



Universitat Autònoma de Barcelona

**ADVERTIMENT.** L'accés als continguts d'aquesta tesi queda condicionat a l'acceptació de les condicions d'ús establertes per la següent llicència Creative Commons:  [http://cat.creativecommons.org/?page\\_id=184](http://cat.creativecommons.org/?page_id=184)

**ADVERTENCIA.** El acceso a los contenidos de esta tesis queda condicionado a la aceptación de las condiciones de uso establecidas por la siguiente licencia Creative Commons:  <http://es.creativecommons.org/blog/licencias/>

**WARNING.** The access to the contents of this doctoral thesis it is limited to the acceptance of the use conditions set by the following Creative Commons license:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=en>



**Universitat Autònoma de Barcelona**

Escola d'Enginyeria.

Departament d'Enginyeria Química, Biològica i Ambiental

**Estudio de los procesos de almacenaje, secado y pelletización de desechos del procesado de la oliva para su reutilización como biocombustible de uso industrial y domiciliario.**

Tesis doctoral

Director y tutor:

Dr. David Gabriel Buguña

Diógenes Antonio Hernández Espinoza

Marzo, 2019



**Título:** **Estudio de los procesos de almacenaje, secado y peletización de desechos del procesado de la oliva para su reutilización como biocombustible de uso industrial y domiciliario.**

**Presentada por:** Diógenes Antonio Hernández Espinoza

**Director y tutor:** David Gabriel Buguña

Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología Ambiental,  
especialidad en Tecnología Ambiental.

ICTA - Instituto de Ciencia y Tecnología Ambientales.

Departament d'Enginyeria Química, Biològica i Ambiental

Escola d'Enginyeria.

Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra.

Parte de este trabajo se ha llevado a cabo en la Universidad de Talca, Chile, Laboratorio de Química de la Facultad de Ingeniería y del Instituto de Química de Recursos Naturales. El financiamiento fue gracias al proyecto PIEI, código 3000018 (programa de Investigación de Excelencia Interdisciplinaria de la Universidad de Talca, Chile).



**DAVID GABRIEL BUGUÑA**, professor agregat del Departament d'Enginyeria Química, Biològica i Ambiental de la Universitat Autònoma de Barcelona.

CERTIFICA:

Que, **DIÓGENES ANTONIO HERNÁNDEZ ESPINOZA** ha realitzat sota la meva direcció el treball titulat: “**Estudio de los procesos de almacenaje, secado y pelletización de desechos del procesado de la oliva para su reutilización como biocombustible de uso industrial y domiciliario.**” el qual es presenta en aquesta memòria i que constitueix la seva tesi per a optar al Grau de Doctor per la Universitat Autònoma de Barcelona.

I perquè en prengueu coneixement i consti als efectes oportuns, presentem a l'Escola d'Enginyeria de la Universitat Autònoma de Barcelona l'esmentada Tesi, signant el present certificat a

Bellaterra, març de 2019

Dr. David Gabriel Buguña



*Este trabajo está dedicado a mi esposa Elizabeth Bottner y a mi hija Emma, por su apoyo incondicional.*

*También a mi madre Sofía y mi padre Bernardino Q.E.P.D y mis hermanos (a) que siempre han sido mi guía para mostrar el mejor camino.*

*Finalmente quiero dedicar este trabajo a mis colegas de la Universidad de Talca y mi profesor guía Dr. David Gabriel Buguña, quienes creyeron en mí y me apoyaron en los momentos más importantes.*





## *Agradecimientos*

Para lograr esta meta he tenido que atravesar muchas barreras, las cuales no habría podido superar principalmente sin la ayuda y colaboración de **mi esposa e hija, por el apoyo incondicional de mis padres**, hermanos, amigos, seres queridos y la siempre oportuna colaboración de mis profesores, compañeros, sobre todo de Dios, ya que todos han contribuido de alguna forma en este largo y anhelado proceso de estudio.

Este postgrado lo he realizado con mucho esfuerzo, dedicación y sobre todo perseverancia, ayudándome a crecer en lo intelectual y personal, que me permitieron adquirir competencias para un mejor desarrollo para mi vida profesional.

Es así como el esfuerzo es una propia virtud de cada persona, que nos permite hacer un sueño realidad, superando las metas propuestas, que nos llevan a lograr alcanzar el momento más alto de la felicidad en lo personal.

Citando a un reconocido político, científico e inventor estadounidense **Benjamín Franklin**:

**“No hay inversión más rentable que la del conocimiento”**



## INDICE

|                   |      |
|-------------------|------|
| Resum .....       | V    |
| Resumen.....      | VIII |
| Abstract.....     | XI   |
| Nomenclatura..... | XIV  |

### **Capítulo 1**

|  |   |
|--|---|
| MOTIVACIONES Y VISIÓN GENERAL DE LA TESIS..... | 3 |
| 1.1. Motivación.....                           | 3 |
| 1.2. Visión general de la tesis.....           | 4 |

### **Capítulo 2**

|  |    |
|--|----|
| 2.1. INTRODUCCIÓN.....   | 9  |
| 2.1.1. El olivo su producción en Chile y en el mundo.....  | 10 |
| 2.1.2. El proceso de producción de aceite de oliva.....  | 14 |
| 2.1.3. Los usos industriales patentados más comunes de los desechos de aceite de oliva.....                          | 16 |
| 2.2. LA COMPOSICIÓN DE LOS ACEITES DE OLIVA Y SUS DESECHOS.....  | 21 |
| 2.2.1 Composición química del aceite de oliva.....   | 21 |
| 2.2.2. Composición de desechos del proceso de producción del aceite de oliva....                                     | 22 |
| 2.2.2.a. Orujo.....  | 24 |
| 2.2.2.b. Alpechín.....   | 25 |
| 2.2.2.c. Alperujo.....   | 27 |
| 2.2.3. Los desechos del proceso de producción del aceite de oliva como un problema ambiental, social y cultural..... | 30 |
| 2.3. LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVS).....  | 33 |
| 2.3.1. El término COVs y sus implicancias.....   | 33 |
| 2.3.2. Orígenes principales de COVs.....   | 36 |
| 2.3.3. Análisis y determinación de COVs en el ambiente.....  | 39 |
| 2.3.4.- Técnicas de muestreo de COVs en el ambiente.....   | 39 |
| 2.3.5. Normativa vigente en Chile de los COVs.....   | 40 |

|  |    |
|--|----|
| 2.4. LOS PELLETS COMO ENERGÍA, UN PRODUCTO A PARTIR DE LOS DESECHOS..... | 44 |
| 2.4.1. Tratamiento de las materias primas para pellets.....              | 46 |
| 2.4.2. Factores que afectan en el proceso de producción de pellets.....  | 48 |
| 2.4.3. Propiedades físicas y químicas de los pellets.....                | 49 |
| 2.4.4. El mercado de los pellets.....                                    | 52 |

### **Capítulo 3**

|                   |    |
|-------------------|----|
| 3. OBJETIVOS..... | 59 |
|-------------------|----|

### **Capítulo 4**

#### 4. MATERIALES Y MÉTODOS

|   |    |
|---|----|
| 4.1. METODOLOGÍA GENERAL Y DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO.....   | 64 |
| 4.2. EQUIPOS, MATERIALES Y MÉTODOS.....   | 66 |
| 4.2.1. Cenizas totales (método mufla – AOAC 940.26).....  | 66 |
| 4.2.2. Determinación de humedad (método horno o estufa – AOAC 945.15).....                            | 67 |
| 4.2.3. Determinación de poder calorífico (norma DIN 51.900 series).....                               | 68 |
| 4.2.4. Proteínas (método kjeldahl – AOAC 979.09).....   | 69 |
| 4.2.5. Determinación materia grasa (método Soxhlet – AOAC 963.15).....                                | 71 |
| 4.2.6. Determinar fibra cruda (método gravimétrico - AOAC 920.169).....                               | 73 |
| 4.2.7. PH.....  | 75 |
| 4.2.8. Determinación de fenoles totales (folin-ciocalteu método en equivalentes de ácido galico)..... | 75 |
| 4.2.9. Determinación de ácidos grasos totales GC/MS (Cert et al. 2000).....                           | 77 |
| 4.2.9. Determinación de COVs por TD-GC/MS.....  | 79 |
| 4.2.10. Análisis de secuenciación de Illumina.....  | 82 |

### **Capítulo 5**

|  |    |
|--|----|
| 5. EVOLUCIÓN DE LOS PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS, LA DIVERSIDAD MICROBIANA Y LAS EMISIONES DE COVs DE LOS RESIDUOS DE LAS ALMAZARAS DE ACEITE DE OLIVA EXPUESTOS A CONDICIONES AMBIENTALES EN DEPÓSITOS ABIERTOS..... | 87 |
|--|----|

|   |     |
|---|-----|
| 5.1. Resumen.....   | 88  |
| 5.2. Introducción.....  | 89  |
| 5.3. Materiales y métodos.....  | 91  |
| 5.3.1. Identificación de las muestras.....  | 91  |
| 5.3.2. Métodos analíticos.....  | 92  |
| 5.3.3. Condiciones ambientales.....   | 94  |
| 5.3.4. Métodos de estadística.....  | 94  |
| 5.3.5. Análisis de secuenciación de Illumina.....   | 94  |
| 5.4. Resultados y discusiones.....  | 95  |
| 5.4.1. Evolución de los parámetros fisicoquímicos de los residuos.....                          | 95  |
| 5.4.2. Relación entre factores ambientales y los parámetros fisicoquímicos de los residuos..... | 101 |
| 5.4.3. Evolución temporal e interrelación entre FAME y COVs.....                                | 104 |
| 5.4.4. Comunidad microbiana.....  | 108 |
| 5.5. Conclusiones.....  | 118 |

## **Capítulo 6**

|   |     |
|---|-----|
| 6. EVALUACIÓN DE LOS CAMBIOS DE CONCENTRACIÓN DE LOS COMPUESTOS ODORANTES EN LA FASE DE SECADO TERMOMECÁNICO DE DESECHOS DE LA EXTRACCIÓN DE ACEITE DE OLIVA..... | 123 |
| 6.1. Resumen.....   | 124 |
| 6.2. Introducción.....  | 125 |
| 6.3. Materiales y métodos.....  | 127 |
| 6.3.1. Identificación de las muestras.....  | 127 |
| 6.3.2. Condiciones ambientales.....   | 127 |
| 6.3.3. Tratamiento y ensayos de las muestras.....   | 128 |
| 6.3.4. Toma de muestras de COVs y condiciones del desorbedor térmico acoplado a un cromatógrafo de gases con detector de masas (TD-GC-MS).....                    | 131 |
| 6.3.5. Preparación de estándares.....   | 132 |
| 6.4. Resultados y discusión.....  | 132 |
| 6.5. Conclusiones.....  | 145 |

## **Capítulo 7**

|  |     |
|--|-----|
| 7. EVALUACIÓN SOSTENIBLE DE LA FABRICACIÓN DE PELLETS QUE COMBINAN RESIDUOS DE LAS INDUSTRIAS DE ACEITE DE OLIVA Y FORESTAL..... | 149 |
| 7.1. Resumen.....  | 150 |
| 7.2. Introducción.....   | 151 |
| 7.3. Materiales y métodos.....   | 153 |
| 7.3.1. Descripción de origen de los materiales.....  | 153 |
| 7.3.2. Descripción del material residual.....  | 154 |
| 7.3.3. Diseño del experimento.....   | 156 |
| 7.3.4. Descripción del proceso de fabricación de pellets.....  | 157 |
| 7.3.5. Determinación de costos de la producción de pellets.....  | 158 |
| 7.3.6. Cálculo de la huella de carbono.....  | 162 |
| 7.4. Resultados y discusión.....   | 165 |
| 7.4.1. Viabilidad técnica de la producción de pellets.....   | 165 |
| 7.4.2. Viabilidad económica y costos de la producción de pellets.....  | 169 |
| 7.4.3. Estimación del impacto ambiental de la producción de pellets...   | 173 |
| 7.5. Conclusiones.....   | 177 |

## **Capítulo 8**

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| 8. CONCLUSIONES GENERALES..... | 181 |
|--------------------------------|-----|

## **Capítulo 9**

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 9. TRABAJOS FUTUROS..... | 188 |
|--------------------------|-----|

## **Capítulo 10**

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 10. BIBLIOGRAFÍA..... | 193 |
|-----------------------|-----|

## RESUM

Donar un ús als residus agroindustrials que actualment no el tenen i que creen problemes de contaminació mediambiental, ajuda a que processos productius tinguin un desenvolupament més sostenible en el temps, atès que tot i aquests residus presenten propietats fisicoquímiques i econòmiques importants, però que depenen de certs processos que encara no estan validats i realitzats.

En el procés agroindustrial d'extracció d'oli d'oliva s'obté un 20% d'oli d'oliva i al voltant d'un 80% són residus, sent els principals la pinyolada i la morca. Quan aquests residus s'emmagatzemen en piscines obertes per a la posterior estabilització o potencial reutilització com a biomassa generen compostos orgànics volàtils (COVs) odorants, producte de la descomposició.

D'acord amb el que s'ha exposat, aquesta tesi se centra en poder buscar una alternativa a l'ús d'aquests residus, com una solució definitiva i amb el menor impacte ambiental possible. Per a això va ser necessari estudiar experimentalment en el temps les seves propietats energètiques i d'emissions que emanen quan són emmagatzemats en condicions ambientals no controlades (hivern a primavera austral). Coneguda l'evolució en el temps dels residus, es va fer necessari determinar el període més adequat per a ser assecats a través d'un sistema pilot i així finalment convertir els residus en biomassa per a la producció de pèl·lets com una solució definitiva. Per tant, aquest desenvolupament es va dividir en tres grans àrees: a) Evolució dels paràmetres fisicoquímics, la diversitat microbiana i les emissions de VOCs dels residus oli d'oliva exposats a les condicions ambientals en els contenidors oberts; b) Avaluació dels canvis de concentració dels compostos odorants en la fase d'assecat termomecànic de residus de l'extracció d'oli d'oliva; c) Avaluació sostenible de la fabricació de pèl·lets que combinen residus de les indústries d'oli d'oliva i forestal.

La primera part de l'estudi, descrita en el capítol 5 d'aquesta tesi, s'orienta a realitzar una caracterització dels COVs emesos mitjançant TD-GC/MS i els canvis en els paràmetres fisicoquímics (cendres, humitat, fenols totals, pH, proteïnes, fibres, olis, greixos) i biològics (diversitat ecològica mitjançant la tècnica de plataforma Illumina tant per bacteris com fongs) dels residus durant 6 mesos. La segona part, descrita en el capítol 6, va permetre conèixer



l'època de l'any més adequada per a l'assecat de la pinyolada i la morca, per minimitzar l'impacte ambiental dels COVs odorants produïts quan s'aplica temperatura, buscant reduir la seva humitat des 80% a 10% - 15% i així quedin disponibles com a font d'energia (biomassa). I la tercera part, descrita en el capítol 7, va consistir a utilitzar la biomassa seca i convertir-la en pèl·lets, per a això, es van fabricar en laboratori 12 diferents combinacions dels materials pinyolada, morca, *Pinus radiata* i *Populus spp.*, Dels quals es van analitzar seves propietats energètiques i físiques utilitzant diferents normes ISO, resultant vuit mostres aptes i que compleixen perfectament la normativa, a excepció de quatre mostres.

Per a les tres àrees desenvolupats en les quals es va dividir l'estudi general d'aquesta tesi, podem dir que va ser un treball reeixit, ja que va permetre obtenir resultats i conclusions que són claus per desenvolupar aquest procés a nivell industrial.

Un resultat important va ser determinar que existeix una correlació estadística forta entre les variables ambientals (temperatura, humitat relativa i precipitacions) i l'evolució de la pinyolada i morca en el temps, especialment la humitat, cendres, així com els olis i greixos. Ara bé, en considerar l'acció de les variables ambientals i com aquestes van evolucionar d'hivern a primavera, sobre la pinyolada i la morca, es va poder concloure que van ser claus perquè certs compostos s'oxidessin, i a més permetessin que microorganismes com fongs i bacteris augmentessin la seva diversitat, degradant la matèria orgànica i generant com a conseqüència olors desagradables, producte de l'augment en la concentració dels COVs derivats d'aldehids, cetones i àcids carboxílics.

Un altre resultat important, és que hi ha temps limitats perquè les deixalles de pinyolada i orujo puguin ser assecats utilitzant sistemes mecànics (tromel) i quedin disponibles com a biomassa útil, sense que les seves emissions generin un impacte ambiental important per l'olor produït. Es va concloure que el temps més adequat és fins al tercer mes d'exposició, atès que posteriorment la quantitat de COVs produïts superen àmpliament els límits de concentració permesos estudiats per diversos autors, especialment compostos com el furfural, hexanal, nonanal, octanal, toluè, àcid acètic i hexà entre d'altres.

