

Caracterización de orujos y macroalga para su valorización energética mediante Co-digestión Anaeróbica

Characterization of pomace and macroalgae for energy recovery through Anaerobic Co-digestion

Presentación: 4 y 5 de octubre de 2022

Doctorando/a:

Mercedes Margarita Cesano Sosa

Centro de Investigaciones Toxicología Ambiental y Agrobiotecnología del Comahue (CITAAC), Neuquén, Argentina.
margarita.cesano@gmail.com

Director/a:

Marcela Noemí Gatti

Codirector/a:

Alberto Camacho

Resumen

En este estudio se realizó la caracterización fisicoquímica de orujo de manzana, pera, uva y bagazo de malta para evaluar la factibilidad de tratarlas por Digestión Anaeróbica. Los valores de pH ácidos (3,53 a 5,15) constituyen la principal limitación para su digestión como monosustratos, planteando la necesidad de incorporar en la mezcla de digestión estiércoles animales que aporten capacidad buffer. Los valores de conductividad eléctrica son adecuados (0,78 a 1,56 mS/cm) pero no los valores positivos de potencial redox. La concentración de sólidos volátiles (90-98 %BH) y de demanda química de oxígeno (221-513 mg O/g) indican un alto contenido de materia orgánica deseable en la digestión anaeróbica. El contenido de lignina indicaría que el sustrato más biodegradable sería el bagazo de malta-BM- (5,19%), seguido por el orujo de manzana -OM- (5,40%), orujo de pera-OP- (12,35%) y por último el orujo de uva -OU- (43,95%).

Palabras clave: Orujos, Bagazo, Macroalgas, Caracterización, Digestión Anaeróbica

Abstract

In this study, the physicochemical characterization of apple, pear, grape and malt bagasse pomace was carried out to evaluate the feasibility of treating them by Anaerobic Digestion. Acidic pH values (3.53 to 5.15) constitute the main limitation for their digestion as monosubstrates, raising the need to incorporate animal manures in the digestion mixture that provide buffer capacity. electrical conductivity values are adequate (0.78 to 1.56 mS/cm) but positive redox potential values are not. The concentration of volatile solids (90-98 %BH) and chemical oxygen demand (221-513 mg O/g) indicate a high content of organic matter, desirable

in anaerobic digestion. The lignin content would indicate that the most biodegradable substrate would be malt bagasse -BM- (5.19%), followed by apple pomace -OM- (5.40%), pear pomace -OP- (12, 35%) and finally grape pomace -OU- (43.95%).

Keywords: Pomace, Bagasse, Macroalgae, Characterization, Anaerobic Digestion

Introducción

En la región del Alto Valle de Río Negro y Neuquén, se cuenta con una gran proporción de biomasa originada por la industria de alimentos y bebidas, entre los que cabe mencionar: orujo de manzana y pera, provenientes de la industria de jugos y sidras, orujo de uva, proveniente de la industria vitivinícola, y bagazo de malta, proveniente de la industria cervecera.

En 2021 la estimación de producción de pera fue de 594 mil toneladas y la de manzana de 497 mil toneladas para la región norpatagónica. El 52% de la producción de pera se destinó a exportación, el 21% al mercado interno y el 28% a industria. En el caso de la manzana, el 52% fue al mercado interno, el 32% a industrialización y un 16% a exportación (Ministerio de Hacienda de la Nación 2022).

La fruta destinada a industria se emplea en la producción de jugos concentrados y otras bebidas. El residuo sólido generado luego de la molienda y extracción del jugo (prensado, procesos enzimáticos) se denomina orujo, y está constituido por pulpa de fruta, cáscaras, semillas y pedúnculo. El mismo está conformado fundamentalmente por agua (80%), glúcidos, fibras, vitaminas, sales minerales, proteínas, grasas, aromas y pigmentos (Aramberri 2018). Según Maldonado et al. 2019, el 60% de la pera destinada a industria se descarta como orujos o bagazos (Maldonado et al. 2019), lo cual permite estimar que en el año 2021 el descarte de orujo de manzana fue de 95.424 tn y el de orujo de pera de 99.792 tn.

