

Potencial Bioquímico Metanogénico de residuos agroindustriales en co-digestión con macroalgas de agua dulce

Methanogenic Biochemical Potential of agroindustrial waste in co-digestion with freshwater macroalgae

Presentación: 8-9/10/2024

Doctoranda:

Mercedes Margarita CESANO SOSA

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

Directora:

Marcela Noemí GATTI

Codirector:

Alberto CAMACHO

Resumen

En el presente trabajo se estudió el potencial bioquímico metanogénico (PBM) del orujo de manzana (OM), orujo de pera (OP), orujo de uva (OU) y bagazo de malta (BM), principales residuos de la actividad agroindustrial en el Alto Valle de Río Negro y Neuquén, en codigestión con macroalgas de agua dulce. Los resultados obtenidos indican que el PBM no se ve influenciado significativamente por la adición de macroalgas en la mezcla de codigestión, a excepción del orujo de pera donde los tratamientos OP20% (360 ± 15) y OP30% (371 ± 59) mejoran el rendimiento en relación a OP10% (348 ± 27) y OP. Los PBM de los sustratos solos fue 324 ± 18 para el OM, 316 ± 38 para el OU, 270 ± 35 para el OP y 175 ± 19 para BM, valores expresados en NL CH₄/kg SV. Esto significa que para generar 1 m³ de biogás a partir del residuo fresco, serían necesarios 8 kg de orujo de manzana u orujo de uva, 14 kg de orujo de pera o 11 kg de bagazo de malta.

Palabras clave: Orujo, Bagaso, PBM, Macroalgas.

Abstract

In the present work, the biochemical methanogenic potential (BMP) of apple pomace (OM), pear pomace (OP), grape pomace (OU) and malt bagasse (BM), the main waste from agroindustrial activity in the Alto Valle of Río Negro and Neuquén, was studied, in co-digestion with freshwater macroalgae. The results obtained indicate that the BMP is not significantly influenced by the addition of macroalgae in the co-digestion mixture, with the exception of pear pomace where the OP20% (360 ± 15) and OP30% (371 ± 59) treatments improve the performance in relation to OP10% (348 ± 27) and OP. The BMP of the substrates alone was 324 ± 18 for OM, 316 ± 38 for OU, 270 ± 35 for OP and 175 ± 19 for BM, values expressed in NL

CH₄/kg SV. This means that to generate 1 m³ of biogas from fresh waste, 8 kg of apple pomace or grape pomace, 14 kg of pear pomace or 11 kg of malt pomace would be needed.

Keywords: Pomace, Bagasse, BMP, Macroalgae.

Introducción

La región del Alto Valle de Río Negro y Neuquén se caracteriza por su producción de peras y manzanas, concentrando un 80% de la producción nacional, la cual se destina tanto al mercado interno como a la exportación. En el mercado interno, alrededor de un 30% es procesada para la producción de bebidas, principalmente jugo concentrado y sidra (Filippi & Martínez, 2020). En menor proporción, la región produce uvas para la elaboración de vinos, y posee una incipiente actividad cervecera en microcervecías extendidas en el territorio. Durante el procesamiento industrial de las frutas, se genera un descarte denominado orujo, y en el caso de la malta cervecera, el residuo se denomina bagaso. El orujo de manzana y pera se compone de cáscaras, pedúnculos, semillas y paredes celulares, y representa del 20 al 60 % del volumen procesado, según el tipo de molienda (Bartucci et al., 2019). El orujo de uva representa un 25% de la masa que ingresa en el proceso de elaboración del vino, y es descartado como tal luego de etapas sucesivas de fermentación y prensado. Su composición aproximada es un 20% de ollejo y un 5% de semillas (Alberto, 2008). El bagaso de malta es el descarte del proceso de malteado, y se obtiene luego de la cocción y maceración, representando el 85% de los residuos y el 31% del peso original de la malta utilizada durante el proceso de producción de cerveza (Nigam, 2017).

Estos residuos agroindustriales poseen aún un alto valor nutricional, lo cual sugiere diferentes alternativas para su valorización. En el sector energético, dichos residuos podrían destinarse a la producción de biogás mediante su incorporación en un digestor anaeróbico. Para conocer el rendimiento en la producción de metano (fracción combustible del biogás), se realizan pruebas a escala laboratorio denominados ensayos de Potencial Bioquímico Metanogénico (PBM). El test requiere mezclar los sustratos con un cultivo bacteriano anaeróbico e incubarlo a temperatura constante (35 o 55 °C), por un período de 30 a 60 días. En el proceso de digestión anaeróbica se producen biogás y metano; el volumen acumulado de este último se expresa en relación a la masa de sólidos volátiles agregados, obteniendo el valor de PBM (Filer et al., 2019).