Una vegada assecats els residus, es van realitzar diferents combinacions amb biomassa forestal amb l'objecte de produir pèl·lets que poden ser utilitzats de forma domiciliària i industrial segons normativa ISO. De totes les combinacions, la que va resultar més rendible

va ser la barreja pinyolada / *Pinus radiata* 90/10 en pes, ja sigui per costos, com per disminució de les tones de CO<sub>2</sub> emeses anualment.

Finalment, aquest treball demostra que la utilització dels residus de pinyolada i morca per a la producció de pèl·lets és viable tècnica i econòmicament, però per arribar a aquest producte, s'ha de realitzar un tractament adequat dels residus, permetent així disminuir-ne l'impacte ambiental tant per la seva acumulació en predis agrícoles, com per les baixes emissions quan són assecats i acumulats.

## **RESUMEN**

Actualmente los desechos agroindustriales no tienen un uso, lo cual crea problemas de contaminación medioambiental. Los residuos presentan propiedades fisicoquímicas y económicas importantes, si los reutilizamos, éstos pueden ayudar a que los procesos productivos tengan un desarrollo más sostenible en el tiempo, pero que dependen de ciertos procesos que aún no están validados y realizados.

En el proceso agroindustrial en la extracción del aceite de oliva se obtiene un 20% de aceite de oliva y alrededor de un 80% son residuos, siendo los principales el alperujo y el orujo. Cuando estos residuos se almacenan en piscinas abiertas para su posterior estabilización o potencial reutilización como biomasa generan Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) odorantes, producto de la descomposición.

De acuerdo a lo anteriormente expuesto, esta tesis se centra en poder buscar una alternativa al uso de estos desechos, como una solución definitiva y con el menor impacto ambiental posible. Para ello fue necesario estudiar experimentalmente en el tiempo sus propiedades energéticas y de emisiones que emanan cuando son almacenados en condiciones ambientales no controladas (invierno a primavera). Conocida la evolución en el tiempo de los desechos, se hizo necesario determinar el periodo más adecuado para ser secados a través de un sistema piloto y así finalmente ser convertidos estos desechos en biomasa para la producción de pellets como una solución definitiva. Por lo tanto, este desarrollo se dividió en tres grandes áreas: a) Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de VOCs de los residuos aceite de oliva expuestos a las condiciones ambientales en los contenedores abiertos; b) Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva; c) Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.

La primera área de estudio descrita en el capítulo 5 de esta tesis, se orienta en realizar una caracterización de los VOCs emitidos mediante TD-GC/MS y los cambios en los parámetros fisicoquímicos (cenizas, humedad, fenoles totales, pH, proteínas, fibras, aceites, grasas) y biológicos (diversidad ecológica mediante la técnica de plataforma Illumina tanto

para bacterias como hongos) de los residuos durante seis meses. La segunda área descrita en el capítulo 6 permitió conocer la época del año más adecuada para el secado del alperujo y orujo, para minimizar el impacto ambiental de los COVs odorantes producidos cuando se aplica temperatura, buscando reducir su humedad desde 80% a 10% - 15% y así queden disponibles como fuente de energía (biomasa). Y la tercera área, descrita en el capítulo 7, consistió en utilizar la biomasa seca y convertirla en pellets, para ello, se fabricaron en laboratorio 12 diferentes combinaciones de los materiales alperujo, orujo, *Pinus radiata* y *Populus spp.*, de los cuales se analizaron sus propiedades energéticas y físicas utilizando diferentes normas ISO, resultando ocho muestras aptas y que cumplen perfectamente la normativa, a excepción de cuatro muestras.

Para las tres áreas desarrolladas en las cuales se dividió el estudio general de esta tesis, podemos decir que fue un trabajo exitoso, ya que permitió obtener resultados y conclusiones que son claves para desarrollar este proceso a nivel industrial.

Un resultado importante fue determinar que existe una correlación estadística fuerte entre las variables ambientales (temperatura, humedad relativa y precipitaciones) y la evolución del alperujo y orujo en el tiempo, especialmente la humedad, cenizas, así como los aceites y grasas. Ahora bien, al considerar la acción de las variables ambientales y como éstas evolucionaron de invierno a primavera, sobre el alperujo y orujo, se pudo concluir que fueron claves para que ciertos compuestos se oxidaran, además permitieran que microorganismos como hongos y bacterias aumentaran su diversidad, degradando la materia orgánica y generando como consecuencia olores desagradables, producto del aumento en la concentración de los COVs derivados de aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos.

Otro resultado importante, es que hay tiempos limitados para que los desechos de alperujo y orujo puedan ser secados utilizando sistemas mecánicos (tromel) y queden disponibles como biomasa útil, sin que sus emisiones generen un impacto ambiental importante por el olor producido. Concluyéndose que el tiempo más adecuado es hasta el tercer mes de exposición, dado que posterior a eso la cantidad de COVs producido supera ampliamente los umbrales de concentración permitidos estudiados por diversos autores, especialmente compuestos, como el furfural, hexanal, nonanal, octanal, tolueno, ácido acético, hexano, entre otros.

Secos los desechos de alperujo y orujo, se realizaron diferentes combinaciones con biomasa forestal con el objeto de producir pellets que pueden ser utilizados de forma domiciliaria e industrial según normativa ISO. De todas las combinaciones la que resultó más rentable fue la mezcla alperujo/*Pinus radiata* 90/10 en peso, ya sea por costos, como por disminución de las toneladas de CO<sub>2</sub> al año.

Finalmente, este trabajo demuestra que la utilización de los residuos de alperujo y orujo para la producción de pellets es viable técnica y económicamente, pero para llegar a este producto, se debe realizar un tratamiento adecuado de los residuos, permitiendo con ello disminuir el impacto ambiental tanto por su acumulación en predios agrícolas, como por las bajas emisiones cuando son secados y acumulados.

## ABSTRACT

Currently, agro-industrial waste does not have a use creating environmental pollution problems. This type of residues present important physicochemical and economic properties. If we reuse them, they can help productive processes to have a more sustainable development over time, but they depend on certain processes that have not yet been validated and carried out.

In the extraction of olive oil within the agroindustrial process, 20% of olive oil is obtained and about 80% are waste corresponding mainly to alperujo and orujo. When these residues are stored in open pools for later stabilization or potential reuse as biomass, they generate odorous Volatile Organic Compounds (VOCs) as a product of decomposition.

According to the above, this thesis focuses on finding an alternative to the use of these wastes, as a definitive solution and with the least possible environmental impact. Therefore, it was necessary to experimentally study over time the energy and emission properties that they emanate when stored under uncontrolled environmental conditions (winter to spring). Once the evolution of the waste was known, it became necessary to determine the most suitable period to be dried through a pilot system and finally to convert these wastes into biomass for the production of pellets as a definitive solution. Therefore, this development was divided into three main areas: a) Evolution of physicochemical parameters, microbial diversity and VOC emissions of olive oil residues exposed to environmental conditions in open containers; b) Evaluation of changes in concentration of odorant compounds in the thermomechanical drying phase of waste from olive oil extraction; c) Sustainable evaluation of the manufacture of pellets that combine waste from the olive oil and forest industries.

The first study area described in Chapter 5 of this thesis is aimed at making a characterization of VOCs emitted by TD-GC/MS and the changes in the physicochemical (ashes, humidity, total phenols, pH, proteins, fibers, oils, fats) and biological parameters (ecological diversity using the Illumina platform technique both for bacteria and fungi) of the waste for 6 months. The second area described in Chapter 6 allowed to know the most appropriate time of year for the drying of alperujo and orujo to minimize the environmental

impact of the odorous VOCs produced when temperature is applied, seeking to reduce its humidity from 80% to 10% - 15% and so remain available as an energy source (biomass). The third area described in Chapter 7 consisted of using dry biomass and convert it into pellets. Therefore, 12 different combinations of alperujo, orujo, *Pinus radiata* and *Populus* spp. materials were manufactured in the laboratory, from which the energetic and physical properties using different ISO standards were analyzed, resulting in eight eligible samples that perfectly comply with the regulations, except for four samples.

Regarding the three developed areas of this thesis, we can say that it was a successful work, since it allowed obtaining results and conclusions that are key to developing this process at an industrial level.

An important result was to determine that there is a strong statistical correlation between environmental variables (temperature, relative humidity and rainfall) and the evolution of alperujo and orujo over time, especially humidity, ashes, as well as oils and fats. However, when considering the action of environmental variables and how they evolved from winter to spring on alperujo and orujo, it was concluded that they were key for certain compounds to oxidize, and also allowed microorganisms such as fungi and bacteria to increase their diversity, degrading organic matter and generating unpleasant odors, product of the increase in the concentration of VOCs derived from aldehydes, ketones and carboxylic acids.

Another important result is that there are limited times for the waste of alperujo and orujo to be dried using mechanical systems (tromel) and remain available as useful biomass, without their emissions generating a significant environmental impact due to the odor produced. It can be concluded that the most appropriate time is until the third month of exposure, since after that the amount of VOCs produced far exceed the permitted concentration thresholds studied by various authors, especially compounds, such as furfural, hexanal, nonanal, octanal, toluene, acetic acid, hexane among others.

Once alperujo and orujo wastes are dried, different combinations were made with forest biomass in order to produce pellets that can be used in houses and industries according to ISO standards. Among all the combinations, the most profitable was the alperujo/*Pinus radiata* mixture 90/10 by weight, either due to costs or to a reduction in tons of CO<sub>2</sub> per year.

Finally, this work demonstrates that the use of alperujo and orujo residues for the production of pellets is technically and economically feasible, but to reach this product, an adequate treatment of the waste must be carried out, thereby reducing the environmental impact both by its accumulation in agricultural land, and by the low emissions when they are dried and accumulated.



## NOMENCLATURA

|                          |  |
|--------------------------|--|
| $\text{AlCl}_3$          | Tricloruro de aluminio                         |
| Ar                       | Argón  |
| BDMT                     | Bone Dried Metric Ton                          |
| C/N                      | Carbono/Nitrógeno                              |
| $\text{C}_2\text{Cl}_4$  | Tetracloroetileno                              |
| $\text{C}_2\text{H}_6$   | Etano  |
| $\text{C}_2\text{HCl}_3$ | Tricloroetileno                                |
| $\text{CCl}_4$           | Tetracloruro de carbono                        |
| CFCs                     | Clorofluorocarbonos                            |
| CO                       | Monóxido de carbono                            |
| $\text{CO}_2$            | Dióxido de carbono                             |
| COSV                     | Compuestos orgánicos denominados semivolátiles |
| COVs                     | Compuestos Orgánicos Volátiles                 |
| $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | Diclorometano                                  |
| $\text{CH}_4$            | Metano   |

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| DBO <sub>5</sub>               | Demanda biológica oxígeno en 5 días     |
| DBO <sub>5</sub>               | Demanda bioquímica de oxígeno en 5 días |
| DQO                            | Demanda Química de Oxígeno              |
| DQO                            | Demanda Química de Oxígeno              |
| EPSs                           | Exopolisacáridos                        |
| Fe                             | Hierro                                  |
| FROG                           | Fracción de Gas Orgánico Reactivo       |
| FT                             | Fenoles totales                         |
| GJ kg <sup>-1</sup>            | Giga Julio por kilo                     |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | Peróxido de Hidrógeno                   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Ácido sulfúrico                         |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | Ácido fosfórico                         |
| HCl                            | Ácido clorhídrico                       |
| HF                             | Ácido fluorhídrico                      |
| HFCs                           | Hidrofluorocarbonos                     |
| kPa                            | Kilo pascales                           |
| lb                             | Libras                                  |

|                         |   |
|-------------------------|---|
| M                       | Molaridad                               |
| M€                      | Millones de euros                       |
| MJ kg <sup>-1</sup>     | Mega Julios por kilo                    |
| MMTon año <sup>-1</sup> | Millones de toneladas por año           |
| Mton año <sup>-1</sup>  | Miles de toneladas por año              |
| MWh                     | Mega watts hora                         |
| N                       | Normalidad                              |
| N <sub>2</sub>          | Nitrógeno                               |
| Na                      | Sodio                                   |
| NO <sub>x</sub>         | Óxidos de nitrógeno                     |
| O <sub>2</sub>          | Oxígeno                                 |
| O <sub>3</sub>          | Ozono                                   |
| PC                      | Poder calorífico en MJ kg <sup>-1</sup> |
| PHAs                    | Polihidroxicanoatos                     |
| PM                      | Material particulado                    |
| ppbv                    | partes por millón volumétricas          |
| ppm                     | partes por millón                       |

|                        |   |
|------------------------|---|
| pptv                   | partes por trillón volumétricas   |
| PYME                   | Pequeña y mediana empresa   |
| RILes                  | Residuos líquidos industriales  |
| ROG                    | Gas Orgánico Reactivo   |
| SH <sub>2</sub>        | Ácido sulfhídrico   |
| SO <sub>x</sub>        | Óxidos de azufre  |
| TD-GC/MS               | Cromatógrafo de gases con detector de masa, acoplado a un desorbedor térmico. |
| TOG                    | Gas Orgánico Total  |
| UE                     | Unión europea   |
| OUT                    | Unidad operacional taxonómica   |
| US\$ ton <sup>-1</sup> | Dólares por toneladas   |
| UTB                    | Unidad térmica británica  |



**CAPÍTULO 1**

**MOTIVACIONES Y VISIÓN GENERAL DE LA TESIS**



## **1. MOTIVACIONES Y VISIÓN GENERAL DE LA TESIS**

### **1.1 MOTIVACION**

En el período 2016-2017, la producción de aceite de oliva alcanzó un monto mundial de 2,9 millones de toneladas, donde la Unión Europea utilizó el 62% de la producción que corresponde a 1,8 millones de toneladas, las cuales están concentradas en España, Italia y Grecia (International olive Council, 2018). De esta cantidad Chile sólo representa un 0,5%, pero posee un aumento progresivo en los últimos años, particularmente por la incorporación de los productos chilenos en el mercado nacional e internacional, especialmente en países como China, EEUU y Australia. Llegando hoy en día a unos 1.700 millones de consumidores. Estas cifras han generado un crecimiento sostenido en la superficie plantada de olivos en Chile, aumentando en un 32% respecto al año 2004 (Chileoliva 2018).

El aumento sostenido de la producción ha llevado a un aumento de residuos, ya que en su proceso de extracción se obtiene un 20% en peso de aceite de oliva y alrededor del 80% en peso son residuos. Generándose hoy en día, unas 42.000 mil toneladas de este residuo en la Región del Maule, Chile, y a nivel país aproximadamente 260.000 toneladas. Estos residuos, las empresas los acumulan en terrenos agrícolas, generando vertederos no regulados con consecuencias ambientales graves por su acumulación y olores generados.

Los estudios de impacto ambiental presentados por estas empresas para la instalación de las almazaras, indican que el alperujo sería utilizado para ser dispuesto en una cantidad de 7 kg por m<sup>2</sup> de terreno entre hileras, situación que no genera buenos resultados para las plantas de olivo (secándolas), transformando así los desechos del aceite de oliva, en residuos sin utilización y que hoy en día están siendo acumulado en los mismos predios agrícolas donde se produce. La normativa ambiental chilena (DS. N° 594 of. 1999; DS N° 148 of. 2003), no clasifica este tipo de derivados de la producción de aceite de oliva como peligrosos, ya que provienen de un alimento de consumo humano, no obligándolos a su disposición en vertederos industriales.

Lo anterior implica un gran desafío que es dar una solución definitiva a los desechos del aceite de oliva y con una gran proyección económica, social y ambiental. Ya que su comportamiento como biomasa (10% - 15% de humedad), es similar o superior a otros residuos utilizados como biomasa en cuanto a su poder calorífico, generando energía de



similares características en la fase de combustión. No obstante, esta solución requiere de un trabajo investigativo tendiente a generar información respecto al comportamiento físico, biológico y químico tanto en la fase sólido líquido como de la fase gaseosa (compuestos odorantes) de los desechos de alperujo y orujo cuando son almacenados y secados.

## **1.2. VISIÓN GENERAL DE LA TESIS**

En este primer capítulo de la tesis se presentan las motivaciones y el resumen de la tesis. En el capítulo 2 se presentan la introducción general, donde se plantean conceptos generales, además de los aspectos técnicos, que dicen relación con investigaciones asociadas tanto a la caracterización como al uso y aplicaciones de los residuos del proceso del aceite de oliva. Con esta información es posible hacerse una idea constructiva de los problemas ambientales que generan estos desechos cuando son almacenados en el tiempo. Como además éstos poseen un alto aporte energético y muchos posibles usos que se pueden llevar a cabo si se desarrolla un procedimiento adecuado en su manejo.