Argentina es el quinto productor mundial de vino y el principal exportador de mosto a nivel mundial. Considerando que la superficie cultivada con vid a nivel mundial ronda los 7,6 millones de ha, Argentina ocupa cerca del 3,03 %. Esta superficie está distribuida en distintas provincias de Argentina, entre las que Neuquén y Río Negro cuentan con 3.413 ha (1,52 %). El residuo sólido generado en el proceso de elaboración se denomina también orujo; está constituido por hollejo y semillas y representa un 25% de la materia prima utilizada (Alberto 2008).

En la industria cervecera, la principal materia prima utilizada en la producción es la cebada malteada. La misma es sometida a un proceso de cocción y maceración del que resulta el mosto cervecero, licor que luego atraviesa una etapa de fermentación para lograr el resultado final. En este proceso se producen cantidades importantes de un residuo insoluble, conocido localmente como bagazo cervecero (Lynch, Steffen, and Arendt 2016). Este subproducto representa el 85% de los residuos y es en promedio el 31% del peso original de la malta utilizada durante el proceso (Nigam 2017).

Los residuos mencionados tienen como destino común la alimentación de ganado y en algunos casos se emplean como abono en tierras de cultivo. Si bien se han revalorizado a través de algunos usos como la producción de “biot” o leños de orujo de manzana, o la utilización de orujo de pera para la producción de hongos comestibles (Filippi and Martinez 2020), no se ha implementado aún un tratamiento que incluya el total de la biomasa generada. La mala disposición de la misma se traduce en problemas ambientales.

Por otra parte, las macroalgas verdes filamentosas tienen gran desarrollo sobre los cuerpos de agua dulce de la región entre los meses de septiembre a abril, por la eutrofización generada debido a los vertidos cloacales incorrectamente tratados. Antecedentes de la co-digestión de purines de cerdo con macroalgas indican que estas aumentan el rendimiento de metano (Astorga et al. 2020).

El presente trabajo tiene como objetivo analizar las características fisicoquímicas de los sustratos de origen industrial para evaluar su potencial para ser tratados mediante la tecnología de Digestión Anaeróbica (DA), utilizando como co-sustrato

macroalgas de agua dulce. El aprovechamiento del biogás para generación de energía térmica o eléctrica en los propios establecimientos productivos o en plantas de DA terciarizadas constituye una alternativa para su valorización.

Desarrollo

Muestreo

Se realizó el muestreo de los orujos y el bagazo en diferentes establecimientos productivos del Alto Valle de Río Negro y Neuquén. El orujo de manzana fue obtenido de una fábrica de jugos y el orujo de pera de una sidrera, ambas situadas en la localidad de Villa Regina, Río Negro. El orujo de uva se muestreó en una bodega situada en San Patricio del Chañar, Neuquén, y el bagazo de malta de una cervecería localizada en la capital neuquina.

Las macroalgas verdes filamentosas fueron extraídas manualmente de fondo del lecho del río Limay, en un sitio de baja profundidad y gran contenido de sedimentos.



Figura 1. Orujos y macroalga

Luego del muestreo los sustratos fueron llevados al laboratorio donde se homogenizaron mediante su mezclado manual, eliminando ramas y palillos de gran tamaño. El fraccionamiento se realizó en bolsas de polipropileno, en bultos de 20 gramos, y se lo almacenó en freezer. La figura 1 muestra el aspecto de cada uno de ellos

Descripción de los sustratos

El orujo de manzana verde es el resultado de un proceso de molienda y posterior prensado con cinta de bandas, por lo cual tiene un tamaño de partícula grande, con una gran cantidad de pulpa aún adherida a la cáscara. Se individualizan las semillas y pedúnculos.

El orujo de pera es el resultado de un proceso de molienda y pre-fermentación para la elaboración de sidra. El mismo posee consistencia pastosa y homogénea.

El orujo de uva correspondiente a un cultivo del tipo “orgánico” fue tomado en una etapa posterior al proceso de fermentación para la elaboración de vino tinto. El mismo tiene aspecto de uva deshidratada, con semillas en su interior y algunos ramilletes leñosos en la mezcla.

El bagazo de malta fue tomado luego del proceso de cocción denominado “malteado”, donde se extraen los azúcares solubles. La muestra es homogénea, y se puede observar el grano blando y vacío.

