinse water effectiveness and efficiency. *Journal of Food Engineering* 222: 276-283.
- Fei, Q.; Chang, H.N.; Shang, L.; Kim, N.; Kang, J. (2011). The effect of volatile fatty acids as a sole carbon source on lipid accumulation by *Cryptococcus albidus* for biodiesel production. *Bioresource Technology* 102: 2695-2701.
- Fernández, R.; Dinsdale, R.M.; Guwy, A.J.; Premier, G.C. (2016). Critical analysis of methods for the measurement of volatile fatty acids. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 46: 209-234.
- Galanakis, C.M. (2012). Recovery of high added-value components from food wastes: Conventional, emerging technologies and commercialized applications. *Trends in Food Science and Technology* 26: 68.

- García-Aguirre, J.; Aymerich, E.; González-Mtnez de Goñi, J.; Esteban-Gutiérrez, M. (2017). Selective VFA production potential from organic waste streams: assessing temperature and pH influence. *Bioresource. Technology*: 244, 1081–1088.
- Grandy, C.P.L.; Daigger, G.T.; Love, N.G.; Filipe, C.D.M. (2011). *Biological Wastewater Treatment* (3era ed.). CRC Press, Boca Raton.
- Gruhn, M.; Frigon, J.C.; Guiot, S.R. (2016). Acidogenic fermentation of *Scenedesmus* sp.-AMDD: comparison of volatile fatty acids yields between mesophilic and thermophilic conditions. *Bioresource. Technology* 200: 624-630.
- Gryta, M.; Markowska-Szczupak, A.; Bastrzyk, J.; Tomczak, W. (2013). The study of membrane distillation used for separation of fermenting glycerol solutions. *Journal of Membrane Science* 43: 1-8.
- Hao, J.; Wang, H. (2015). Volatile fatty acids productions by mesophilic and thermophilic sludge fermentation: biological responses to fermentation temperature. *Bioresource Technology* 175: 367–373.
- He, Y.; Bagley, D.M.; Leung, K.T.; Liss, S.N.; Liao, B.-Q. (2012). Recent advances in membrane technologies for biorefining and bioenergy production. *Biotechnology Advances* 30: 817-858.
- Hornsey, I. S. (2002). *Elaboración de Cerveza: Microbiología, bioquímica y tecnología*. Acribia, Zaragoza.
- Huang, X.-F.; Liu, J.-N.; Lu, L.-J.; Peng, K.-M.; Yang, G.-X.; Liu, J. (2016). Culture strategies for lipid production using acetic acid as sole carbon source by *Rhodospiridium toruloides*. *Bioresource Technology* 206: 141-149.
- Huang, X.; Shen, Y.; Luo, H.; Liu, J.; Liu, J. (2018). Enhancement of extracellular lipid production by oleaginous yeast through preculture and sequencing batch culture strategy with acetic acid. *Bioresource Technol.* 247: 395-401.
- Huang, Y.L.; Wu, Z.; Zhang, L.; Cheung, C.M.; Yang, S.-T. (2002). Production of carboxylic acids from hydrolyzed corn meal by immobilized cell fermentation in a fibrous-bed reactor. *Bioresource. Technology* 82: 51-59.
- Huxley, S. (2006). *La Cerveza: Un manual para cervesiáfilos*. Trea, Asturias.
- Jackson, M. (2000). *Beer*. Dorling Kindersley, Londres.

