

PRODUCCION DE ACIDO ACETICO UTILIZANDO DESCARTES DE LA INDUSTRIA CERCERERA COMO MATERIA PRIMA

Zurvera Renzo

Grupo de Procesos Biológicos en Ingeniería Ambiental.

Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas UNL.

Director: Lisandro Seluy.

Área: Ciencias Biológicas.

INTRODUCCION

El sector cervecero ocupa una posición central en la industria alimenticia, con una producción mundial superior a los 1500 millones de hL por año, siendo la cerveza la quinta bebida más consumida, (Fillaudeau et al., 2006; Preedy, 2009). Este tipo de industria, produce de 6 a 8 hL de efluentes líquidos por cada hL de cerveza envasada, con una demanda química de oxígeno (DQO) entre 2000 – 6000 mg O₂/L (kunze, 1999; Driessen & Vereijken, 2003; Fillaudeau et al., 2006).

El grupo de trabajo viene estudiando la factibilidad técnica y económica de obtener diversos productos de valor agregado a partir de efluentes de la industria de bebidas. En el caso de efluentes de la industria cervecera, se ha demostrado la factibilidad técnico-económica de producir y recuperar bioetanol y/o producir vinagre de cerveza a partir de los mismos (Seluy e Isla 2014; Seluy, 2015). Sin embargo, uno de los conservantes permitidos en cerveza es el dióxido de azufre (CAA), el cual es nocivo para el proceso de fermentación acética, inhibiéndolo por completo. Ciertas cervezas (y sus descartes) lo contienen en una concentración superior a los 30 mg L⁻¹ de SO₂ libre. Para llevar a cabo un proceso de fermentación exitosa utilizando bacterias del género *Acetobacter*, el dióxido de azufre debe ser removido.

OBJETIVOS

- El objetivo general del presente trabajo es optimizar procesos de valorización de efluentes, para la obtención de productos con valor agregado.
- Evaluar el uso de peróxido de hidrógeno como agente oxidante para la remoción del dióxido de azufre presente en ciertos efluentes cerveceros.
- Evaluar el impacto de diferentes variables (pH, tiempo de contacto y dosis de H₂O₂, contenido de polifenoles y de proteínas) mediante diseños experimentales y optimizar las condiciones de remoción que permitan llevar a cabo una fermentación acética exitosa.

Título del proyecto: "Desarrollo de procesos innovadores para el tratamiento de efluentes de industrias de bebidas alcohólicas fermentadas con obtención simultánea de productos con valor agregado".

Instrumento: PICT-2016-1232

Año convocatoria: 2016

Organismo financiador: ANPCyT

Director/a: Seluy Lisandro.

METODOLOGIA

Para los ensayos de remoción de SO_2 se utilizó H_2O_2 100V y metabisulfito de sodio como generador de SO_2 in situ. Los ensayos se realizaron sobre buffer citrato, para un rango de concentraciones de SO_2 libre esperadas en los efluentes. Inicialmente se evaluó el impacto en la remoción del SO_2 libre, de diferentes pH (3 y 5), contenidos iniciales de SO_2 libre (10 y 50 ppm), así como diferentes concentraciones de peptona de carne (0 y 1000 ppm), ácido gálico (100 y 300 ppm) y etanol (4,5 y 7 %v/v), para tiempos de 1 y 10 minutos mediante un diseño de cribado tipo Plackett-Burmann plegado $2^{6*3/8}$. Los ensayos se realizaron en un volumen final de 50 ml, en frascos cerrados, comenzando a contabilizar el tiempo cuando la solución de peróxido de hidrógeno fue adicionada al medio conteniendo los compuestos a evaluar. Se tomaron muestras a diferentes tiempos determinando el contenido de SO_2 por el método de Ripper modificado (Vahl and Converse, 1980).

En función de los resultados anteriores, se realizó un diseño de superficie de respuesta tipo Box-Behnken para obtener un modelo que permita establecer la dosis de H_2O_2 necesaria para lograr la mayor remoción de SO_2 posible. Los factores experimentales evaluados fueron pH (3, 4 y 5), contenido inicial de SO_2 (10-30-50 ppm) y diferentes dosis de H_2O_2 (0,5; 1 y 1,5 veces la dosis estequiométrica), dejando fija la concentración de peptona de carne en 1 g/l, y el tiempo de reacción en 5 minutos. Además del contenido final de SO_2 , se determinó la concentración de H_2O_2 remanente utilizando un kit enzimático como variable de respuesta.