Las macroalgas constan de largos filamentos que al ser extraídos del agua se adhieren entre sí. Es un material blando y homogéneo.

Caracterización

La caracterización fisicoquímica abarcó un amplio abanico de determinaciones. A continuación se listan cada una de ellas con la respectiva metodología analítica utilizada:

pH por método TMECC (“U.S.D.A., US Composting Council. Test Methods for the Examination of Composting and Compost (TMECC)” 2001) 04.11, en una dilución base seca 1:10 APHA-AWWA-WPCF (“American Public Health Association (APHA), 1992. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 18th Ed., American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Pollution Control Federation (WPCF).,” n.d.). Met. 4500 B, Conductividad Eléctrica (CE) por método TMECC 04.10-A en una dilución base seca 1:10 APHA-AWWA-WPCF. Met 2510 B, Potencial Redox (ORP) con potenciómetro marca ADWA 111 a partir de la extracción generada para medición de pH, Densidad aparente (Dap) por método TMECC 03.03-A, Sólidos Totales (ST) por secado a 105°C y gravimetría según APHA-AWWA-WPCF. met 2540-B, Sólidos Volátiles (SV) por incineración a 550°C y gravimetría según APHA-AWWA-WPCF. met 2540-E, Demanda Química de Oxígeno (DQO) por digestión en reflujo cerrado 2h a 150°C y valoración con Sal de Mohr, según APHA-AWWA-WPCF. met 5220-B, Carbono Oxidable (Cox) y Carbono Orgánico Total (COT) por método Walkley-Black según IRAM-SAGPyA 29571-3 Nitrógeno Total Kjeldahl (NKT) por método Kjeldahl según TMECC 04.02-A por titulación APHA-AWWA-WPCF. Met 4500 Norg B, Fibra Detergente Ácida (FDA) y Lignina por método secuencial ANKOM. APHA-AWWA-WPCF.

Estimación del Potencial Bioquímico Metanogénico Teórico

El Potencial Bioquímico Metanogénico Teórico (PBMT) fue estimado a partir de la DQO de la muestra según la metodología descrita por Bres et al. 2018 (María, Beily, and Crespo 2022), donde se calculó el volumen de metano generado en CNPT (1 atm, 273 K) para cada uno de los sustratos, por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\text{Volumen de CH}_4 \text{ (ml)} = (n\text{CH}_4 * R * T) / P$$

$$n\text{CH}_4 = \text{DQO(g)} / 64 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)$$

$$1\text{g DQO} = 350 \text{ ml CH}_4 \text{ (1 atm, 273 K)}$$

Donde R es la constante de gases ideales (82,0576 atm. ml/mol. K), T la temperatura (K), y P la presión atmosférica (atm).

Resultados y discusión

En la tabla 1 se presentan los valores de las determinaciones fisicoquímicas para cada uno de los orujos, el bagazo y las macroalgas de río.

Determinación	Unidades	Orujo de Manzana	Orujo de Pera	Orujo de Uva	Bagazo de Malta	Macroalgas
pH	upH	3,53 ± 0,02	3,83 ± 0,04	3,56 ± 0,4	4,78 ± 0,0	5,15
CE	mS/cm	1,57 ± 0,16	1,19 ± 0,18	2,8 ± 0,14	0,785 ± 0,01	0,65
ORP	mV	236,5 ± 21,9	231,5 ± 20,5	245 ± 7,1	235,5 ± 16,3	672
Densidad BS	Kg/m ³	171,47	n/d ^a	337,8	226,8	n/d
ST	% BH	20,51 ± 0,53	16,63 ± 0,59	25,94 ± 0,16	43,28 ± 1,6	15,03 ± 1,77
SV	% BS	98,42 ± 0,17	98,33 ± 0,09	96,73 ± 0,07	90,44 ± 0,99	82,44 ± 0,42
Humedad	%	79,49 ± 0,53	83,36 ± 0,59	74,06 ± 0,16	56,71 ± 1,6	84,97 ± 1,77
COx	%	9,24 ± 0,19	11,30 ± 2,52	16,04 ± 2,08	18,27 ± 1,12	7,06 ± 0,21
COT	%BH	12,02 ± 0,25	12,38 ± 14,7	20,86 ± 2,7	23,75 ± 1,46	9,17 ± 0,27
DQO	mg O/g	221,16 ± 5,48	180,08 ± 2,5	512,36 ± 51,58	514,18 ± 34,74	227,66 ± 36,21
NKT	% BS	0,50	0,69	1,91	3,23	2,46
FDA	%	17,47	34,91	56,09	14,22	n/d
Lignina	%	5,40	12,35	43,95	5,19	n/d