- Jankowska, E.; Chwialkowska, J.; Stodolny, M.; Oleskowicz-Popiel, P. (2015). Effect of pH and retention time on volatile fatty acids production during mixed culture fermentation. *Bioresource Technology* 190: 274–280.
- Jermolovicius, L.A.; Cantagesso, L.C.; do Nascimento, R.B.; de Castro, E.R.; Pouzada, E.Vd.S.; Senise, J.T. (2017). Microwave fast-tracking biodiesel production. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 122: 380-388.
- Jiang, J.; Zhang, Y.; Li, K.; Wang, Q.; Gong, C.; Li, M. (2013). Volatile fatty acids production from food waste: Effects of pH, temperature, and organic loading rate. *Bioresource Technology* 143: 525–530.
- Jin, D.; Chen, J.; Lun, S. (1999). Production of poly(hydroxyalkanoate) by a composite anaerobic acidification–fermentation system. *Process Biochemistry* 34: 829–833.
- Khan, M.A.; Ngo, H.H.; Guo, W.S., Liu, Y.; Nghiem, L.D.; Hai, F.I.; Deng, L.J.; Wang, J.; Wu, Y. (2016). Optimization of process parameters for production of volatile fatty acid, biohydrogen and methane from anaerobic digestion. *Bioresource. Technology* 219: 738–748.
- Lee, W.S.; Chua, A.S.M.; Yeoh, H.K.; Ngoh, G.C. (2014). A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids. *Chemical. Engineering Journal* 235: 83–99.
- Liu, H.; Han, P.; Liu, H.; Zhou, G.; Fu, B.; Zheng, Z. (2018). Full-scale production of VFAs from sewage sludge by anaerobic alkaline fermentation to improve biological nutrients removal in domestic wastewater. *Bioresource. Technology* 260; 105–114.
- Mehrpour, A.; Rahimpour, A. (2015) Surface modification of novel polyether sulfone amide (PESA) ultrafiltration membranes by grafting hydrophilic monomers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 28: 359-368.
- Méndez, A. M.; Chaparro, T.; Rueda-Bayona, J. (2022). Biohidrógeno a partir de la fermentación oscura de las aguas residuales de la industria cervecera: evaluación preliminar. *Tecnología y Ciencias del agua* 3: 1-26.

- Moresi, M.; Parente, E. (2014). Fermentation (Industrial) | Production of some organic acids (citric, gluconic, lactic, and propionic). *Encyclopedia fo Food Microbiology* 1: 804-815.
- Morgan-Sagastume, F.; Pratt, S.; Karlsson, A.; Cirne, D.; Lant, P.; Werker, A. (2011). Production of volatile fatty acids by fermentation of waste activated sludge pre-treated in full-scale thermal hydrolysis plants. *Bioresourse Technology* 102: 3089-3097.
- O'Neil, M. (2001). *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals: Propionic Acid*. 13th Edition. Merck and Co., New Jersey.
- Palacio, L; Prádanos, P; Hernández, A. (2014.) Procesos de Separación: membranas en el día a día. *Revista de Ciencias* 4: 5-10.
- Poh, P.E.; M.F. Chong. (2009). Development of anaerobic digestion methods for palm oil mill effluent (POME) treatment. *Bioresourse Technology* 100: 1-9
- Pradhan, S.; Shen, J.; Emami, S.; Mohanty, P.; Naik, S.; Dalai, A.K.; Reaney, M.J. (2017). Synthesis of potassium glyceroxide catalyst for sustainable green fuel (biodiesel) production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 46: 266-272.
- Raposo, F.; Borja, R.; Cacho, J.; Mumme, J.; Orupöld, K.; Esteves, S.; Nogueroles-Arias, J.; Picard, S.; Nielfa, A.; Scherer, P. (2013). First international comparative study of volatile fatty acids in aqueous samples by chromatographic techniques: Evaluating sources of error. *Trends in Analytical Chemistry* 51: 127-143.
- Rigola Lapeña, M. (1989). Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales. Marcombo, Barcelona.
- Roy, D.; Rahni, M.; Pierre, P.; Yargeau, V. (2016). Forward osmosis for the concentration and reuse of process saline wastewater. *Chemical Engineering Journal* 287: 277-284.
- Saba, B.; Christy, A.D.; Yu, Z.; Co, A.C. (2017). Sustainable power generation from bacterio-algal microbial fuel cells (MFCs): An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 73: 75-84.