La codigestión implica la incorporación de más de un sustrato en la mezcla de digestión, y puede contribuir a mejorar la relación carbono/nitrógeno, a diluir compuestos inhibitorios, entre otros, generando como resultado un incremento en la productividad de metano (Ammar & Khodhair, 2017).

El objetivo del presente trabajo es estudiar el PBM del orujo de manzana (OM), orujo de pera (OP), orujo de uva (OU) y bagazo de malta (BM), en codigestión con macroalgas de agua dulce, con el fin de evaluar si la digestión anaeróbica (DA) es una alternativa energéticamente conveniente de tratamiento de dicha biomasa disponible en la región.

Desarrollo

Cálculos Previos

Se fijó la relación inóculo/sustrato de 2 kgSV/kgSV y un espacio de cabeza del 50%. En función de estos parámetros, y teniendo en cuenta que el volumen de cada reactor es 299,48 ml, se calculó la cantidad de inóculo y sustrato a agregar en cada caso (Ecuaciones 1 a 5).

$$\text{Volumen líquido} = \text{Volumen de reactor} * \text{headpace}$$

Ecuación 1

$$\text{Masa de sustrato} = \frac{\text{Volúmen líquido} * \text{SV inóculo}}{2 * \text{SV inóculo} + \text{SV sustrato}}$$

Ecuación 2

$$g \text{ SV que aporta el sustrato} = \text{Cantidad de sustrato} * \text{SV sustrato}$$

Ecuación 3

$$g \text{ SV que aporta el inóculo} = g \text{ SV sustrato} * \text{relación} \frac{I}{S}$$

Ecuación 4

$$\text{Masa de inóculo} = \frac{\text{g SV que aporta el inóculo}}{\text{SV Inóculo}}$$

Ecuación 5

La masa de cosustrato se calculó en relación a los gramos de SV aportados por el sustrato, considerando un 10, 20 y 30 % adicional para dichos tratamientos.

Condiciones Operativas

Se realizaron 4 ensayos de PBM, uno por sustrato. Los mismos se llevaron a cabo utilizando un sistema manométrico, constituido por una botella de vidrio color caramelo, un tapón de goma y un precinto metálico para su cierre hermético (Figura 1A). La temperatura de trabajo fue de $35 \pm 1^\circ\text{C}$, garantizada por la cámara de cultivo provista por un foco como fuente de calor y un controlador con sensor de temperatura (Figura 1B).

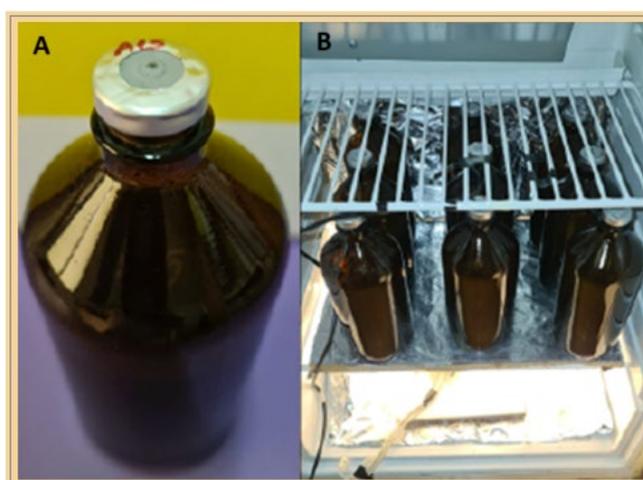


Figura 1: A. Dispositivo utilizado como reactor. B. Cámara de cultivo

En la tabla 1, se muestra el tipo de sustrato y los porcentajes de cosustrato para cada ensayo. Por ejemplo, en el ensayo PBM 1, los tratamientos OM, OM 10%, OM 20% y OM 30% llevaron la misma cantidad de sustrato, y cantidades crecientes de cosustrato (%). De la misma manera se llevaron a cabo los ensayos PBM 2, PBM 3 y PBM 4. Se incluyó un control negativo – inóculo solo- y un control positivo con celulosa microcristalina (CMC). En total se montaron 18 botellas por ensayo y el número de réplicas fue $n=3$. La agitación fue manual.

Ensayo	SUSTRATO	Sigla	COSUSTRATO (%)	Tratamientos
PBM 1	Orujo de manzana	OM	10, 20 y 30	OM, OM 10%, OM 20% y OM 30%
PBM 2	Orujo de pera	OP		OP, OP 10%, OP 20% y OP 30%
PBM 3	Orujo de uva	OU		OU, OU 10%, OU 20% y OU 30%
PBM 4	Bagazo de malta	BM		BM, BM 10%, BM 20% y BM 30%

Tabla 1: Tratamientos ensayados con cada sustrato.