^a no fue posible medir la Densidad BS del orujo de pera ya que al secarla se carameliza formando un bloque

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de orujos de manzana, pera, uva, bagazo de malta y macroalgas

El crecimiento microbiano en la digestión anaeróbica es altamente dependiente del pH, con un rango óptimo para el crecimiento de las bacterias acidogénicas de 5 a 6, y 6,5 a 8 para las archeas metanogénicas (Jouzani 2018). Los valores de pH extremadamente ácidos que poseen los sustratos estudiados (3,53 a 5,15) sugieren que tendrán dificultades para ser digeridos anaeróbicamente como monosustratos, siendo la alternativa más lógica su co-digestión con estiércoles animales, que puedan aportar capacidad buffer al medio de reacción. Además del valor de pH inicial, debe tenerse en cuenta la influencia en el pH dada por la acumulación de AGV luego de la hidrólisis –acidogénesis.

Los valores de CE están dentro de los rangos recomendados para DA (<30 mS/cm), pero no sucede así para el ORP (-400 a -200 mV) dado que los valores positivos obtenidos (231 a 245 mV) indican condiciones oxidantes que resultan inapropiadas en procesos de DA.

El contenido de lignina es inversamente proporcional a la biodegradabilidad; según este criterio, el sustrato más biodegradable sería el bagazo de malta, seguido por el orujo de manzana, orujo de pera y por último el orujo de uva.

La concentración de ST en el reactor debe estar en un rango de 6-10% en la digestión húmeda; valores mayores interfieren en la transferencia de materia y energía, influyendo en la actividad de los microorganismos, la difusión de nutrientes, el mantenimiento homogéneo de la temperatura, entre otros, por lo cual deberá considerarse su dilución. Por otra parte, el alto contenido de humedad (56 a 84 %) sugiere que sería más beneficioso su tratamiento en el sitio de generación del residuo. La conveniencia de su traslado dependerá del PMB real de cada sustrato.

El valor de DQO obtenido para el orujo de manzana estudiado (221,16 mg O/g) coincide con el valor estimado por Bartucci et al. 2019 (Bartucci et al., n.d.) para orujo de manzana verde (241,5 mg O/g). El contenido de DQO así como los SV, proveen información respecto al rendimiento de metano que podría obtenerse por digestión anaeróbica. La figura 2 muestra los valores de PBMT (mlCH₄/g DQO).

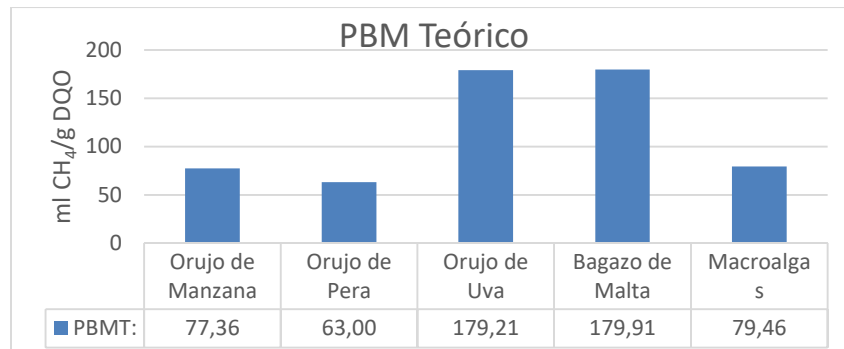


Figura 2. Potencial Bioquímico Metanogénico Teórico de los sustratos

Los valores teóricos obtenidos no conservan su relación con la biodegradabilidad esperada, particularmente respecto al orujo de uva del cual se esperaba un menor PBMT dado su elevado contenido de lignina.