Otro aspecto importante a considerar en esta temática son los COVs, cuyas moléculas se desprenden al ambiente, ya sea por una causa natural como los factores ambientales (temperatura, humedad relativa, viento, etc.) o factores artificiales, por ejemplo, instantes que aumentan las temperaturas a una materia prima y produce la liberación de los COVs al ambiente. Esta consecuencia para ambos casos tiene un problema ambiental complejo que es generar emisiones odorantes que afectan normalmente a las poblaciones aledañas donde se realizan estos tipos de procedimientos.

Finalmente, un tercer aspecto que se analizará será la producción de pellets como fuente energética, pero con una contribución ambiental importante y dice relación con utilizar biomasa procedente de desechos para ser mezclados con biomasa forestal (pellets actuales) y producir pellets con las mismas características de los que existen en el mercado.

En el capítulo 3, se exponen los objetivos generales y específicos de la tesis. El capítulo 4 es una compilación de todos los materiales y métodos empleados en esta tesis y las variables de proceso más importantes aquí realizadas.

Los capítulos 5, 6 y 7 contienen los resultados obtenidos durante la tesis. En el capítulo 5 se estudiaron las emisiones mediante TD-GC/MS del orujo y alperujo en relación a los cambios en los parámetros físicos-químicos (cenizas, humedad, fenoles totales, pH, proteínas, fibras, aceites, grasas) y biológicos (diversidad ecológica en plataforma Illumina tanto para bacterias como hongos) de los residuos durante seis meses. Además de las relaciones estadística con la evolución de las variables ambientales (temperatura, humedad relativa, precipitaciones) y sus efectos sobre los parámetros fisicoquímicos más relevantes a fin de evaluar su incidencia en los COVs odorantes en el tiempo.

En el capítulo 6 se estudiaron durante un período de seis meses las emisiones producidas cuando el alperujo y orujo es secado en un tromel de secado rotatorio piloto a 450 °C, desde una humedad de 80% en peso a 10% en peso - 15% en peso, mientras el alperujo y orujo permanecían almacenado en contenedores en condiciones ambientales no controladas. Los resultados indican que a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento de los desechos en ambientes no controlados, la emisión de compuestos odorantes aumenta, producto de los cambios biológicos y químicos causados por el tiempo y la exposición del clima.

En el capítulo 7 se estudió la reutilización del alperujo y orujo secados, como se planteó en el capítulo 6, como biomasa peletizable. Implicando que, para llegar a este producto final era necesario mezclar con biomasa forestal (*Pinnus radiata* y *Populus spp*), para poder lograr un pellet que cumpla con la normativa internacional para pellets (ISO 17225-1), además se estimó los costos de producción de estos pellets, como también los ahorros de las emisiones de CO<sub>2</sub>, en comparación cuando se producen pellets sólo de biomasa forestal.

Posteriormente, en el capítulo 8 se realizó un análisis de cada uno de los resultados concluyentes descritos en los capítulos 5, 6 y 7, a fin de proponer los procedimientos más adecuados de almacenamiento y secado de los desechos de alperujo y orujo en el tiempo. Además de establecer las emisiones y compuestos odorantes más importantes que se generan cuando son almacenados y secados, junto a las recomendaciones en las mezclas para generar el mejor producto a nivel de mercado con menos emisiones de CO<sub>2</sub> y costos. Como también recomendaciones de temas de investigación a futuro. Finalmente, el capítulo 9 contiene las referencias utilizadas a lo largo de esta tesis.



**CAPÍTULO 2**  
**INTRODUCCIÓN**



## **2.1. INTRODUCCIÓN**

Hoy en día los países industrializados que poseen economías a gran escala necesitan abundantes cantidades de energía sólo para mantener su funcionamiento y nivel de vida. Por otro lado, los países en vías de desarrollo requieren incrementar sus consumos energéticos para sostener su crecimiento (IEA, 2008). En Chile, el Comité de Seguridad Energética afirma que es necesario mantener un abastecimiento seguro y confiable de energía, siendo éste prioritario para el desarrollo económico y social (CNE, 2010a). Sin embargo, la falta y costos (económicos, ambientales y sociales) de fuentes energéticas convencionales, tales como el petróleo, carbón y gas natural, apunta que este crecimiento debe ser compensado involucrando otras fuentes energéticas como las centrales termoeléctricas e hidroeléctricas, biomasa, centrales solares, eólicas y mareomotrices, entre otras (Morata, 2011).

Sin embargo, desde la crisis del petróleo en los años 70, a nivel mundial se inició un proceso de investigación y análisis sobre el uso de biomasa para fines energéticos. Bajo este sentido se encontró una gran oportunidad, ya que se podía utilizar para la cocción de alimentos y calefacción doméstica, y para actividades productivas artesanales, industriales y de servicios. No obstante, los combustibles biomásicos, si bien han sido progresivamente desplazados por combustibles fósiles, aún se mantienen con gran actividad en el mercado y especialmente hoy en día, desde las últimas décadas por el aumento de la contaminación.

En base a esta demanda, se puede observar que una de las alternativas importantes para este desarrollo es la biomasa, en la que la biomasa forestal posee un potencial de generación de energía (electricidad y calor), estimada en 101.036.323 MWh con un 30% de humedad (Altamirano et al. 2015). Por otra parte, otra biomasa que representa un aporte importante es la agrícola y agroindustrial, dado que está disponible en una alta cantidad y representa un potencial energético importante. Bajo esta premisa en Estados Unidos se producen unos 100 MMTon año<sup>-1</sup>, proveniente de rastrojo de maíz, paja de trigo, pasto, residuos forestales, madera (Oliver and Khanna, 2017).

Los motivos principales que han incentivado el uso de estos combustibles en la generación eléctrica son de índole histórica, dado que en el pasado la generación de electricidad utilizando la combinación de caldera, motor a vapor y generador eléctrico era la

solución más corriente disponible en el mercado; puesto que en la mayoría de los casos había una gran cantidad de combustibles vegetales que estaban disponibles y que constituían una solución rentable (principalmente en las zonas rurales). Es por ello que este tipo de combustibles hoy en día representa importantes beneficios. Así, cuando se encuentran disponibles con ciertas condiciones de calidad como la humedad y en cantidades considerables, son una solución energética competitiva, frente a otras alternativas como los combustibles fósiles y la electricidad. El utilizar combustibles derivados de la biomasa con fines energético para calefacción y electricidad generan una nueva oportunidad para diversificar los mercados de las materias primas y productos provenientes del sector agrícola y forestal. Por otro lado, los fuertes cambios que se están produciendo en el sector energético a raíz de los cambios políticos, legislativos e institucionales, además de las emisiones generadas por combustibles fósiles a nivel global abren nuevas oportunidades para estas fuentes de energía como es la biomasa. Además, la biomasa transformada en distintos formatos como fuente de energía y asociada a las nuevas tecnologías existentes en los mercados hacen que se diferencien entre ellas para producir diferentes formas de energía.

Bajo esta perspectiva, especial atención son los desechos agroindustriales provenientes del aceite de oliva, que son el motivo estudio en esta tesis, dado que su producción se ha incrementado exponencialmente, conllevando a que en la temporada 2015-2016, se produjeron unos 3,2 MMton año<sup>-1</sup> a nivel mundial y unas 17 Mton año<sup>-1</sup> en Chile (Chileoliva 2017), mientras que en España (Andalucía) se produjeron entre 1 y 2,5 Mton año<sup>-1</sup> y en Turquía unas 200-250 Mton año<sup>-1</sup> (Guneser et al. 2017).

### 2.1.1. El olivo su producción en Chile y en el mundo.

Es un árbol de tronco corto y grueso, posee una corteza lisa de color gris, copa ancha y ramosa, hojas perennes y opuestas, de color verde. El olivo produce el fruto denominada oliva o aceituna, fruta carnosa y aceitosa de la que se extrae el aceite de oliva. Cada árbol en su máximo estado de producción (4 años), produce unos 15 a 20 kg de frutas por año.

A nivel mundial, la olivicultura se encuentra presente en 58 países distribuidos a lo largo de los 5 continentes, registrándose actualmente un total de 11.512.015 hectáreas plantadas, con producciones anuales medias de aceituna que llegan a alcanzar intervalos de

entre 17 y 22 millones de toneladas, la que se distribuye en un 13,39% a conserva, mientras que el 86,61% se dedica a la producción de aceite de oliva. De tal modo que se estima que la cifra de negocios anual estaría entre 9.500M€ y 13.500M€, lo que generaría un nivel de empleo por encima de 35 millones de personas (Vilar y Enrique 2018).



**Tabla 2.1.** Distribución de superficie mundial por continentes.

| Continente   | Superficie de olivas |                |                  |                |                  |                |
|--------------|----------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|
|              | Producción olivícola |                |                  | mesa           |                  |                |
|              | Hectáreas            | Proporción (%) | Hectáreas        | Proporción (%) | Hectáreas        | Proporción (%) |
| África       | 3.514.800            | 30,53          | 457.035          | 29,64          | 3.057.765        | 30,67          |
| América      | 298.150              | 2,59           | 120.607          | 7,82           | 177.543          | 1,78           |
| Asia         | 1.394.219            | 12,11          | 262.666          | 17,04          | 1.131.553        | 11,35          |
| Europa       | 6.265.896            | 54,43          | 700.284          | 45,42          | 5.565.612        | 55,82          |
| Oceanía      | 38.950               | 0,34           | 1.267            | 0,08           | 37.683           | 0,38           |
| <b>Total</b> | <b>11.512.015</b>    | <b>100</b>     | <b>1.541.859</b> | <b>100</b>     | <b>9.970.156</b> | <b>100</b>     |

Fuente: Vilar y Enrique 2018.

En Chile el cultivo del olivo tiene una larga tradición, donde su origen se remonta al año 1.560 cuando árboles procedentes de Lima, Perú, fueron plantados en el valle de Azapa, (actualmente la región de Arica y Parinacota). Vilar y Enrique (2018)..

Actualmente, en este contexto, Chile representa el 0,4% de la producción mundial con 21.904 hectáreas plantadas, con las variedades de Picual, Arbequina, Frantoio, Gordal Sevillana y Manzanilla de Sevilla distribuidas entre la I y la VIII Región y con una producción anual de aceite que asciende a 1.229.200 toneladas (MINAGRI 2018). Según datos (Chileoliva, 2015; CORFO, 2016) se espera que estas cifras aumenten considerablemente al respecto a años anteriores, ya que se estima una proyección para el año 2020 de más de 33.000 hectáreas de olivares. En el año 2016, en la región del Maule, Chile, existían unas 5.134 hectáreas plantadas, representando el 23,43% del total país, con un promedio de producción de 13 toneladas por hectárea y con 13 almazaras en producción (MINAGRI 2018). En cuanto al mercado nacional, el consumo de aceite de oliva ha mostrado una tendencia clara hacia el alza en los últimos 10 años, se ha pasado desde los 81g que se consumían en los años 90 a más de 597 cm<sup>3</sup> en el año 2011 (Chileoliva, 2012). Actualmente en Chile existen 51 almazaras a nivel país (ver Tabla 1.2), donde la mayoría de éstas están distribuidas y ubicadas en los mismos predios agrícolas donde existen las plantaciones de los olivos. De acuerdo a la distribución es importante comentar que la mayoría de estas empresas se encuentran ubicadas en la zona central del país, donde el 25% está en la séptima región del Maule.

**Tabla 2.2.** Distribución de almazaras por región en Chile.

| Regiones  | Nº Almazaras |
|---|--------------|
| Primera región, Tarapacá                            | 1            |
| Tercera región, Atacama y Coquimbo                  | 5            |
| Cuarta región, Coquimbo                             | 9            |
| Quinta región, Valparaíso                           | 8            |
| Sexta región, Libertador general Bernardo O'Higgins | 8            |
| Séptima región, Maule                               | 13           |
| Región metropolitana de Santiago.                   | 7            |

Fuente: Infoagro, 2018.

2.1.2. El proceso de producción de aceite de oliva.

Para la elaboración del aceite de oliva, el primer paso consiste en recolectar la aceituna para posteriormente trasladarla a los centros de elaboración de aceite de oliva o almazaras. Esta industria puede estar estructurada en sociedades cooperativas o propiedades de industriales. En el proceso de producción se llevan a cabo varios procesos para llegar al producto final que es el aceite de oliva, para lo cual Hermoso et al. 1991, los clasifica en las siguientes fases que son: a) recolección del olivo; b) transporte de la aceituna hasta la almazara; c) recepción, limpieza, lavado y almacenamiento del fruto; d) preparación de la pasta: molienda y batido; e) separación de la fase sólida, por presión o por centrifugación; f) separación de la fase líquida, por decantación y/o centrifugación; g) almacenamiento y conservación del aceite; h) envasado y comercialización. De los procesos anteriormente descritos y dependiendo de cómo se extraigan las frutas de los campos de producción se pueden distinguir tres categorías generales:

- Monovarietal: Obtenido a partir de una sola variedad de aceituna.
- Coupage: Producido a partir de diversas variedades.
- Denominación de Origen: Generado a partir de aceitunas procedentes de una determinada área geográfica, donde se la elabora y embotella.

Una vez procesadas las frutas se pueden extraer tres tipos de aceite de oliva: el virgen extra, el virgen y el aceite de oliva lampante. Estos tres productos son aptos para el consumo, por lo tanto, susceptibles de ser envasados directamente para su distribución y comercialización. El aceite de oliva virgen extra, tiene una acidez libre máxima, expresada en ácido oleico, de 0,8 g por 100 g y cuyas otras características se ajustan a las establecidas para esta categoría. Este tipo de aceite es de máxima calidad, se obtiene directamente de aceitunas en buen estado únicamente por procedimientos mecánicos, con un sabor y olor intachables y libres de defecto. El aceite de oliva posee una acidez libre máxima, expresada en ácido oleico, de 2 g por 100 g y cuyas otras características se ajustan a las establecidas para esta categoría. Este aceite sigue los mismos parámetros de calidad que el aceite de oliva virgen extra, en cuanto a los métodos de obtención. La diferencia es que no puede superar los 2° de acidez. El aceite de oliva lampante, su acidez libre, expresada en ácido oleico, de más de 2 g por 100 g y/o cuyas otras características se ajustan a las establecidas para esta categoría. Es aceite virgen defectuoso y que por tanto no se puede consumir directamente como los otros

aceites vírgenes. Su nombre le viene de la utilidad que se le dio en tiempos pasados como combustible para las lámparas o candiles. Procede únicamente de aceitunas, pero de baja calidad, debido en su mayor parte a las aceitunas del suelo, las heladas, picadas, etc.

De lo anteriormente expuesto, el aceite de oliva se puede extraer de tres formas: a) presado tradicional, que genera aceite, agua y torta de olivo; b) dos fases, es cuando se obtiene aceite y alperujo; c) tres fases, es cuando se obtiene aceite, alpechín y orujo (Kapellakis et al. 2008; Markou et al. 2010; Albuquerque et al. 2004). Todos estos procesos generan desechos que son perjudiciales para la tierra y las plantas (Markou et al. 2010). (Ver Figura 1.1).

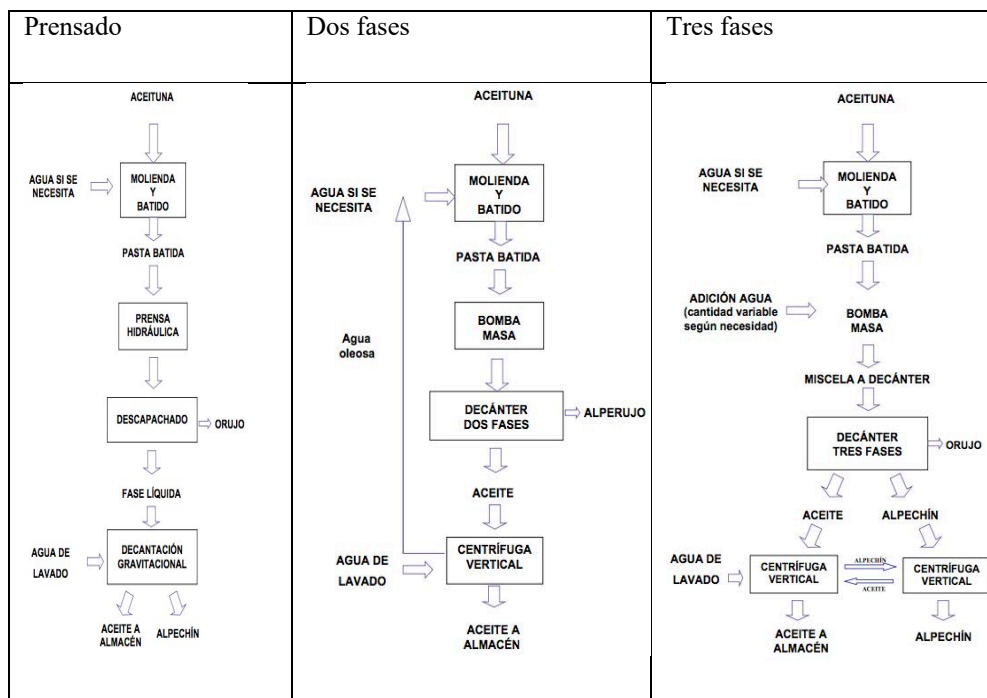


Figura 2.1: Diagrama de bloques de extracción de aceite de oliva, Calbo, 2013.