- Silvestre, G. (2014). *¿Por qué la fermentación oscura puede ser una alternativa sostenible para valorizar residuos?* <https://www.ainia.es/ainia-news/por-que-la-fermentacion-oscura-puede-ser-una-alternativa-sostenible-para-valorizar-residuos/#:~:text=¿Qué%20es%20la%20fermentación%20oscura,un%20consorcio%20de%20bacterias%20anaeróbias>. Accedido el 05 de julio de 2022.
- Singhania, R.R.; Patel, A.K.; Christophe, G.; Fontanille, P.; Larroche, C. (2013). Biological upgrading of volatile fatty acids, key intermediates for the valorization of biowaste through dark anaerobic fermentation. *Bioresource Technology* 145: 166-174.
- Suarez-Chernov, V.D.; López-Díaz, I.; Álvarez-González, M. (2019). Estimación de la producción de biogás a partir de un modelo de simulación de procesos. *Centro Azúcar* 46: s.p.
- Suresh, B. (2003). *Chemicals Economic Handbook: Acid Acetic*. SRI International, Colorado.
- Tang, J.; Jia, S.; Qu, S.; Xiao, Y.; Yuan, Y.; Ren, N.-Q. (2014). An integrated biological hydrogen production process based on ethanol-type fermentation and bipolar membrane electrodialysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 39: 13375-13380.
- Vane, L.M. (2005). A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80: 603-615.
- Von Sperling, M. (2014). *Principios del Tratamiento Biológico de Aguas Residuales*. UFMG, Gerais.
- Wang, K.; Yin, J.; Shen, D.; Li, N. (2014). Anaerobic digestion of food waste for volatile fatty acids (VFAs) production with different types of inoculum: effect of pH. *Bioresource Technology* 161: 395 - 401.
- Weng, Y.-H.; Wei, H.-J.; Tsai, T.-Y.; Lin, T.-H.; Wei, T.-Y.; Guo, G.-L.; Huang, C.-P. (2010) Separation of furans and carboxylic acids from sugars in dilute acid rice straw hydrolyzates by nanofiltration. *Bioresource Technology* 101: 4889-4894.
- Xu, Z.; Shi, Z.; Jiang, L. (2011). Acetic and propionic Acids. *Comprehensive Biotechnology* 3: 189-199.

- Zacharof, M.P.; Lovitt, R.W. (2014). Recovery of volatile fatty acids (VFA) from complex waste effluents using membranes. *Water Science and Technology* 69: 495-503.
- Zhang, B.; Zhang, L.L.; Zhang, S.C.; Shi, H.Z.; Cai, W.M. (2005). The influence of pH on hydrolysis and acidogenesis of kitchen wastes in two-phase anaerobic digestion. *Environmental. Technology* 26: 329–340.
- Zhang, P.; Chen, Y.; Zhou, Q. (2009). Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under mesophilic and thermophilic conditions: Effect of pH. *Water Reserch* 43: 3735–3742.
- Zhao, J.; Wang, D.; Liu, Y.; Ngo, H.H.; Guo, W.; Yang, Q.; Li, X. (2018). Novel stepwise pH control strategy to improve short chain fatty acid production from sludge anaerobic fermentation. *Bioresource Technology* 249: 431-438.
- Zhou, F.; Wang, C.; Wei, J.; (2013). Separation of acetic acid from monosaccharides by NF and RO membranes: Performance comparison *Journal of Membrane Science* 429: 243-251.
- Zhou, M.; Yan, B.; Wong, J.W.C.; Zhang, Y. (2018). Enhanced volatile fatty acids production from anaerobic fermentation of food waste: a mini-review focusing on acidogenic metabolic pathways. *Bioresourse. Technology* 248: 68–78.
- Zigová, J.; Šturdík, E. (2000). Advances in biotechnological production of butyric acid. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 24: 153-160.