Conclusiones

La caracterización de los principales sustratos de origen industrial de la región del Alto Valle de Río Negro y Neuquén permitió generar un registro de datos valiosos para abordar el tratamiento de los mismos. En particular, presentan algunas limitaciones para la digestión anaeróbica como monosustratos, pero la posibilidad de su combinación con estiércoles animales permitiría el correcto funcionamiento del proceso a la vez que daría solución al tratamiento de otro efluente altamente contaminante. La inclusión de macroalgas en co-digestión con los sustratos y estiércoles generaría un incremento en la producción de metano. En futuros estudios se pretende medir el PBM real de dichas combinaciones para poder compararlos con los rendimientos teóricos obtenidos. La

valorización energética por medio de la Digestión Anaeróbica resulta ser una alternativa viable que genera un triple impacto positivo: tratamiento de residuos y generación de dos corrientes útiles, biogás para energía y digerido como enmienda orgánica.

Referencias

- Alberto, Deolinda. 2008. "*Sector Vitivinícola: Dimensões Competitivas de Portugal: Contributos Dos Territórios, Sectores, Empresas e Logística*", 167–89.
- "American Public Health Association (APHA), 1992. "*Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*". 18th Ed., American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Pollution Control Federation (WPCF)." n.d. *Washington D.C.*
- Aramberri, Melisa. 2018. "*Análisis Ambiental de Los Residuos de Las Industrias Jugueras : El Caso Del Alto Valle de Rio Negro y Neuquén, Argentina.*"
- Astorga, Marcos, Facultad Regional, Universidad Tecnológica Nacional, Agrobiotecnología Comahue, and Facultad De Ingeniería. 2020. "*Enhancement of Methane Production and Wastewater Treatment from Algae Margarita Cesano and Marcela Noemí Gatti Alberto Camacho*" 10 (2): 145–59.
- Bartucci, Sandra, María Eugenia Beily, Patricia Alina Bres, and Marcela Gatti. n.d. "*Caracterización de Orujos de Manzana de Jugueras y Sidreras Del Alto Valle de Río Negro y Neuquén Para Su Valorización Energética.*" <https://www.researchgate.net/publication/344297714>.
- Filippi, Marcela, and Daniel Martinez. 2020. "*Bioconversión De Orujo De Pera Y Manzana Por Pleurotus Ostreatus.*" Paper Knowledge . Toward a Media History of Documents, 12–26.
- Jouzani, Gholamreza Salehi. 2018. *Metadata of the Chapter That Will Be Visualized in SpringerLink*. Edited by Meisam et al 2018 Tabatabaei. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-77335-3>.
- Lynch, Kieran M., Eric J. Steffen, and Elke K. Arendt. 2016. "*Brewers' Spent Grain: A Review with an Emphasis on Food and Health.*" *Journal of the Institute of Brewing* 122 (4): 553–68. <https://doi.org/10.1002/jib.363>.
- Maldonado, Jorge Federico, Marta Susana Agüero, Facundo Iturmendi, and María Belén Buglione. 2019. "*EFFECT OF AMENDMENT WITH COMPOST OF PEAR POMACE ON FORAGE PRODUCTION OF Setaria Italica (L.) P. Beauv.*" *Semiárida: Revista de La Facultad de Agronomía UNLPam* 28 (2): 45–50. [https://doi.org/10.19137/semiarida.2018\(02\).45-50](https://doi.org/10.19137/semiarida.2018(02).45-50).
- María, Patricia Bres, Eugenia Beily, and Diana Crespo. 2022. *Ensayo Potencial Bioquímico Metanogénico Una Metodología Clave Para Conocer La Energía de Las Biomásas.*
- Ministerio de Hacienda de la Nación. 2022. "*Informe Productivo Provincial. RÍO NEGRO.*" Disponible en https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/rio_negro_mayo22_web.pdf.
- Nigam, Poonam Singh. 2017. "*An Overview : Recycling of Solid Barley Waste Generated as a by-Product in Distillery and Brewery.*" *Waste Management*. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.018>.
- U.S.D.A., US Composting Council. 2001. "*Test Methods for the Examination of Composting and Compost (TMECC).*" Edaphos International, Houston, USA .