De los procesos descritos anteriormente, actualmente a nivel mundial y al igual que en Chile, los sistemas más utilizados son los de dos fases, porque consumen menos agua y desaparece el alpechín que generaba un alto impacto ambiental (Espionola, 1997). Además,

disminuye el consumo eléctrico (Albuquerque et al. 2004). Actualmente los desechos sólidos del aceite de oliva que son alperujo y orujo corresponden al 80% de la producción, que se obtiene de acuerdo a su proceso de dos o tres fases (Albuquerque et al. 2004; Hernández et al. 2014).

### 2.1.3. Los usos industriales patentados más comunes de los desechos de aceite de oliva.

En la actualidad diversos son los usos industriales que se le han podido dar a los residuos del aceite de oliva, donde pueden ser utilizados como enmienda en los suelos agrícolas bajo algunos requisitos específicos. La aplicación de alpechín a los suelos debe implementarse con racionalidad dado que la alta concentración de fenoles poliméricos tiene un efecto bacteriostático bien conocido sobre los microorganismos y cierto efecto fitotóxico sobre los cultivos (Espionola, 1997).

En el año 1997 se publica la patente EP0718397A3, donde se propuso someter al alpechín a una serie de procesos de separación acelerada de sólidos, por evaporación, para la preparación de fertilizantes líquidos. Por otra parte, la patente EP2789598 (A1), del año 2015 describe el proceso que se lleva a cabo cuando los desechos se secan al sol, y una vez que se alcanza la concentración deseada de nutrientes de compostaje, comienza el ciclo en un recipiente cerrado con la adición de residuos orgánicos, donde los desechos son nuevamente secados al sol. En el año 2014, se desarrolló la patente WO2014155141 (A2), esta invención se refiere al tratamiento electrolítico de aguas residuales de residuos de aceite de oliva para la recuperación de aceite residual, la eliminación y la valorización de los sólidos bajo un proceso sostenible. Otra patente importante de analizar es la US20090023815A1, del año 2008, que incorpora un proceso para el tratamiento de las aguas residuales de la fabricación del aceite de oliva, permitiendo la desintoxicación de las mismas aguas en un 85% para uso civil y riego, así como también una recuperación de Tyrosol e Hidroxityrosol altamente puros a través de oxidación catalítica. Sin embargo, otra patente que habla sobre la extracción del hidroxityrosol es la WO2004005228, la cual, comprende la acidificación de las aguas residuales de la almazara seguido de extracciones por disolventes orgánicos y fluidos supercríticos. Sin embargo, en el año 2017 fue publicada la patente TN2015000435, donde se refiere al tratamiento electrolítico de aguas residuales de almazara con eliminación y

recuperación de aceite residual y valorización de los sólidos y posteriormente al paso de las aguas residuales tratadas a través de carbón activado y su tratamiento final por ósmosis inversa, con recuperación de cloruro sódico que se recicla. De acuerdo a un reciente estudio, los materiales tratados térmicamente mostraron una reducción progresiva de fracciones de alquinos acopladas al enriquecimiento en productos aromáticos. Además, numerosos compuestos presentes en la materia orgánica (ácidos grasos, compuestos fenólicos, ácidos triterpénicos) se redujeron o desaparecieron por completo (Marra et al. 2018). Otra forma de eliminar los compuestos fenólicos de los desechos del aceite de oliva es a través de la patente CN107986370A del año 2018, que proporciona un método de eliminación de compuestos de fenólicos en aguas residuales, cuyo compuesto extractante contiene acetato de decilo y dodecano, estos últimos no tienen ningún olor especial, no son tóxicos, corrosivos y son degradables. La tasa de eliminación de fenoles no sería inferior al 98,8%, y el efecto de eliminación es relativamente bueno.

En este mismo sentido y con el fin de eliminar lignina y/o hemicelulosas de estos desechos, pero sin dañar la celulosa se han desarrollado procedimientos que tienen como finalidad dejar la biomasa susceptible al ataque por enzimas, u otras sustancias que degraden la celulosa para obtener de esta últimas algunos productos con valor agregado como biocombustible. Entre los estudios destaca el pretratamiento químico con disoluciones básicas tales como el amoníaco (Harley et al. 1985), hidróxido sódico (Paul et al. 1986),  $H_2O_2$  (Sun et al. 2004),  $O_3$  (Haluk y Trojanowski, 1986) y ciertos disolventes orgánicos (Holtzapple, 1984). Por otra parte, también se han desarrollado algunos métodos que atacan estos desechos con otros químicos tales como  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $AlCl_3$  y  $H_3PO_4$  (Álvarez et al. 2005), complejos metálicos, como el tratamiento de Fe y Na (Hamilton et al. 1984), organosolventes (Stockberger, 1993). Otros estudios importantes de analizar son los biológicos, ya que estos desechos al ser tratados con microorganismos permiten la metabolización de algunos compuestos tóxicos en su estructura, logrando con ello, transformarlos en un sustrato utilizado para la fermentación de los azúcares (López et al. 2004). Hongos también se han utilizado, en base seca de estos desechos extractados, permitiendo la degradación de la lignina y celulosa, así como de degradar sustancias tóxicas como los fenoles (Madrid et al. 1996). Por otra parte, la incubación con hongos saprobios de los desechos, se logra la disminución casi en su totalidad de los compuestos fenólicos y, por ende, la disminución de la fitotoxicidad del residuo sobre las plantas (Sampedro, 2005).

Además, de lo anteriormente expuesto, estudios realizados por Christoforou (2016), describen que los desechos sólidos del proceso de la oliva son una importante fuente de energía si se utilizaran, dado que su poder calorífico está entre los 15,6 MJ kg<sup>-1</sup> a 19,8 MJ kg<sup>-1</sup> en base seca. Sin embargo, uno de sus inconvenientes es el alto contenido de humedad que poseen: 60% - 70% respectivamente (Rincón et al. 2014; Hernández et al. 2014). En el caso particular de que los desechos sólidos del proceso de la oliva (alperujo y orujo), puedan ser utilizados como energía, que es uno de los grandes propósitos de esta tesis, debemos avanzar en lograr un proceso de secado amigable con el medio ambiente, además de una serie de procesos, como el almacenamiento, traslado, uso y emisiones (bajo material particulado). Con las soluciones anteriores desarrolladas se puede lograr una solución definitiva en su transformación a pellets, como destino final de estos residuos previamente tratados y almacenados. Christoforou et al. (2016), demuestra que existe una viabilidad técnica y económica de producir pellet a partir de los desechos sólidos del proceso de la oliva, donde sus costos de entrada del mercado estarían bajo los US\$ 184 ton<sup>-1</sup>, pudiendo contribuir en los hogares, los sectores industriales y agrícolas, pero mezclado con otras biomásas, ya que por sí sola y por sus propiedades fisicoquímicas, no cumple con la normativa ISO 17225-2 para estos biocombustibles propuesta por la Unión Europea, especialmente los valores de durabilidad mecánica (Barbanera et al. 2016).

El pellet es un combustible fabricado casi en su totalidad para calefacción, donde sus principales competidores son la leña, parafina, electricidad, gas licuado y gas natural, siendo la leña el único producto que lo supera en el ámbito económico, pero no en sus ventajas medioambientales, facilidad de transporte, uso y almacenamiento. El pellet de madera es un combustible sólido, generalmente de forma cilíndrica, fabricado a partir de madera pulverizada sin tratar, extraída del conjunto del árbol y aglomerada con o sin ayuda de ligantes (Rivera y Lima, 2018).

En Chile, que es el país en que se centra este estudio los pellets se producen a partir de residuos del proceso de aserrío y remanufactura de la madera de pino en los aserraderos, tales como aserrín y viruta, aunque también se pueden utilizar astillas de madera. En el proceso de obtención de pellets se da en primer lugar la trituración de la materia prima hasta obtener el aserrín con el tamaño adecuado para el calibre del pellet y con la menor humedad posible. Para realizar estos procesos, normalmente se utiliza un molino de martillos para obtener un material refinado y uniforme con un tamaño no superior a los 4 mm de longitud

(Rivera y Lima, 2018). El consumo de pellets en Chile es muy reciente y aún se encuentra en una etapa incipiente, sin embargo, en el año 2015 el pellet tuvo un consumo total residencial de aproximadamente 11 Mton<sup>-1</sup>, distribuías en 8.537 viviendas de zonas urbanas de estrato socioeconómico alto, donde su distribución por regiones considero la región del Bío Bío (7.582 viviendas), la de La Araucanía (434) y la de Los Ríos (447), con un consumo promedio por hogar de 1.238 kg año<sup>-1</sup> en la Región del Bío Bío, 1.200 kg año<sup>-1</sup> en la Región de La Araucanía y 1.649 kg año<sup>-1</sup> en la Región de Los Ríos, (Rivera y Lima, 2018). Sin embargo, estas cifras en los últimos tiempos han ido cambiando aumentando significativamente el uso de pellet en los hogares, alcanzando un 2% de los hogares chilenos en 2017, principalmente en las regiones de La Araucanía, Los Ríos, Los Lagos, Bío Bío y Maule, donde existen planes de descontaminación atmosféricas vigentes que usan el recambio de calefactores a leña ineficientes por estufas a pellets (Ministerio del medio ambiente 2018).

Como la demanda en los últimos años de los pellets ha ido en aumento a generado que entre las regiones de O'Higgins y Aysén existan 21 empresas productoras de pellets en Chile, siendo su principal insumo desechos de la madera procedente de *Pinnus radiata*, de estas empresas productoras, un 39% utiliza materia prima propia (que obtienen de sus procesos de aserradero), un 17% utiliza materia prima propia y de terceros, y el 44% compra toda la materia prima a terceros. El 89% de las plantas no paran su producción en todo el año y el resto paraliza su actividad en los meses de octubre a enero de cada año. De la producción total, el 61% fue destinado al mercado domiciliario (58.000 ton, 20% en venta directa y 41% a través de terceros), un 19% fue destinado a clientes institucionales (como hospitales, municipios y colegios), un 16% a los clientes industriales y el resto (4%) se exporta (Ministerio de energía 2017). Ahora bien, si analizamos el pellet, desde un punto de vista de las emisiones del gas invernadero CO<sub>2</sub>, el pellet y el queroseno son los combustibles que mayores emisiones tienen por millón de UTB, pero debemos tomar en cuenta que el pellet es actualmente considerado como neutral en la emisión de CO<sub>2</sub> al provenir de fuentes renovables. En el caso del que cual está compuesto principalmente el gas natural, es en sí mismo un gas de efecto invernadero con un efecto mayor que el CO<sub>2</sub> (25 veces superior), por lo que su liberación a la atmosfera en el momento de su extracción y transporte puede ocasionar un daño ambiental importante (Rivera y Lima, 2018).



**Tabla 2.3.** Factores de emisión de gases invernadero y contaminantes por combustible

| Combustible | CO <sub>2</sub><br>(lb/MMUTB) | N <sub>2</sub> O<br>(lb/MMUTB) | NO <sub>x</sub><br>(lb/MMUTB) | CO<br>(lb/MMUTB) | SO <sub>2</sub><br>(lb/MMUTB) | MP 10/2,5<br>(lb/MMUTB) |
|-------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Butano      | 140,2                         | 0,0088                         | 0,1470                        | 0,0824           | 0,0009                        | 0,0020                  |
| Propano     | 136,6                         | 0,0098                         | 0,1400                        | 0,0820           | 0,0011                        | 0,0022                  |
| Gas Natural | 117,6                         | 0,0022                         | 0,0922                        | 0,0392           | 0,0006                        | 0,0019                  |
| Qeroseno    | 154,0                         | 0,0004                         | 0,1300                        | 0,0400           | 1,0100                        | 0,0030                  |
| Pellet      | 231,7                         | 0,0042                         | 0,1429                        | 0,3377           | -                             | 0,1429                  |

Las emisiones de pellets originales estaban en g kg<sup>-1</sup>, por lo que utilizaron los factores de conversión de 2,205 libras kg<sup>-1</sup>, 4.280 kcal kg<sup>-1</sup> 3,966 UTB kcal<sup>-1</sup>, para expresarlos en lb/MMUTB. Fuente Rivera y Lima, 2018.

## **2.2. LA COMPOSICIÓN DE LOS ACEITES DE OLIVA Y SUS DESECHOS**

### 2.2.1. Composición química del aceite de oliva.

Los aceites destinados al consumo humano deben ser preparados y manipulados en establecimientos debidamente autorizados. Es imprescindible que en estos establecimientos se lleve un control de las buenas prácticas de higiene y de fabricación, estando dotados de instalaciones y equipos apropiados, de acuerdo a las normas y recomendaciones internacionales en todas las fases de su elaboración, así como el establecimiento de procedimientos documentados adecuados para garantizar la trazabilidad. Los aceites de oliva destinados al comercio deben estar envasados en recipientes conformes con los principios que establecen las leyes vigentes, además de estar etiquetado conforme a la ley vigente (Decreto Supremo chileno 977/96).

En general, la composición del aceite de oliva se relaciona con la variedad de las aceitunas y otros factores agronómicos (época de recolección, estado sanitario de los frutos, clima, suelo, etc.), además de los factores tecnológicos relacionados con su elaboración y almacenamiento. Químicamente el aceite de oliva está formado por triglicéridos (combinación de la glicerina con ácidos grasos) y ácidos grasos libres. Su estructura química está compuesta por ácidos grasos que forman la combinación en los triglicéridos. Dentro de los ácidos grasos que lo componen están los ácidos grasos saturados, los monoinsaturados y los poliinsaturados. Los ácidos grasos saturados son aquellos ácidos grasos que no poseen doble enlace entre las cadenas de átomos de carbono. Se encuentran entre un 8% y 23% en peso en el aceite de oliva virgen, siendo los más comunes el ácido mirístico (C14:0), ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0), y el ácido aráquico (C20:0). Los ácidos grasos monoinsaturados son los que presentan un doble enlace entre las cadenas de átomos de carbono. El ácido oleico (C18:1), es el que presenta mayor proporción en los aceites de oliva entre un (61% - 86%), mientras que otro común es el ácido palmitoleico (C16:1). Los ácidos grasos poliinsaturados son aquellos ácidos grasos que poseen más de un doble enlace entre las cadenas de átomos de carbono. Para los aceites de oliva representan entre un 2% - 20%, siendo el caso del ácido linoleico (C18:2) y el ácido linolénico (C18:3). (Civantos, 2008)

Otra composición importante del aceite de oliva es la presencia de otras sustancias químicas y que están muy relacionadas con la calidad de los aceites, las que representan entre un 0,5% y un 1,5%, siendo el caso de los siguientes compuestos:

- Hidrocarburos: Corresponden a terpenos, tales como el escualeno, carotenos que están asociados a los pigmentos y colores típicos del aceite de oliva.
- Pigmentos no terpénicos: En este grupo se pueden identificar a la clorofila, causante de la coloración verde, que en la oscuridad actúa como antioxidante y potencia la acción de los demás antioxidantes.
- Tocoferoles: Sustancias como el alfa-tocoferol que es la vitamina E, que actúa también como antioxidante.
- Esteroles: Son alcoholes superiores monovalentes, entre los que predomina el beta- sitosterol, que interfiere la absorción intestinal del colesterol.
- Polifenoles: Son antioxidantes y son los que dan las cualidades organolépticas a los aceites de oliva.
- Productos volátiles: Son los responsables de los aromas de los aceites y los forman alcoholes, cetonas, ésteres, derivados furánicos, etc.