Periódicamente se extrajo el biogás generado a través del tapón de goma, con una jeringa conectada a un manómetro en U que permitió ajustar su extracción hasta igualar la presión atmosférica. Una vez registrado el volumen, el biogás se filtró con una solución de NaOH 1N, permitiendo retener el CO_2 y estimar indirectamente la fracción de metano.

Análisis de los resultados

Los datos obtenidos durante los ensayos de PBM fueron analizados con el software Excel. Los valores se expresaron en condiciones normales de presión y temperatura (CNPT: 0°C y 1 atm). A partir de los

datos diarios de biogás y metano, se calculó el volumen acumulado, lo cuál permitió trazar las curvas de producción en el tiempo. Para el número de réplicas $n=3$, se calculó el promedio, el desvío estándar y el error porcentual para verificar el cumplimiento de los criterios de aceptación del ensayo. Así mismo, se realizó una corrección de los datos debido a la presencia inicial de aire en el espacio de cabeza. Adicionalmente, se utilizó el software Infostat para realizar la prueba de análisis de la varianza con comparativo de Tukey, con el fin de establecer la existencia o no de diferencias significativas entre los tratamientos.

Se analizó el rendimiento de cada ensayo, expresado en términos de PBM (Ecuación 6).

$$PBM = \frac{\text{Volumen acumulado de metano (NmL)}}{\text{sólidos volátiles agregados (g)}}$$

Ecuación 6

A partir de los valores de DQO obtenidos en la caracterización de los sustratos, se estimó el índice de biodegradabilidad (IB) de los mismos (Ecuación 7).

$$IB (\%) = \frac{PBM * Ms,sv * 100}{350 * DQO}$$

Ecuación 7

Donde:

PBM: potencial bioquímico metanogénico del sustrato (NLCH₄/kgSV).

Ms,sv: masa de sustrato agregada al inicio del ensayo, expresada como kg de SV.

DQO: masa de sustrato agregada al inicio del ensayo, expresada como kg de DQO.

350: factor de conversión que considera 1 kg DQO = 350 L de CH₄.

Resultados

Entre los tratamientos estudiados, puede observarse que las macroalgas proporcionan una sinergia levemente positiva o negativa dependiendo del tipo de sustrato con el que interactúen (Figura 2). Para el caso del orujo de manzana, la adición de macroalgas va en detrimento del potencial de generación de metano, siendo el mayor PBM obtenido el de la DA de orujo de manzana como monosustrato (324±18 NL CH₄/kg SV). Para los restantes sustratos, se genera una sinergia positiva que mejora la producción de metano (Figura 2A). Para el orujo de pera, a mayor agregado de macroalgas, mayor es el PBM obtenido alcanzando el rendimiento más alto para OP30% (371±59 NL CH₄/kg SV) (Figura 2B). Para el orujo de uva, la codigestión con macroalgas genera mayores rendimientos respecto a orujo solo, logrando en este caso el mayor PBM para el OU30% (360±59 NL CH₄/kg SV) (Figura 2C). El bagazo de malta en codigestión tiene una respuesta similar al orujo de pera, alcanzando el mayor rendimiento para BM30% (193±62 NL CH₄/kg SV) (Figura 2D).

Si comparamos los valores de PBM de los sustratos solos, vemos que el OM es el de mayor potencial (324±18), seguido por el OU (316±38), el OP (270±35) y por último el BM (175±19), valores expresados en NL CH₄/kg SV. Sin embargo, si traducimos estos valores de PBM a valores de rendimiento expresados en L CH₄/ kg de residuo, equivale a 79 para OU, 68 para BM, 65 para OM y 64 para OP. Teniendo en cuenta los porcentajes de CH₄ y CO₂ de la mezcla gaseosa, se estima que para generar 1m³ de biogás necesitaríamos 8 kg de OM u OU, 14 kg de OP y 11 kg de BM (residuo fresco) (Tabla 2).

Debe tenerse en cuenta que cada sustrato estudiado es el descarte de un proceso productivo, donde se han extraído gran parte de sus nutrientes, por lo tanto, dicha comparación no puede extrapolarse al potencial de generación de metano que pudieran tener las frutas o la malta fresca.

Más allá de las diferencias observadas, el test de análisis de la varianza con comparativo de Tukey, solo arroja diferencias significativas para los tratamientos OP (270±35) y OP10% (348±27) en relación a OP 20% (360±15) y OP 30% (371±59). ($p<0,05$).