Finalmente, se evaluó el modelo obtenido con diferentes cervezas comerciales, de dos formas:

a) Adicionando distintas dosis de SO_2 a cervezas libres de conservantes, aplicando diferentes dosis de H_2O_2 , determinando el valor de SO_2 remanente en cada caso.

b) Aplicando el modelo para determinar la dosis necesaria, en función del pH y contenido inicial de SO_2 de la cerveza. Inicialmente se determinó en cerveza el contenido de SO_2 por titulación. Luego, a una alícuota se adicionó 10 veces la dosis de H_2O_2 estequiométrica para el SO_2 medido, se dejó reaccionar 5 minutos y se midió nuevamente su concentración por titulación. El valor obtenido en esta última medida fue descontado del inicial como "blanco de cerveza". Con el valor inicial de SO_2 así obtenido y el pH de la muestra se agregó la dosis equivalente de H_2O_2 establecida por el modelo. Se dejó reaccionar durante 5 minutos y se midió el SO_2 remanente. La cerveza tratada de esta forma fue utilizada para llevar a cabo una fermentación sumergida con bacterias acéticas comerciales del género *Acetobacter*.

RESULTADOS/CONCLUSIONES

Se realizó un diseño Plackett-Burmann plegado $2^{6*3/8}$ para evaluar el efecto de los principales componentes presentes en cerveza sobre la remoción de SO_2 utilizando H_2O_2 como agente oxidante. En la Figura 1 se presenta el diagrama de Pareto para la concentración final de SO_2 , donde se observó que la peptona de carne fue la única que

ejerció un efecto significativo sobre la respuesta, descartando el efecto del ácido gálico y del etanol para la siguiente experiencia. En las figuras 2 y 3, se presentan los contornos para el diseño de superficie de respuesta, cuando las respuestas analizadas fueron el contenido de SO₂ final y remanente de H₂O₂.

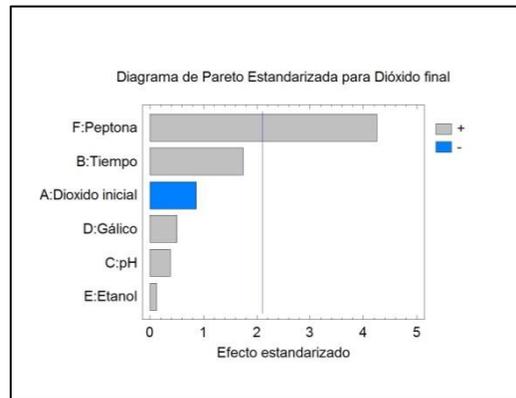


Figura 1: Diagrama de Pareto del diseño de Plackett-Burmann

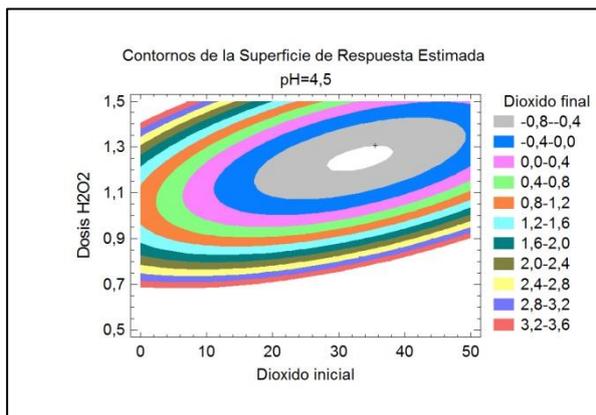


Figura 2: contornos para los valores de SO₂ final, a pH 4,5.

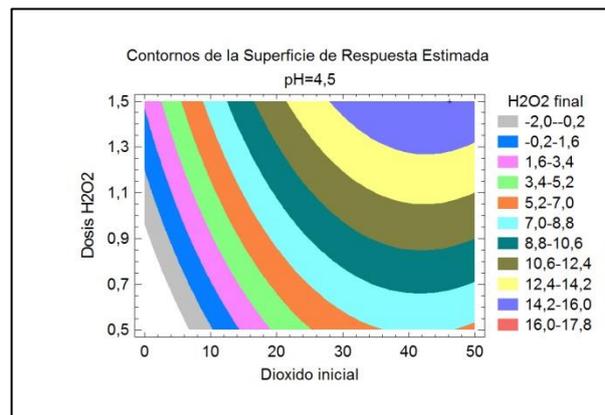


Figura 3: contornos para los valores de H₂O₂ final, a pH 4,5.