### 2.2.2. Composición de desechos del proceso de producción del aceite de oliva.

En la elaboración del aceite de oliva virgen han existido tradicionalmente tres etapas: la preparación de la pasta de aceituna mediante la molturación, que se conoce como molienda. Posteriormente se separa la fase líquida (aceite y alpechín) de la fase sólida (orujo) mediante prensado o actualmente por centrifugación. Después le sigue la fase de separación del aceite del agua de vegetación por decantación y actualmente por centrifugación. Tradicionalmente el prensado ha ido evolucionando para diseñar sistemas cada vez más eficaces, que permiten extraer la mayor parte del aceite de la masa oleosa. Las “prensas de torre” y “prensas de viga” han coexistido en nuestro entorno hasta la aparición de las prensas modernas. A mediados del siglo XX empiezan a usarse las prensas hidráulicas y sobre los años 70 se introducen los sistemas continuos de tres fases, en los que se obtiene aceite, orujo y alpechín y posteriormente los sistemas continuos de dos fases en los que se obtiene aceite y alperujo, que consumen menos agua y generan menos residuos (de la Torre, 2015).

De la fase sólida el alperujo y el orujo son mezclas de agua, aceites, celulosa, lignina, proteínas, carbohidratos nitrógeno, ácidos orgánicos, pectinas, taninos, polialcoholes y pequeña fracción de compuestos fenólicos activos y otros derivados (Alburquerque et al. 2004; Fiestas Ros de Ursinos 1986; Borja et al. 2006; Martínez et al. 1994; Saiz et al. 1987). Mientras que el alpechín, es un líquido que posee un alto contenido de agua y corresponde a un compuesto de color oscuro, olor muy intenso, alta cantidad de materia orgánica, pH medianamente ácido, con alta conductividad y sólidos suspendidos y totales (Niaounaki et al. 2006; Borja et al. 2006).

Ahora bien, si analizamos en detalle las características fisicoquímicas de cada uno de estos residuos, podemos describir que estos desechos que corresponden al 80% del proceso en una almazara (Hernández et al. 2014), no se encuentra solución final dado que su composición es compleja de trabajar para transformar en un producto de valor agregado por su gran variedad de compuestos que los forman.

Estos desechos vegetales poseen en su estructura fenoles los que desempeñan importantes funciones fisiológicas, ya que por su condición de polifenoles se oxidan con mucha facilidad y actúan como antioxidantes. Los fenoles en las plantas actúan en ayuda del crecimiento y las protegen de microorganismos, ya que al acumularse en las capas más externas, captan la mayor parte de las radiaciones UV, impidiendo el daño a los tejidos internos de la planta (Ryan y Robards, 1998). Los fenoles también inducen la latencia de semillas mientras que otros en cambio inhiben la germinación de semillas, elongación radical, expansión de hojas, fotosíntesis, absorción de nutrientes y acumulación de materia seca en vástagos y raíces de plantas, de ahí sus propiedades fitotóxicas (Rasmussen y Einhellig, 1977; Reynolds, 1989; Lyu y Blum, 1990; Lyu et al. 1990).

La aceituna que es la fruta que produce estos desechos, contiene una gran cantidad de fenoles de tipo secoiridoide como la oleuropeína (formada por la unión del ácido elenólico, el hidroxitirosol y una molécula de glucosa), verbascósido y ligustrósido; grupos de compuestos fenólicos derivados del ácido cinnámico (ácido ferúlico, cafeico y p- cumárico) y del ácido benzoico (ácidos 3,4-dihidroxifenilacético y 4- hidroxibenzoico) y otra serie de fenoles como el catecol, metilcatecol, fenilalcoholes (tirosol, hidroxitirosol), flavonoides presentes en una concentración relativamente alta (luteolina-7-glucósido, apigenina-7-

glucósido, rutina y quercetina) y pigmentos antocianos (cianidina-3-glucósido y cianidina-3-rutinósido) responsables de la coloración violácea de las aceitunas maduras (Ryan et al. 2002).

#### 2.2.2.a. Orujo

Es uno de los compuestos de residuos del proceso de tres fases. Posee una humedad aproximada de un 45% y está compuesto por porciones sólidas que se encuentran en la aceituna tales como piel, pulpa, hueso etc. además, posee aceites, proteínas, pH medianamente ácido, entre otros, tal como lo describe (Hernández et al. 2018). Las sustancias grasas de los orujos son muy ricas en ácidos grasos C16 y C18 saturados, que constituyen el 96% del total de los ácidos grasos. Los orujos son muy vulnerables al oxígeno de la atmosfera, que en gran parte es el causante de la alteración de las propiedades organolépticas (Fernández, 2014).

Estructuralmente el orujo está constituido por la pulpa y los huesos de la aceituna, y contiene, además humedad y aceite en proporciones que varían según el sistema de producción del que proceda ya que puede ser por presión o por centrifugación. En el caso del sistema por presión posee entre un 25% - 30% humedad, 5% - 6% aceite y en el caso del sistema por centrifugación posee entre un 40% - 50% humedad y un 4% - 7% aceite.

Hoy en día en la industria del aceite de oliva se obtiene tres tipos de orujo; a) el orujo bruto que es el residuo de la primera extracción del aceite por presión de la aceituna entera y su contenido relativamente elevado de agua (24%) y aceite (9%) hacen que se altere rápidamente cuando se expone al aire; b) el orujo agotado que corresponde al residuo que queda después de haber extraído el aceite de orujo bruto mediante disolventes, generalmente el hexano; c) el orujo parcialmente deshuesado que es el residuo que queda después de la separación parcial del hueso y la pulpa por tamizado o por corriente de aire. (Fernández, 2014)

El orujo no constituye un problema medioambiental grave, ya que tradicionalmente se ha utilizado como materia prima de otra industria, la orujera, en la que después de secado, se extrae el aceite, denominado aceite de orujo, con lo que resulta otro subproducto sólido, denominado orujo extractado u orujillo, donde su uso más común ha sido como combustible para las propias orujeras, en las almazaras o en otras industrias tales como las generadoras de electricidad.

Este residuo por años y décadas han sido materia de estudio, ya que por los grandes volúmenes que se produce y en distintos lugares del mundo no ha tenido una solución clara y factible. Sin embargo, se ha demostrado que separar la pulpa y los huesos facilitaba el proceso de extracción del aceite de orujo, además de permitir una mejor utilización de la pulpa de orujo y de orujillo, compuesta por celulosa, hemicelulosa, azúcares, pectinas y proteínas, para la alimentación animal. (Cabrera, 1995). Los fragmentos de hueso libres de grasa se pueden utilizar directamente como combustible, así como en la fabricación de carbones, tanto activos y furfural. (Cabrera, 1995). El alto contenido de materia orgánica y mineral del orujillo hace posible su uso, o el de su pulpa, como abono orgánico o en la fabricación de compostaje, mezclado con otros subproductos agrícolas. (Cabrera, 1995)

**Tabla 2.4.** Características fisicoquímicas orujo

| Parámetro                        | %     |
|----------------------------------|-------|
| Materia seca                     | 75-80 |
| Materias minerales               | 3-5   |
| Sustancias nitrogenadas totales* | 5-10  |
| Celulosa bruta*                  | 35-50 |
| Materias grasas*                 | 8-15  |
| Fibra dietaria neutra            | 72    |
| Fibra dietaria ácida             | 60    |
| Lignina                          | 31    |
| Cenizas                          | 3,2   |
| Proteína cruda                   | 6,5   |
| Fibra cruda                      | 6,5   |

\*base seca. Calvo, 2013.

#### 2.2.2.b. Alpechín

Al igual que el orujo es otro producto de desecho del proceso de tres fases. Físicamente es un líquido de color negruzco, olor fétido, sabor amargo y aspecto brillante. Dentro de los

residuos del aceite de oliva el alpechín es uno de los desechos más difíciles de manejar, causando graves problemas ambientales cuando es vertido a los ríos y suelos, porque su Demanda Química de Oxígeno (DQO) es alta, al igual que la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>), actuando sobre la germinación de las plantas porque actúa como fitotóxico, además de afectar la caída prematura de los frutos y la senescencia de los vegetales. (Calbo, 2013).

El alpechín por ser un residuo proveniente de un proceso de las frutas del olivo, su composición química es muy variada, producto especialmente de las variedades de olivo, el tipo de suelo, el sistema de cultivo, el grado de madurez y el tiempo de almacenamiento del fruto y el sistema de extracción, siendo este último a la fecha el factor que más condiciona la composición del alpechín (Cabrera, 1995). Está compuesto en su mayoría por agua con una proporción entre un 83% - 85%, también posee entre un 14% -15% de sustancias orgánicas, un 1% - 2% de sustancias minerales, aceite, restos de pulpa, mucilagos y sustancias pécticas (Calbo, 2013). Su composición química orgánica la componen las grasas, azúcares, sustancias nitrogenadas, ácidos orgánicos. polialcoholes, pectinas, mucilagos, taninos y polifenoles (Fiestas Ros de Ursinos, 1986a; Sáiz-Jiménez et al. 1987).

**Tabla 2.5.** Características fisicoquímicas alpechín

| pH   | CE                 | Na                 | K                  | N                  | P                  | MO    | CO                 | pH                 | DQO               | DBO <sub>5</sub>  |
|------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
|      | dS m <sup>-1</sup> | g kg <sup>-1</sup> | g kg <sup>-1</sup> | g kg <sup>-1</sup> | g kg <sup>-1</sup> | %     | g kg <sup>-1</sup> | g kg <sup>-1</sup> | g L <sup>-1</sup> | g L <sup>-1</sup> |
| 4,86 | 9,24               | 1,40               | 20,80              | 2,03               | 0,77               | 91,43 | 56,80              | 9,920              | 81,60             | 81,60             |

Fuente: Elaboración propia a partir de Pozzi et al. 2010

### 2.2.2.c. Alperujo

Es el desecho producto del proceso de dos fases y es el principal desecho del proceso olivícola en el mundo, posee una humedad entre un 50% - 70%, un 4% - 6% de aceite,



proteínas, fenoles totales, entre otros (Hernández et al. 2014; Hernández et al. 2018). Su riqueza en materia orgánica puede ser aún aprovechable en diferentes usos, tales como alimento animal, biodiesel, compostaje, biomasa para generación de electricidad entre otros (Alburquerque et al. 2004; Hachicha et al. 2008; Álvarez Rodríguez et al. 2009; Molina y Nefzaoui 1996; Molina et al. 2003; Cardoso et al. 2003; Caputo et al. 2003; Fernández-Bayo 2008; Alfano et al. 2008; Alburquerque et al. 2006; Masghouni y Hassairi, 2000; Hernández, et al. 2014; Sánchez-Monedero et al. 2001, entre otros). Por otra parte, estudios demuestran que el alperujo no puede aplicarse directamente al suelo por los efectos fitotóxicos derivados que provienen principalmente de las sustancias fenólicas que posee (Martín et al. 2002, Sampedro et al. 2004a; Sampedro et al. 2005). También tiene una relación de C/N, que obstaculiza su aplicación directa a los cultivos, provocando una deficiencia de N, debiéndose corregir por la adición de más N, lo que implica aplicar un compuesto secundario como los excrementos de aves (Cabrera et al. 2002). Además, su uso directo en el suelo produce desestabilidad estructural del suelo y en la población microbiana de este (Sampedro et al. 2005).

El alperujo es una mezcla compleja constituida por piel, pulpa, hueso y aceite que representa a un 37,69%, mientras que el 62,31%, corresponde principalmente a agua (Hernández et al. 2014). Este compuesto en base seca posee una alta cantidad de materia orgánica (88,60%), la que en su mayoría (50%) corresponde a lignina y un 4% de aceite, además de polifenoles totales, proteínas, cenizas entre otros (Cabrera et al., 2002; Hernández et al. 2014; Hernández et al. 2018). Los carbohidratos, especialmente el manitol, sacarosa y fructosa además de otros compuestos como los polisacáridos pécticos y polímeros de hemicelulosas ricos en xilano y xiloglucanos constituyen una buena fuente como sustrato de crecimiento de microorganismos (Guillén et al. 1992; Alburquerque et al. 2004; Jiménez et al. 2001).

Los biopolímeros son otra propiedad importante de estos desechos, ya que se puede extraer de ellos los PHAs y EPSs, que son biopolímeros sintetizados intracelularmente por algunos microorganismos como reserva de carbono y energía (Ramos-Comenzana y Monteoliva-Sánchez, 2000 y Aguilera, 2001).

El alperujo puede ser usado para obtener antioxidantes como lo es el caso del hidroxitirosol (1.9–2.3 kg por cada 1000 kg de alperujo). El hidroxitirosol es un potente

antioxidante comparable con antioxidantes sintéticos comerciales como BHT (2,6-di-tert-butil-p-hidroxitolueno) y BHA (3-tert-butil-6- hidroxianisol), (Galli y Visioli, 1999; Manna et al. 1999). La presencia de compuestos fenólicos de estos desechos los hace muchas veces no poseer propiedades organolépticas deseables, de tal manera que, si estos compuestos son extraídos por métodos de biorremediación, es posible se transformen en un aditivo alimentario importante (Giannoutsou et al. 2004).

**Tabla 2.6.** Características y composición del alperujo

| Parámetro                                    | Valor promedio |
|--|----------------|
| Humedad                                      | 64,0           |
| pH   | 5,32           |
| Conductividad eléctrica (dSm <sup>-1</sup> ) | 3,14           |
| Materia orgánica total (%)                   | 94,4           |
| Relación C/N                                 | 47,2           |
| N (g kg <sup>-1</sup> )                      | 11,2           |
| P (g kg <sup>-1</sup> )                      | 1,05           |
| K (g kg <sup>-1</sup> )                      | 18,5           |
| Ca (g kg <sup>-1</sup> )                     | 4,03           |
| Mg (g kg <sup>-1</sup> )                     | 0,95           |
| Na (g kg <sup>-1</sup> )                     | 0,81           |
| Fe (g kg <sup>-1</sup> )                     | 769            |
| Cu (g kg <sup>-1</sup> )                     | 17,2           |
| Mn (g kg <sup>-1</sup> )                     | 16,4           |
| Zn (g kg <sup>-1</sup> )                     | 21,3           |
| Lignina (%)                                  | 41,9           |
| Celulosa (%)                                 | 19,4           |
| Lípidos (%)                                  | 11,4           |
| Proteínas (%)                                | 6,95           |
| Carbohidratos (%)                            | 10,4           |
| Fenoles (%)                                  | 1,30           |
| Hemicelulosa (%)                             | 35,1           |

Fuente: Elaboración propia a partir de Roig et al. (2006).

2.2.3. Los desechos del proceso de producción del aceite de oliva como un problema ambiental, social y cultural.

En Chile los desechos del proceso de extracción de aceite de oliva, debe ser destinado a abono agrícola, en una cantidad de 7 kg por m<sup>2</sup> de terreno entre hileras de las plantaciones de olivos (normado por la autoridad sanitaria DS. N° 594 of. 1999; DS N° 148

of. 2003). Sin embargo, esta situación no ha generado buenos resultados para las plantas de olivo (secándolas), transformándose el sólido líquido (alpechín, alperujo y orujo), en desechos sin utilización, siendo acumulado en los mismos predios agrícolas donde se produce (almazaras) o almacenándolo en piscinas especialmente construidas para estos fines, para esperar el cambio de estación de invierno a primavera, generando dos problemáticas ambientales importantes: a) olores indeseables para la población aledaña; b) daños a los terrenos y efluentes (superficiales y napas subterráneas).

Ahora bien, si se analiza la literatura a nivel mundial, no es factible encontrar una metodología o un procedimiento claro de qué hacer con estos desechos para obtener, por una parte, productos con valor agregado y, por otra, eliminar estos desechos de la superficie terrestre.

El alpechín, por su composición fisicoquímica ya descrita, es uno de los residuos que genera más impacto hacia el medio ambiente dado que su composición física posee partículas sólidas en suspensión las cuales, con el tiempo son suspendidas en agua, depositándose en los lechos de los ríos, generando como consecuencia la penetración del oxígeno para la supervivencia de los microorganismos allí presentes. Esta consecuencia permite el crecimiento de otros microorganismos como son los anaeróbios, generando fermentación de la materia orgánica con el consiguiente desprendimiento de COVs odorantes al medio ambiente. Por otro lado, las grasas y aceites aún presentes en este desecho y que por su densidad se quedan depositadas en la parte superior del desecho, producen una película superficial, dificultando así mismo la penetración de los rayos solares y de oxígeno en el agua, impidiendo así a vida vegetal y acuática de los efluentes. Su composición química posee ácidos grasos, polifenoles, iones metálicos, etc. que impiden la disolución de oxígeno en el agua, además de impedir el desarrollo de la flora responsable de los procesos biológicos de autodepuración producto de los polifenoles. Posee una alta DBO<sub>5</sub> (50 g L<sup>-1</sup>), generando como consecuencia el consumo de oxígeno presente en los medios acuáticos y eliminado o disminuyendo la vida acuática de los efluentes. Su coloración oscura tiene la capacidad de teñir las aguas superficiales impidiendo el desarrollo de microorganismos y su acumulación en balsas o piscinas sin impermeabilización, generan filtraciones, contaminando de esta forma las napas de agua subterránea, de la misma forma que lo hace en los cursos de agua superficial. El alpechín cuando es acumulado en el tiempo, genera olores desagradables, producto de la actividad biológica y química, a consecuencia de las variables ambientales. La acumulación

de estos desechos en balsas o piscinas de desecación por convección natural favorecen la aparición de insectos, los cuales actúan como transmisores de enfermedades con repercusiones negativas para la sanidad tanto humana como animal.