Respecto al índice de biodegradabilidad (IB - %), este fue mayor para OP (90±6) y OM (82±6), y considerablemente menor para OU (44±5) y BM (43±4) (Tabla 3). Diversos estudios afirman que el contenido de lignina y celulosa es uno de los principales parámetros que influyen negativamente en la

biodegradabilidad anaeróbica, afectando el rendimiento (El Achkar et al., 2017)(Bres et al., 2011)(Bres et al., 2022). Teniendo esto en cuenta, podemos decir que el alto IB del OM y del OP de correlacionan con el bajo contenido de lignina (5,4 – 12,3) y celulosa (12,1 – 22,6), así como el bajo IB del OU con su alto contenido de lignina (43,9) y celulosa (12,1). Respecto al BM, su bajo IB no puede explicarse bajo esta premisa, por lo cual se debe profundizar su estudio.



Figura 2: Comparación de los PBM obtenidos. A) Orujo de manzana, B) Orujo de pera, C) Orujo de uva, D) Bagazo de malta.

Sustrato	BMP (NLCH ₄ /kg SV)	SV (g/kg)	L CH ₄ /kg residuo	% CH ₄	%CO ₂	L Biogás/kg residuo	kg res/ m ³ Biogás
OM	324	202	65	53	47	124	8
OP	270	164	44	60	40	73	14
OU	316	251	79	66	34	120	8
BM	175	392	68	78	22	88	11

Tabla 2: Rendimientos de los sustratos puros

Sustrato	IB (%)	Lignina (%)	Celulosa (%)
Orujo de manzana	82±6	5,4	12,1
Orujo de pera	90±6	12,3	22,6
Orujo de uva	44±5	43,9	12,1
Bagazo de malta	43±4	5,2	9,0

Tabla 3: Índice de biodegradabilidad, contenido de lignina y celulosa.

Conclusiones

El potencial bioquímico de metano no se ve influenciado significativamente por la adición de macroalgas en la mezcla de codigestión, a excepción del orujo de pera donde los tratamientos OP20% y OP30%

mejoran el rendimiento en relación a OP10% y OP. Los PBM de los sustratos solos fue 324 ± 18 para el OM, 316 ± 38 para el OU, 270 ± 35 para el OP y 175 ± 19 para BM, valores expresados en NL CH₄/kg SV. Teniendo en cuenta estos valores, el contenido de SV de cada sustrato y el porcentaje de CH₄ y CO₂, se estima que la cantidad de residuo fresco para generar 1m³ de biogás es de 8 kg de orujo de manzana u orujo de uva, 14 kg de orujo de pera y 11 kg de bagaso de malta. La digestión anaeróbica es por tanto considerada un proceso viable para la valorización de los residuos agroindustriales estudiados.

Referencias

- Alberto, D. (2008). Sector vitivinícola. Dimensões Competitivas de Portugal: Contributos Dos Territórios, Sectores, Empresas e Logística, 167–189.
- Ammar, S. H., & Khodhair, S. R. (2017). Anaerobic Digestion and Codigestion of Chlorella Vulgaris Microalgae Biomass with Wastewater Sludge and Dairy Manure for Biogas Production. *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, 13(3), 18–26. <https://doi.org/10.22153/kej.2017.03.001>
- Bartucci, S., Beily, M. E., Bres, P. A., & Gatti, M. (2019). Caracterización de orujos de manzana de jugueras y sidreras del Alto Valle de Río Negro y Neuquén para su valorización energética AEGA 1662 View project Application of fresh and composted urban organic residues in Patagonian soils View project. <https://www.researchgate.net/publication/344297714>
- Bres, P., Beily, M. E., & Crespo, D. (2022). “Ensayo potencial bioquímico metanogénico: una metodología clave para conocer la energía de las biomásas.”
- Bres, P., Beily, M. E., Crespo, D., & Juan, O. (2011). Co-digestión de la fracción orgánica de residuos sólidos domiciliarios con aserrín en reactores anaerobios semicontinuos. 15, 9–16.
- El Achkar, J. H., Lendormi, T., Hobaika, Z., Salameh, D., Louka, N., Maroun, R. G., & Lanoisellé, J. L. (2017). Anaerobic digestion of nine varieties of grape pomace: Correlation between biochemical composition and methane production. *Biomass and Bioenergy*, 107(December 2016), 335–344. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.10.030>
- Filer, J., Ding, H. H., & Chang, S. (2019). Biochemical methane potential (BMP) assay method for anaerobic digestion research. *Water (Switzerland)*, 11(5). <https://doi.org/10.3390/w11050921>
- Filippi, M., & Martinez, D. (2020). Bioconversión De Orujo De Pera Y Manzana Por Pleurotus Ostreatus. *Paper Knowledge . Toward a Media History of Documents*, 12–26.
- Nigam, P. S. (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>