El modelo obtenido para el contenido final de SO₂ fue:

$$\begin{aligned} \text{SO}_2 \text{ final} = & 14,73 + 5,63 * \text{pH} + 0,1418 * \text{SO}_2 \text{ inicial} - 45,96 * \text{Dosis H}_2\text{O}_2 - 0,8662 \\ & * \text{pH}^2 - 0,001325 * \text{pH} * \text{SO}_2 \text{ inicial} + 1,09 * \text{pH} * \text{Dosis H}_2\text{O}_2 + 0,002454 \\ & * \text{SO}_2 \text{ inicial}^2 - 0,2392 * \text{SO}_2 \text{ inicial} * \text{Dosis H}_2\text{O}_2 + 19,61 * \text{Dosis H}_2\text{O}_2^2 \end{aligned}$$

La experiencia a) de validación del modelo se realizó adicionando SO₂ a dos cervezas que no contienen conservantes, en dosis de 10, 30 y 50 mg/l. Luego se adicionaron 0,5; 1,0 y 1,5 dosis estequiométricas de H₂O₂, para cada contenido inicial de SO₂ evaluado, y se determinó el contenido final de SO₂.

En la Tabla 1 se presentan los valores iniciales y finales para una de las cervezas estudiadas:

Tabla 1: Valores iniciales y finales de SO₂, luego de remover el mismo mediante el agregado de peróxido de hidrógeno.

Valores iniciales				Valores finales			
	Dosis SO ₂ (ppm)				Dosis SO ₂ (ppm)		
Relación estequiométrica H ₂ O ₂ /SO ₂	10	30	50	Relación estequiométrica H ₂ O ₂ /SO ₂	10	30	50
0,5	7,4	12,9	27,4	0,5	2,5	0,2	0
1	3,6	19,7	26,5	1	2,7	1,5	0
1,5	6,1	15,5	33,8	1,5	3,4	0	0,2

En la experiencia b) de validación del modelo, se determinaron las dosis mínimas de H₂O₂ para la remoción del SO₂ presente en cervezas comerciales de las principales marcas del mercado, resultando para las cervezas 1 y 2; 1,035 y 1,095 dosis estequiométricas de H₂O₂ respectivamente.

Se seleccionó una de las cervezas a las que previamente se les removió el SO₂ y se realizaron fermentaciones acéticas semi-continuas en cultivo sumergido, no observando diferencias respecto del uso de cervezas que no contienen conservantes.

A partir de los resultados experimentales se obtuvo un modelo matemático que permite establecer la dosis necesaria de H₂O₂ para remover el SO₂ presente en efluentes cerveceros, minimizando el SO₂ final así como el remanente de H₂O₂.

El modelo fue validado, aplicándolo sobre cervezas comerciales, que contienen SO₂, logrando una remoción compatible con la fermentación acética posterior.

BIBLIOGRAFÍA

- **Driessen W., Vereijken T.** 2003. Recent developments in biological treatment of brewery effluent. *Inst. & Guild of Brew. Africa Sect. Proc. 9 th Brewing Convention, Victoria Falls, Zambia:* 165-171
- **Fillaudeau L., Blanpain-Avet P., Daufin G.** 2006. Water, wastewater and waste management in brewing industries. *J Clean Prod*, 14: 463-471.
- **Kunze W.** 1999. *Technology brewing and malting.* Editorial VLB, 1 ed, Berlin: 726 p
- **Preedy V. R.** 2009. *Beer in Health and Disease Prevention.* Copyright © 2009 Elsevier Inc. Department of Nutrition and Dietetics King's College London London, UK 1248 p.
- **Seluy, L.G., Isla, M.A.** 2014. A process to treat high-strength brewery wastewater via ethanol recovery and vinasse fermentation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 17043–17050.
- **Seluy, L.G.** 2015. *Procesos de tratamiento y valorización de efluentes líquidos de la industria cervecera.* Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.
- **Vahl JM., Converse JE.** (1980). Ripper procedure for determining sulfur dioxide in wine: collaborative study. *J Assoc Off Anal Chem*, 63:194-199.