Los orujos y alperujo corresponden a la mezcla sólido-líquido del proceso de obtención de aceite, con la diferencia entre ellos, es que provienen de sistemas distintos uno del proceso de tres fases (orujo) y el otro del proceso de dos fases (alperujo), como ya se describió en la Figura 2.1. Por sus características fisicoquímicas estos representan un problema importante aún en los tiempos actuales entre los que se destaca su porcentaje de humedad y su estructura fisicoquímica (restos de aceites, pulpa, cuesco molido etc.) que dificultan considerablemente su almacenamiento y transporte, por la capacidad que tienen de escurrir, ocupándose grandes volúmenes de suelo o piscinas acumuladoras. Por lo tanto, para ser tratados en algunos casos y así obtener un producto con valor agregado de ellos, es necesario en una primera instancia extraer de ellos el agua, proceso que es muy engorroso, ya que por su estructura aceitosa y de partículas muy finas, dificulta su rendimiento en los procesos de secado, además de una gran cantidad de emisiones odorantes producto de la acción de las temperaturas sobre la materia orgánica, que en muchos casos ya está descompuesta. En el proceso de extracción de los aceites aún disponibles tanto en orujo como en el alperujo, es común utilizar solventes orgánicos, por lo tanto, para ser evaporados se aplican temperaturas importantes en los evaporadores. El problema aparece cuando los orujos y alperujos no están bien molidos, ya que producen acumulación de solventes, los que al cabo del tiempo se pueden producir explosiones por las altas cantidades de solventes acumulado y por las altas temperaturas en los evaporadores, pues se asocia también esta consecuencia a los azúcares de estos desechos que pasan a un estado líquido producto de la temperatura y tapan los orificios de estos sistemas impidiendo que salga el vapor de los solventes evaporados.

## **2.3. LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs).**

### 2.3.1. El término COVs y sus implicaciones.

Los COVs, como término engloba todas aquellas sustancias de base carbono presentes en la atmósfera con una presión de vapor igual o superior a 0,01 kPa a 293,15 K, exceptuando el metano que por sus especiales características es tratado aparte. Además del elemento carbono pueden contener uno o varios de los siguientes gases: hidrógeno, halógenos, oxígeno, azufre, fósforo, silicio o nitrógeno. Se excluyen del término COVs los óxidos de carbono, los carbonatos y bicarbonatos inorgánicos. Los COVs están constituidos por una mezcla compleja de compuestos de bajo peso molecular, con un número de átomos de carbono normalmente entre 2 y 12.

Para la USEPA, la definición original de COVs, está asociada a la presión de vapor. Mientras que la definición actual incluye todos aquellos compuestos de base carbono (excluidos el monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbónico, los carburos y carbonatos metálicos y el carbonato amónico) y que participan en las reacciones atmosféricas fotoquímicas. Se excluyen de la definición, entre otros, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> y muchos CFCs y HFCs (USEPA, 2009a).

Por otra parte, la Agencia de Protección del Medio Ambiente de California define el término ROG, como el producto entre el TOG, pero en este caso no se consideran el monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbónico, los carburos y carbonatos metálicos y el carbonato amónico, además de la FROG. A diferencia de la definición de la USEPA, algunos compuestos orgánicos son considerados en el concepto ROG por ser tóxicos, potenciales de destruir la capa de ozono o gases de efecto invernadero. Se excluyen del término ROG, entre otros, CH<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFCs y HFCs, (USEPA, 2009).

Es importante destacar que existen algunos COSV que pueden encontrarse tanto en fase gaseosa como particulada en función de la temperatura. Para la USEPA, los COSV, equivalen a algunas sustancias compuestas principalmente por átomos de carbono e hidrógeno donde sus puntos de ebullición son superiores que 200 °C (USEPA, 2009a).

**Tabla 2.7.** Clasificación de los contaminantes por su estado de agregación.

| Estado de Agregación | Designación | Ejemplos  |
|----------------------|-------------|---|
| Gaseoso              | Gases       | Óxidos de azufre<br>Dióxido de carbono<br>Monóxido de carbono<br>Óxidos de nitrógeno Ozono<br>Ozono                         |
|                      | Vapores     | Alcoholes<br>Aldehídos, cetonas<br>Derivados halogenados<br>Esteres<br>Hidrocarburos alifáticos<br>Hidrocarburos aromáticos |

Fuente: Laumbach & Kipen, (2012).

Actualmente, se estima que existe una gran presencia de COVs en la atmósfera, donde se destacan alcanos, alquenos, alquinos, aldehídos, cetonas, isopreno, monoterpenos, hidrocarburos aromáticos monocíclicos (principalmente benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) y derivados alquilados y clorados de toxicidad conocida. Con el aumento de la población en lugares urbanos y por ende las ciudades a nivel mundial, se cree que las emisiones hoy en día son significativas, principalmente debido al incremento del tráfico vehicular, donde se han identificado más de 850 hidrocarburos en el vapor en contacto con gasolina y 300 hidrocarburos en los gases de escapes de vehículos, actividades industriales (centrales térmicas, fuentes de combustión, industria química, petroquímica, siderurgia, metalurgia, papelera, evaporación de disolventes orgánicos de uso industrial, tratamiento y gestión de residuos y agricultura e industria alimentaria) y comerciales (Yassi et al. 2002). La contaminación por las emisiones gaseosas de los COVs causada por la combustión de la gasolina en vehículos automotores, la quema de madera, sus usos como insumos para la fabricación de disolventes, pinturas aromatizantes y otros productos, permanece en la tropósfera que es la zona de la atmósfera más cercana a la superficie terrestre (10-16 km de altura). La acumulación de estas sustancias tóxicas bajo ciertas condiciones climáticas, genera

una nube gris conocida como smog industrial o fotoquímico, la cual puede cubrir una ciudad entera (Sánchez y Alcántara, 2007).

Por otra parte, además de los efectos en el ambiente, los COVs también generan efectos directos negativos sobre la fisiología humana debido a su toxicidad. El contacto y la inhalación de COVs afectan el sistema nervioso central generando problemas neurológicos, como pérdida de memoria, dolores de cabeza y cansancio. La exposición a largo plazo también produce daños renales, hepáticos y respiratorios en los seres humanos (Puente y Romarosan, 2006).

Determinar cada una de las especies de COVs en las mezclas es una tarea compleja de llevar a cabo, especialmente en aire ambiente como un factor esencial de la vigilancia y la gestión de la calidad del aire tanto en áreas urbanas y rurales, como en el entorno de fuentes industriales específicas. Sumado a lo anterior, hay que considerar que tampoco es tarea fácil la identificación de cada uno de los compuestos, debido especialmente al gran número de compuestos y los bajos niveles de concentración en que muchos casos ellos se encuentran en aire ambiente en ppb<sub>v</sub> o ppt<sub>v</sub>. Por lo tanto, para llevar a cabo este procedimiento es necesario hoy en día, utilizar instrumentación analítica de mucha sensibilidad, con un gran número de capacidad y con alta resolución. Como consecuencia de lo anteriormente expuesto y de lo sofisticado en el equipamiento que es necesario poseer para efectuar estas medidas, con calidad y sensibilidad suficientes para algunos COVs individuales, en las concentraciones habituales en las que se presentan en la atmósfera, hasta hace unos pocos años no ha sido posible progresar en su estudio y caracterización.

Actualmente, las técnicas que más se utilizan para análisis de COVs en aire ambiente o en fuentes emisoras se basan actualmente en cromatografía de gases, principalmente por tratarse de instrumentación analítica muy especializada, con capacidad multicomponente, alta sensibilidad y resolución, dentro de los que se utilizan hoy en día son los TD-GC-MS. Llevar a cabo estos procedimientos no es sencillo, debido especialmente a la dificultad para especiar mezclas complejas de COVs, como son las presentes en aire ambiente, que proceden de diversas fuentes de emisión antropogénicas, naturales y sus productos de oxidación atmosférica. También hay que tener en cuenta el gran número de compuestos y los bajos niveles de concentración en que muchos de ellos se encuentran en aire ambiente (Caro, Gallego y Montero, 2009).



Hoy en día, los cromatógrafos de gases automáticos son muy adecuados para establecer los patrones de evolución temporal de concentraciones de los COVs y determinar sus valores máximos y promedios durante períodos de medida extensos. La principal ventaja de la cromatografía de gases como método instrumental es que permite la separación de especies químicas estrechamente relacionadas.

### 2.3.2. Orígenes Principales de COVs.

Por su volatilidad, los COVs están presentes en toda la tropósfera, en zonas rurales, industriales o urbanas, en concentraciones muy altas expresadas en ppm<sub>v</sub> o en concentraciones muy bajas en ppt<sub>v</sub> o incluso en concentraciones traza (Gautrois y Koppmann, 1999; Williams, 2004). Por lo tanto, para llegar a la atmósfera debieron ser emitidos por diferentes fuentes antropogénicas como naturales y bajo diferentes condiciones ambientales.

Hoy en día, uno de las principales familias de COVs en el ambiente son los hidrocarburos, producto especialmente de la actividad humana contribuyendo aproximadamente entre una séptima y una décima parte de los hidrocarburos totales en la atmósfera, provenientes de zonas urbanas, industriales, rurales, etc., sin embargo estas cantidades pueden verse alteradas cuando contribuyen fuentes naturales y antropogénicas, ya que en estas zonas existen fuentes estacionarias específicas que emiten diversos COVs (Yassaa et al. 2001; Murphy et al. 2005).

Hoy en día existen diversas fuentes naturales a nivel mundial emisoras de COVs, correspondientes a degradaciones bacterianas de la materia orgánica, los océanos y la vegetación, donde éstos últimos son una mezcla compleja, especialmente el isopreno, 2-metil-1,3-butadieno, pentano, los cuales componen casi la mitad de las emisiones biogénicas a escala global y es emitido fundamentalmente por árboles de hoja caduca (Kesselmeier y Staud, 1999). Otra fuente de emisiones importantes son los monoterpenos, adamantanos, que derivan de la degradación de coníferas, especialmente de las  $\alpha$ -pineno (Hakola et al. 2003; Reissel et al. 2003). Guenther, (2002), también propone que otras emisoras pero que están en muy bajas cantidades son los sesquiterpenos y diterpenos. En el caso de los isoprenos, estos también son una fuente importante de las emisiones biogénicas, pero más aún, estudios determinan que estas moléculas también pueden estar presentes en los humos de combustión de vehículos (Barletta et al. 2002; Borbon et al. 2003a).

Como fuentes de emisiones a la atmósfera también se distinguen las antropogénicas, de las cuales, las que más emiten son las estacionarias, pero muy sobre ellas están las móviles (transporte), siendo éstas últimas las que generan la mayor proporción de COVs (Atkinson, 2000). Su complejidad química, de estas emisiones está asociada principalmente a los combustibles utilizados y que corresponde generalmente a gasolina y gasóleo (Kawashima et al. 2006; Caserini et al. 2008). Donde los compuestos más emitidos son i-pentano, n-butano, n-pentano; además de compuestos aromáticos, tolueno, xilenos, etilbenceno y benceno; hidrocarburos alifáticos como el eteno, acetileno, i-pentano, propileno y metilheptanos (Broderik y Marnane, 2002).

En la industria de los hidrocarburos, especialmente el refinado, almacenamiento y distribución, en el que se destacan las altas emisiones de hidrocarburos (Lin et al. 2004). Especialmente moléculas como el eteno, propileno, cloruro de vinilo, ciclohexano y tetrahidrofurano (Na et al. 2001). Se suman en estos procesos también moléculas como el metano, etano y propano, que derivan de los procesos de extracción, almacenamiento y tratamiento de carbón y gas natural (EEA, 2007).

Moléculas como el tolueno y xilenos, además de alcoholes, cetonas, ésteres e hidrocarburos halogenados, son emitidos por evaporación de disolventes, cuyas fuentes están asociadas a impresiones, gráficas, limpieza de metales entre otras (Liu et al. 2008a). Otras moléculas como el eteno, propeno, cloruro de vinilo, estireno y n-hexano, se producen en los procesos industriales para la producción de polímeros orgánicos y productos que contienen disolventes (Borbon et al. 2003a; Murphy et al. 2005).

En cuanto a los procesos de tratamiento y disposición de residuos orgánicos, moléculas como el CH<sub>4</sub>, en un 55%, el CO<sub>2</sub> en un 44% y solo el 1% de otros compuestos químicos tales como el sulfhídrico y mercaptanos. Sin embargo, esta fuente de emisión de COVs, es la que genera la mayor cantidad de olores, producto de la presencia de moléculas como el amoníaco, los sulfuros de hidrógeno, mercaptanos, alcoholes, carbonilos y sulfitos a nivel de traza (Hortal et al. 2008). Dentro de esta categoría también es posible identificar otra fuente de COVs importante, como es el proceso del compostaje de ciertas materias orgánicas, producto de la degradación biológica de materias primas que poseen en su estructura residuos cárnicos, de pescado, lodos entre otras, generando especialmente moléculas derivadas del nitrógeno como el amoníaco y del azufre como sulfuros (Barrena, 2006; Organic S.A., 2009).

Las actividades ganaderas y el almacenamiento en el tiempo en corrales o naves especialmente acondicionadas para estos fines de diferentes especies como aves, porcino, ovinos etc. son otra fuente importante de emisiones de COVs, generando muchas veces molestias por los olores a las poblaciones cercanas producto de las condiciones meteorológicas como el viento y las temperaturas (Úbeda, 2008). Compuestos como el SH<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, producto de la descomposición bacteriana de la materia orgánica con azufre en las heces, además de la eliminación del N de los animales a través de la orina y las heces, son la consecuencia de los COVs emitidos al ambiente (Coma y Bonet, 2004).

Otro de los procesos que emiten una gran cantidad de COVs al ambiente son los sistemas de secado por temperatura de diferentes fuentes orgánicas (desechos de la agroindustria, mataderos, pescaderías etc.), como también inorgánicas (tierras, minerales, y desechos de los procesos mineros). Los sistemas de secado más comunes son los hornos para líquidos, hornos de lecho fluidizado, hornos rotatorios, hornos de parrilla, producto de que en la cámara de secado se produce vaporización, pirolización y gasificación de los compuestos volátiles, los que posteriormente salen a la atmosfera por los ductos de salida, donde en muchos casos va en forma de vapor (Elías, 2003). Estos sistemas de secado producen evaporación de COVs cuando aumenta la temperatura en la cámara, además producen compuestos condensables y emisiones de partículas, como consecuencia de la volatilización, la producción de vapor y la destrucción térmica (Arjona et al. 1999; Fagernäs, et al. 2010). Además del riesgo de desarrollo de hidrocarburos aromáticos policíclicos, a causa de la adherencia de los residuos a las paredes de tambor (Gómez de la Cruz et al. 2017). De lo anteriormente descrito, hay que tener en cuenta que las emisiones producidas dependerán de la composición de los residuos en el tiempo, pues por acción de las variables ambientales (temperatura, precipitaciones y humedad), su composición química y biológica se ve afectada, generando como consecuencia la liberación de COVs, especialmente aldehídos y ácidos carboxílicos al ambiente (Hernández et al. 2018).

Otros tipos de compuestos y familias de compuestos volátiles y de COVs más comunes que se producen en estos sistemas de secado están los gases ácidos derivados de HCl, HF, derivados del azufre como él (SO<sub>x</sub>) y derivados del nitrógeno como él (NO<sub>x</sub>). También se producen muchos COVs como los hidrocarburos (bencenos, hexanostolueno, xileno etc), clorobencenos, dioxinas, furanos, alcoholes (metanol, etanol, isopropanol etc.), aldehídos, entre otros (Elías, 2003).

### 2.3.3. Análisis y determinación de COVs en el ambiente.

Para la identificación y cuantificación de COVs en ambientes cerrados o abiertos existen hoy en día diferentes metodologías, tanto desde el punto de la toma de muestras, hasta los equipos seleccionados para su identificación, cuantificación y más aún técnicas para información concentraciones presentes en ppm<sub>v</sub> y como éstas se relacionan con los límites de olor o umbrales de olor ya identificados por otros autores (umbral de olor).

Actualmente unos de los equipos más ocupados a nivel para la identificación y cuantificación de COVs en aire ambiente es la cromatografía de gases, con una gran capacidad de resolución de un gran número de compuestos y elevada sensibilidad. Las técnicas de análisis a través de estas tecnologías no es sencillo de realizar, porque requiere de ciertos procedimientos que son claves y específicos, que van muchas veces de la mano con la toma de muestras, las condiciones en que están las muestras (alta humedad, temperatura, concentración etc.), incluso más con los tipos de analitos a analizar.

### 2.3.4.- Técnicas de muestreo de COVs en el ambiente.

Cuando por ciertas circunstancias se evidencia la presencia de COVs en ciertos ambientes, se deben realizar un muestreo el cual permite atrapar los gases del aire, para posteriormente ser analizados en el laboratorio. Actualmente existen dos técnicas comunes para la comunidad científica que permiten este procedimiento; muestreo en cánisters, (recipientes herméticos de acero inoxidable pasivado) y el muestreo en bolsas selladas de polímeros inertes.

Para el muestreo por cánister se utiliza una bomba la cual succiona los gases hacia el interior del recipiente, donde se establece una presión mayor que la atmosférica, pudiéndose tomar la muestra de manera desatendida. Esta técnica es común para aquellas muestras de COVs poco reactivas y no polares; ya que compuestos de alto peso molecular o polares (oxigenados, clorados o alquenos) pueden dar lugar a reacciones secundarias en el interior de los canisters (Kelly y Holdren, 1995). Es importante mencionar que con este sistema de muestreo los gases pueden ser directamente desorbidos hacia el equipo de análisis, identificación y cuantificación de los COVs.

El otro tipo de muestreo está asociado a la utilización de bolsas de Teflón y las bolsas Tedlar (Ras et al. 2008), donde por la acción de una bomba, se succiona el aire ambiente con un cierto caudal a la bolsa durante un tiempo determinado. Con este procedimiento es posible atrapar la mayoría de los COVs, donde una vez atrapados pueden ser almacenados en la bolsa en condiciones controladas y protegida de la radiación solar, hasta realizar los análisis, (Método 18: USEPA, 1994). Los gases una vez atrapados en la bolsa deben ser extraídos para ser llevados al equipo que los analizará e identificará. Para estos fines es necesario ocupar ciertos tubos absorbentes sólidos (hoy en día específicos para ciertas familias y tipos de moléculas de COVs), donde al bombear el gas desde la bolsa a través de este tubo, se produce la adsorción activa, de manera que los contaminantes se retienen selectivamente y se concentran (McClenny y Colón, 1998;). Una vez atrapadas las muestras deben ser desorbidas, la desorción térmica consiste en aplicar temperatura y un bajo flujo de gas inerte en sentido opuesto al flujo de toma de muestra a través del tubo relleno de adsorbente a una temperatura tal que se desorban los compuestos de interés para recuperar la muestra, para ser inyectada posteriormente en el equipo analizador.

### 2.3.5. Normativa vigente en Chile de los COVs

En el marco actual entre las acciones que se han adoptado frente a episodios puntuales de compuestos odorantes se cuentan la intervención jurisdiccional a través de recursos de protección, formulación de denuncias ante la Autoridad Sanitaria y posteriores intervenciones. En este contexto, el Ministerio del Medio Ambiente inició la elaboración de una estrategia para la gestión de olores en Chile, para enfrentar la demanda de elaborar una regulación, que podría considerar una norma ambiental de olores. Esta estrategia define los lineamientos generales que tendremos como país para enfrentar el tema, sobre la base de los antecedentes nacionales e internacionales. Lamentablemente las molestias por olores han sido un tema tratado sólo tangencialmente dentro de la legislación nacional, dedicándose la mayor parte de la normativa atmosférica vigente a la regulación de material particulado (PM) y de la generación de gases emitidos por fuentes móviles e industriales, orientadas a cumplir con las normas de calidad primaria vigentes en Chile para MP10, MP2,5 y gases: CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>.

En cuanto a las herramientas legales disponibles para la gestión de olores en el país, se cuenta con el Código Sanitario que le otorga competencia a la Autoridad Sanitaria para que dicte las disposiciones generales o específicas que fueren necesarias para el debido cumplimiento del Código, donde le confiere el deber de fiscalizar la emisión de olores molestos y sancionarlos. Las sanciones pueden corresponder a multas, clausuras, cancelación de autorización de funcionamiento o permisos, paralización de obras dependiendo si es la primera infracción o reiterada. El parámetro indicador de olor molesto a nivel nacional son las quejas o denuncias realizadas por la comunidad a la Autoridad Sanitaria o a otros organismos (Seremi del Medio Ambiente, Municipios, etc.), las que se canalizan a través de la Autoridad Sanitaria. El segundo cuerpo legal es la Ley sobre Bases Generales del Medio Ambiente cuyos principales instrumentos comprenden normas de calidad ambiental, normas de emisión y el sistema de evaluación de impacto ambiental. Respecto a las normas de calidad ambiental existentes, no se cuenta con una norma específica para la regulación de olores en el punto de inmisión.

Respecto al sistema de evaluación de impacto ambiental, este instrumento permite introducir la dimensión ambiental en el diseño y la ejecución de los proyectos y actividades que se realizan en el país, a través de él se evalúa y certifica que las iniciativas, tanto del sector público como del sector privado, se hagan cargo de los impactos ambientales significativos que éstas generan o presentan, a través de medidas de mitigación, reparación o compensación. En esta instancia además se verifica, que cumplan con la normativa ambiental aplicable. Dentro de estos impactos significativos asociados a la generación de olores se encuentran el riesgo para la salud de la población y la alteración significativa de los sistemas de vida y costumbres de grupos humanos. Por su parte, corresponde a la Superintendencia del Medio Ambiente la fiscalización del permanente cumplimiento de las normas, condiciones y medidas establecidas en las Resoluciones de Calificación Ambiental; de las medidas e instrumentos que establezcan los Planes de Prevención y de Descontaminación; de las normas de calidad y emisión; y de las demás normas e instrumentos de carácter ambiental, que no estén bajo el control y fiscalización de otros órganos del Estado.

Los municipios, en ejercicio de su potestad reglamentaria, pueden dictar normas generales, obligatorias y permanentes con el objeto de hacer ejecutar las leyes o cumplir la función de administrar que la Constitución Política y las leyes le han asignado, que se traducen en la dictación de ordenanzas que pueden ser relativas a gestión ambiental.

Actualmente existen ordenanzas en algunos municipios que establecen restricciones a la generación de olores que importen un riesgo para la salud o que molesten a la comunidad, no obstante, son genéricos y carecen de definiciones y una adecuada tipificación de lo que se tendría por “olores molestos”.

Respecto a instrumentos técnicos, se cuenta con la norma NCh3190.Of2010 “Calidad del aire - Determinación de la concentración de olor por olfatometría dinámica” y con la norma NCh 3212.c2009 “Medidas de control para Plantas de Tratamiento de Aguas Servidas, - Plantas de tratamiento de aguas servidas – Directrices generales sobre olores molestos”. La primera corresponde a una adaptación de la Norma Internacional UNE EN-13725:2004.

Internacionalmente las normas están orientadas al control, la mitigación, la medición y a determinar el nivel de molestia de los distintos olores o fuentes generadoras de los mismos. Existe heterogeneidad en la regulación de olores, siendo Japón y Países Bajos los primeros países en desarrollar políticas de olor en la década de los 70. Ambos con enfoques muy distintos: Japón ha basado su regulación en análisis químicos, para lo cual define 22 compuestos generadores de olores molestos, mientras que los Países Bajos, basan sus análisis en olfatometría dinámica. En la década de los años 80 Alemania desarrolla un nuevo enfoque con olfatometría de campo. (CENMA 2011). A nivel de la Comunidad Europea no existe legislación específica para el control de contaminación por olores, sin embargo, existen normativas técnicas para la medición de olores que son elaboradas por el Comité Europeo de Normalización (Comité Européen de Normalisation – CEN). Un ejemplo de estas normas lo encontramos en la EN 13.725:2003 (2003). Además, es importante destacar que existe un régimen de licencias medioambientales aplicable en toda la Comunidad Europea, que también exige la consideración del vector medioambiental de olores, entre otros, contenido en la Directiva 2008/1/EC del Parlamento Europeo y del Consejo Europeo del 15 de enero de 2008 sobre Prevención y Control Integrada de la Contaminación (Integrated pollution prevention and control - IPPC), que reemplazó la Directiva 1996/61/EC del Consejo Europeo. La llamada Directiva IPPC se aplica con carácter obligatorio a ciertos sectores de actividad, a veces con un umbral de capacidad de producción (ECOTEC, 2013).

Respecto a la legislación específica por país, los países más avanzada en términos normativos son los Países Bajos, Francia, Reino Unido, Alemania, España, Australia, Nueva Zelandia y Canadá. Estos países no establecen valores límites de emisión sino valores objetivo

de inmisión, para lo cual utilizan “unidades de olor” con límites horarios de percepción o mediante frecuencias de horas de olor o mediante el establecimiento de distanciamiento.



## **2.4. LOS PELLETS COMO ENERGÍA, UN PRODUCTO A PARTIR DE LOS DESECHOS.**

Los pellets son un combustible comprimido de forma cilíndrica a base de una materia prima orgánica que es madera y también mezcla de madera con otros desechos provenientes de ciertos procesos agrícolas, agroindustriales y forestales. Por lo general, el pellet se fabrica usando subproductos o residuos producidos en los aserraderos, siendo las materias primas más comunes: el chip, la viruta y el aserrín, provenientes en su mayoría de la madera, también se puede usar prácticamente cualquier residuo de madera, siempre y cuando no haya sido previamente impregnada o tratada con algún químico nocivo para la salud y/o el ambiente (aceites, fungicidas, insecticidas, hidrófugos, pigmentos, etc.). Actualmente, el aserrín de coníferas es el biomaterial más comúnmente usado para la producción de pellets. Sin embargo, las propiedades físicas de las diferentes especies maderables utilizadas determinarán la calidad final del pellet obtenido.

La demanda de los pellets cada día aumenta más, especial atención ha mostrado la biomasa provenientes desechos de la madera recuperada de la industria de la construcción y actividades industriales en países como Suecia y son utilizados como biocombustible para calderas. También un estudio desarrollado en el estado de Michigan, EE.UU., propone que los residuos de madera y recortes de árboles urbanos pueden utilizarse como una fuente de biomasa, para la producción de biocombustibles a utilizarse en la generación de calor. Esto reduciría el consumo de combustibles fósiles y los costos de disposición de los residuos de maderas urbanas (Moreno-López et al. 2011).

Cuando los recursos biomásicos son manejados apropiadamente, son totalmente renovables y minimizan la emisión de gases que generan el efecto invernadero. Esto es así porque si bien hay emisiones de carbono, éstas se originan en la misma proporción en la que fueron absorbidas desde el aire previamente por las plantas. En cambio, cuando lo que se quema son combustibles fósiles, se retira del subsuelo lo ya fosilizado en forma de carbón o hidrocarburos proveniente de seres vivos hace millones de años, para ser liberado a la atmósfera.

El proceso de fabricación está desarrollado a través de una alta presión aplicada sobre una matriz, donde la lignina que poseen estas materias primas actúa como aglomerante

producto de la acción de temperatura que se genera en el proceso, produciendo un pellet con una mayor densidad y una apariencia brillante. En este sentido, Mani et al. (2006) menciona que la formación de pellets depende básicamente de las propiedades físicas de las partículas, la presión y la temperatura. En su elaboración no se utilizan pegamentos ni ninguna otra sustancia química. Aunque, en algunos casos, se puede agregar bajos porcentajes de almidones, por ejemplo, de papa, trigo o maíz. Estos se usan para lograr un mejor aglutinamiento y, por ende, mayor dureza en el producto final.

El desarrollo de estos nuevos productos (pellets) asociados a la tecnología han permitido que los residuos agrícolas y forestales tengan un valor agregado como bioenergético (Bhattacharya, 2003). Por otra parte, la contaminación emanada de material particulado por fuentes combustión de madera como estufas y calderas, han generado un significativo aumento del consumo de pellets como combustible, donde las materias primas que más se utilizan para su elaboración son virutas de corte y aserrín (Ståhl y Berghel, 2011). Las propiedades y características de los pellets, dependen del origen de las materias primas, por ejemplo, los pellets provenientes de madera tienen una mayor densidad de energía (por volumen), menor contenido de humedad y mejores propiedades de manipulación, respecto de los de astillas y la leña (Kamikama et al. 2009).

Existen diferentes investigaciones, las cuales se centran en buscar nuevas alternativas en la producción de pellets, especial atención ha tenido el hecho de mezclar diferentes tipos de biomasa, con el objeto de producir pellets con las mismas propiedades de los derivados de la madera aserrada. Martinsson y Östernberg (2004), analizaron diferentes pellets producidos a partir de madera de raleo, madera de desecho y residuos de cosecha del Sauce, llegando a la conclusión que las propiedades en cuanto a la calidad, eran las mismas de los pellets de aserrín, con la excepción de que las materias primas utilizadas en el estudio tienen un contenido de cenizas superior.

Ståhl y Berghel (2011), investigaron la fabricación de pellets tomando como materia prima el aserrín de *Pinus sylvestris* mezclado con torta de colza. Mani et al. (2006), ensayaron como materias primas paja de trigo, paja de cebada, rastrojo de maíz y el pasto varilla. Arzola et al. (2012), utilizaron cuesco de palma de aceite generado durante la extracción para la elaboración de pellets. Kamikawa et al. (2009), fabricaron pellets de madera y corteza de las especies *Cryptomeria japonica* y *Larix kaempferi*. Soto y Nuñez (2008), utilizaron carbonilla

de carbón y aserrín de *Pinus radiata* como material aglomerante. Fernández-Puratich et al. (2017), mezclaron *Zea mays* con *Pinus radiata*,

Estas y muchas otras investigaciones dan cuenta del amplio número de las formas de biomasa provenientes de residuos de cosechas, procesos industriales y procesos agroindustrial que pueden ser utilizados para la elaboración de densificados.

#### 2.4.1. Tratamiento de las materias primas para pellets.

Diversas técnicas se están desarrollando actualmente para poder mejorar más aún la calidad de pellets, independientemente de dónde provenga la materia prima, ya sea forestal, agroindustrial o agrícola. Por lo tanto, para la conversión de biomasa en energía una de las prioridades iniciales es un bajo porcentaje de humedad, donde el caso más particular son los residuos agroindustriales que deben ser sometidos a pretratamientos, como lo son el secado y la molienda de la biomasa. La cantidad de humedad aceptada en la biomasa depende del tipo de tecnología de conversión, por ejemplo, en el caso de la obtención de pellets, es necesario que el contenido de humedad de los residuos agroindustriales o lignocelulósicos sea reducido a una cantidad de 10% a 15% aproximadamente. Ahora bien, si la biomasa quiere ser usada para gasificación, esto dependerá mucho del tipo de gasificador que se utilice, como por ejemplo en gasificadores de lecho fijo no se toleran contenidos de humedad sobre el 20%, en cambio en lechos fluidizados se puede aceptar hasta un 60% de humedad (Strezov y Evans, 2014).

En el secado de la biomasa puede ser directo o por convección, donde el proceso se realiza con un flujo de aire caliente, vapor o gases calientes en contacto directo con la biomasa húmeda. Por lo tanto, uno de los equipos más utilizados son los discontinuos, que corresponden a secadores de lecho fluidizado y secadores de bandeja con corriente de aire. Otros sistemas ocupados son los equipos continuos, que corresponden a secadores flash (flujo neumático), secadores rotatorios, ciclónicos, secador de túnel y secadores sprays. Ahora bien, el caso del secado indirecto o por conducción, los gases calientes no entran en contacto directo con el producto a secar, sino que el proceso de secado se realiza a través de un medio transmisor de calor. En este tipo de secado se puede encontrar secadores de bandejas al vacío, secadores por congelación, secadores de tambor, secadores de paletas, etc. (Soto, 2017).

En proceso de tratamiento de la biomasa para pellet, diversas son las tecnologías que también se han propuesto con el objeto de mejorar la calidad de las mismas y lograr pellet de mejor calidad. Donde uno de los procesos ocupados es la torrefacción (húmeda o seca), que es una pirolisis en ausencia de oxígeno, permitiendo remover las fracciones de carbohidratos debido a la depolimerización y degradación térmica especialmente de las hemicelulosas. Biswas et al. (2011), evaluaron la torrefacción húmeda para la elaboración de pellets aplicando vapor en el proceso de pretratamiento, permitiendo mejorar las cualidades de resistencia y adsorción en contraste con los pellets cuya torrefacción se realizó en seco.

Briggs et al. (1999), estudio que al aumentar el tiempo retención de la materia prima dentro de una cámara acondicionadora de vapor entre 5 a 15 segundos, aumenta la durabilidad de los pellets respecto a la biomasa no tratada.

Otro estudio importante de analizar es lo que realizó Fan et al. (1987). Él ejecutó un pretratamiento biológico con microorganismos derivados de los hongos del café a las biomásas para pellet, demostrando que se degradan algunos de los compuestos de la madera y, por ende, mejorando las propiedades de los pellets.

También en la fabricación de pellets es importante considerar el tamaño de las partículas. En este sentido, Franke y Rey (2006), estudiaron los tamaños de partículas de madera aserrada para la fabricación de pellets, concluyendo que entre 0,5 a 0,7 mm son los más apropiados para estos fines. Por otra parte, Lehtikangas (2000), demostró que las partículas demasiado finas y el polvo, producido posterior a la fabricación de pellet cuando es almacenado en el tiempo, perturban los sistemas de alimentación de calderas y contribuir a generar fuego y riesgo de explosión durante la manipulación.

La humedad de las materias primas para la producción de pellets es otro factor importante de analizar. Ståhl y Berghel (2011), sugieren que un contenido de humedad entre el 8% y 12%, es el apropiado para la producción de pellets a nivel industrial. Lo anterior es producto que según lo reportado por Li y Liu (2000), que analizaron la resistencia de los pellets de madera, evidenciando que la humedad la afecta directamente. Esto sucede porque el agua ayuda a desarrollar las fuerzas de Van der Waals al aumentar el área de contacto entre las partículas (Grover y Mishra, 1996).

#### 2.4.2. Factores que afectan en el proceso de producción de pellets.

Para el proceso de fabricación de pellets es necesaria la aplicación de altas presiones y temperaturas, estas dos condiciones son las que producen que los puentes sólidos se generen por la difusión de moléculas de una partícula a otra en los puntos de contacto. Estos fenómenos también pueden estar asociados a la cristalización de algunos ingredientes, reacciones químicas, endurecimiento de aglutinantes o la solidificación de los componentes fundidos, todos estos procesos generan que después del enfriamiento o secado se densifiquen las materias primas. Pietsch (2002), estudió que las fuerzas de unión que ejercen las partículas en los productos densificados, se pueden clasificar en cinco grupos principales, como son; puentes sólidos, fuerzas de atracción entre las partículas sólidas, puntos de enclavamiento mecánico, fuerzas de adhesión y cohesión y fuerzas interfaciales y presión capilar. Un estudio desarrollado por Li y Liu (2000), respecto del comportamiento de densificado del aserrín, corteza y viruta tanto de roble como de álamo con un rango de presión de 34 a 138 MPa, aumento la resistencia a la abrasión, resistencia al impacto y resistencia a la compresión de los pellets.

La temperatura para el proceso de producción de pellet también es clave, el cual se produce producto de la fricción, flujo de calor (resistencia o aceite) o por acondicionamiento con vapor. El calor en la prensa permite que las propiedades aglomerantes de la biomasa se mejoren considerablemente, generando un producto más resistente (Nielsen et al. 2009). La consecuencia de la aglomeración de la madera cuando se aumenta la temperatura está asociada directamente a la lignina que posee en su estructura, dado que esta cuando absorbe calor se transforma en una sustancia más suave, actuando de esta forma como aglomerante, además de promover las deformaciones plásticas de partículas termoplásticas (Thomas et al. 1998). Nielsen, (2009), demostró que el tipo de madera, la composición, tamaño de partícula y del contenido de humedad, son claves para determinar la cantidad de calor que se debe aplicar a una prensa productora de pellet. Es por ello que Nielsen et al. (2009), estudiaron cuáles eran las temperaturas adecuadas para la fabricación de pellets llegando a la conclusión en los valores deben fluctuar entre los 100-115 °C y 110-130 °C, respectivamente.

### 2.4.3. Propiedades físicas y químicas de los pellets.

Las dimensiones de los pellets es un factor muy importante, pues permite estandarizar los productos que se ofrecen hoy en el mercado, el embazado, almacenamiento, etc. Un diámetro de 6 a 8 mm y una de longitud 12 a 15 mm son medidas apropiadas para la producción de pellets (Mani et al. 2006). Pero debemos considerar que el diámetro es una medida común para la mayoría de los autores (6 a 8 mm), sin embargo, la longitud puede fluctuar entre 5 – 40 mm. (Nielsen et al. 2009). Por otra parte, Carone et al. (2011), demuestra que cuando los pellets salen de la prensa de producción y se enfrían, aumentan ligeramente de diámetro y longitud, producto especialmente de la humedad ambiente.

Cuando los pellets son producidos de forma industrial el factor más preocupante es la humedad de entrada de la biomasa y la humedad de salida del pellet, ya que esta condición (humedad), disminuye sus propiedades mecánicas (resistencia, densidad, dureza etc.) y a su vez sus propiedades químicas (poder calorífico). Ståhl y Berghel (2011), concluyen que los pellets una vez producido y envasado, éstos deben alcanzar un contenido de humedad aproximada de 6% a 8%. Bajo este mismo sentido, Mani et al. (2006), describió que los pellets que tienen un contenido de humedad bajo (alrededor de 8% base humedad), garantizan un almacenamiento seguro en el tiempo.

La relación masa volumen asociada al parámetro de densidad de los pellets es un elemento particular, porque optimiza el almacenamiento y transporte del material al requerir menos espacio. Para mejorar esta propiedad diversos estudios se han realizado, desde aumentar la fuerza de compresión, que permite reducir los espacios entre las partículas aglomerada, hasta aumentar o disminuir los diámetros de los cilindros por donde pasa la biomasa y se transforma en pellets (Carone et al. 2011).

Otras propiedades físicas como la resistencia al impacto, la resistencia mecánica y la dureza, de los pellets, también construyen a que este producto sea más requerido en el mercado, la razón es porque estos parámetros permiten que los pellets no se rompan y generen partículas en el envase mientras es transportado y almacenado. La razón del porqué se pueden producir estos daños en los pellets es producto de los componentes de la materia prima, el contenido de humedad, tamaño de partícula, la aplicación de vapor o precalentamiento, la adición de aglutinantes y la mezcla de materias primas.

El poder calorífico es el parámetro químico más importante para caracterizar una sustancia como combustible, pues representa el número de unidades de energía que una unidad de masa puede producir durante la combustión ( $\text{cal g}^{-1}$ ,  $\text{kcal kg}^{-1}$  o  $\text{kJ kg}^{-1}$ ). Telmo y Lousada (2011), utilizando un calorímetro isoperibólico de bomba, para medir el poder calorífico de especies blandas y duras, determinan que los valores caloríficos superiores de ambas especies por separado fluctuaban entre los  $19,7\text{-}20,4 \text{ GJ kg}^{-1}$ , y los  $17,6\text{-}20,8 \text{ GJ kg}^{-1}$ , mientras que el poder calorífico superior para las mismas especies blandas y duras fluctuaba entre los  $15,6\text{-}16,9 \text{ GJ kg}^{-1}$  y los  $14,4\text{-}17,9 \text{ GJ kg}^{-1}$ .

Finalmente hay otra propiedad química muy importante de los pellets es la presencia de materia inorgánica, ya que su presencia produce un exceso de cenizas. Además de escorias, aglomeración del lecho, encrustamientos y corrosión en el equipo de combustión disminuyendo su rendimiento (Werkelin et al. 2010). Kamikawa et al., (2009), demostró que cuando los pellets son elaborados con corteza, generan una alta cantidad de cenizas en comparación con los pellets fabricados con residuos de madera. Toscano et al. (2013), estudiaron el contenido de cenizas de ciertos pellets a nivel comercial, encontrando que aproximadamente la mitad de ellos no cumplió con este parámetro según la norma EN 14961-2, para pellets de calidad A1. Mani et al. (2006), analizaron el contenido de cenizas, lignina, proteína, celulosa y hemicelulosa en paja de trigo, paja de cebada, restos de maíz y pasto, encontrando que, en todos los casos, el contenido de cenizas estuvo por encima del 5%.

**Tabla 2.8.** Parámetros Norma EN 14961-2 para la producción de pellet.

| Propiedad                                      | Unidad                  | EN plus A1                                | EN plus A2           | EN plus B | Norma de ensayo |
|--|-------------------------|---|----------------------|-----------|-----------------|
| Diámetro                                       | mm                      | 6 ± 1 u 8 ± 1                             |                      |           | ISO 17829       |
| Longitud                                       | mm                      | 3,15 < L ≤ 40 <sup>4)</sup>               |                      |           | SO 17829        |
| Humedad  | % en masa <sup>2)</sup> | ≤ 10                                      |                      |           | ISO 18134       |
| Cenizas  | % en masa <sup>3)</sup> | ≤ 0,7                                     | ≤ 1,2                | ≤ 2,0     | ISO 18122       |
| Durabilidad Mecánica                           | % en masa <sup>2)</sup> | ≥ 98,0 <sup>5)</sup>                      | ≥ 97,5 <sup>5)</sup> |           | ISO 17831-1     |
| Finos (<3,15 mm)                               | % en masa <sup>2)</sup> | ≤ 1,0 <sup>6)</sup> (≤ 0,5 <sup>7))</sup> |                      |           | ISO 18846       |
| T° de los pellets                              | °C                      | ≤ 40 <sup>8)</sup>                        |                      |           |                 |
| PC neto  | kWh/kg <sup>2)</sup>    | ≥ 4,6 <sup>9)</sup>                       |                      |           | ISO 18125       |
| Densidad aparente                              | kg/m <sup>3 2)</sup>    | 600 ≤ BD ≤ 750                            |                      |           | ISO 17828       |
| Aditivos                                       | % en masa <sup>3)</sup> | ≤ 2 <sup>10)</sup>                        |                      |           |                 |
| Nitrógeno                                      | % en masa <sup>3)</sup> | ≤ 0,3                                     | ≤ 0,5                | ≤ 1,0     | ISO 16948       |
| Azufre   | % en masa <sup>3)</sup> | ≤ 0,04                                    | ≤ 0,05               |           | ISO 16994       |
| Cloro  | % en masa <sup>3)</sup> | ≤ 0,02                                    |                      | ≤ 0,03    | ISO 16994       |
| T° de deformación de las cenizas <sup>1)</sup> | °C                      | ≥ 1200                                    | ≥ 1100               |           | CEN/TC 15370-1  |
| Arsénico                                       | mg/kg <sup>3)</sup>     |   | ≤ 1                  |           | ISO 16968       |
| Cadmio   | mg/kg <sup>3)</sup>     |   | ≤ 0,5                |           | ISO 16968       |
| Cromo  | mg/kg <sup>3)</sup>     |   | ≤ 10                 |           | ISO 16968       |
| Cobre  | mg/kg                   |   | ≤ 10                 |           | ISO 16968       |
| Plomo  | mg/kg <sup>3)</sup>     |   | ≤ 10                 |           | ISO 16968       |
| Mercurio                                       | mg/kg <sup>3)</sup>     |   | ≤ 0,1                |           | ISO 16968       |
| Níquel   | mg/kg <sup>3)</sup>     |   | ≤ 10                 |           | ISO 16968       |
| Cinc (Zn)                                      | mg/kg <sup>3)</sup>     |   | ≤ 100                |           | ISO 16968       |

<sup>1)</sup> las cenizas se producen a 815 °C

<sup>2)</sup> según se recibe

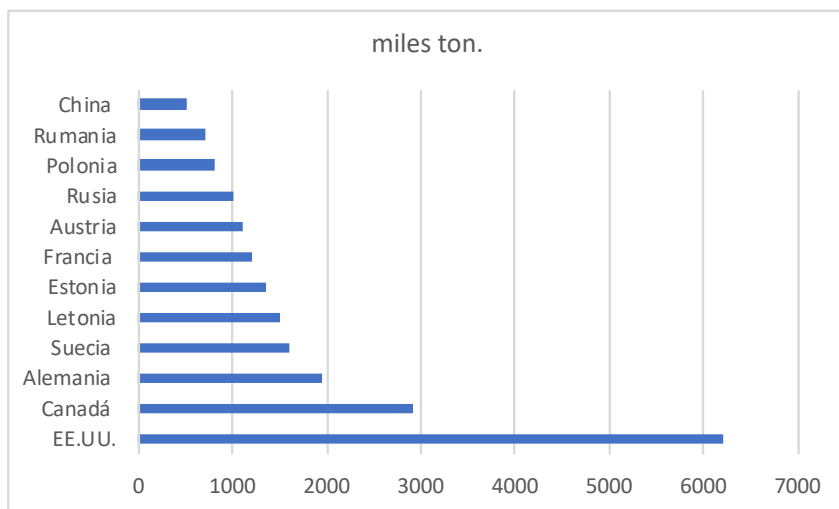


- 3) base seca
- 4) un máximo del 1% de los pellets puede tener más de 40 mm de longitud; no se admiten pellets de más de 45 mm de largo
- 5) en el punto de carga de la unidad de transporte (camión, barco) en el centro de producción
- 6) en la puerta de la fábrica o cuando se carga el camión para entregas a usuarios finales
- 7) en la puerta de la fábrica, cuando se llenan bolsas de pellets o bolsas grandes selladas
- 8) en el último punto de carga para entregas en camión a usuarios finales (Entrega de carga parcial y Entrega de carga completa)
- 9) equivale a  $\geq 16,5$  MJ/kg según se recibe
- 10) la cantidad de aditivos en la producción se limitará al 1,8% en masa, y la cantidad de aditivos de postproducción (p.ej. aceites de recubrimiento) se limitará al 0,2% en masa de los pellets.
- 11) Mientras no se publiquen las normas ISO mencionadas, los análisis se realizarán conforme a las normas CEN correspondientes.

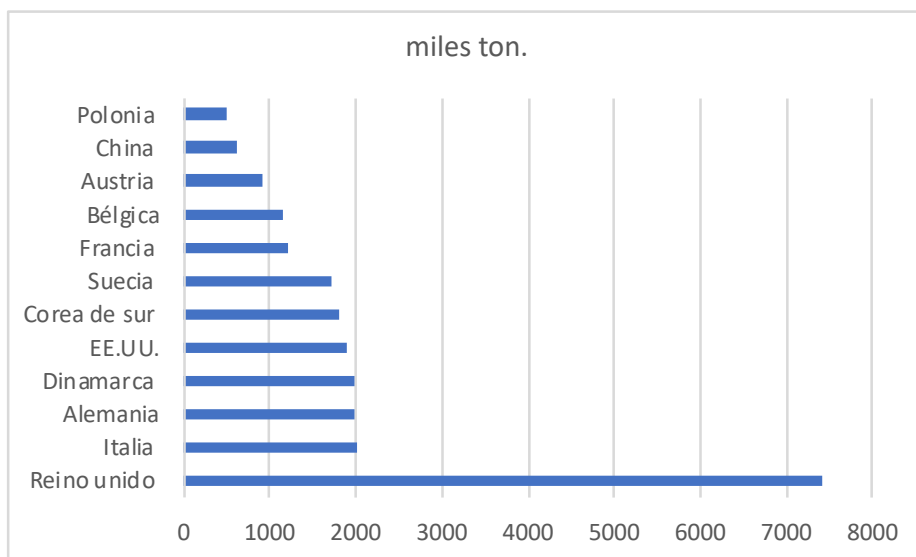
#### 2.4.4. El mercado de los pellets

En Chile, el Ministerio de Medio Ambiente 2017 define al pellet como un “combustible sólido, generalmente de forma cilíndrica, fabricado a partir de madera pulverizada sin tratar, extraída del conjunto del árbol y aglomerada con o sin ayuda de ligantes, donde sus características principales deben estar de acuerdo a los parámetros que establece la norma europea EN 14961-2, que es la mejor referencia a nivel mundial”.

En el mundo, el referente en cuanto a producción y consumo de pellets de madera es la Unión Europea, donde según informe de AEBIOM 2017, los 28 países que conforman consumieron 21,7 Mton año<sup>-1</sup> 2016, que equivale a un 75% del total mundial, que correspondió a 28,9 Mton año<sup>-1</sup>, generando un crecimiento de un 6,9% respecto del año anterior.



**Figura 2.2.** Principales países productores de pellets, año 2016 (miles ton). Fuente (Escobar y Weil, 2018).

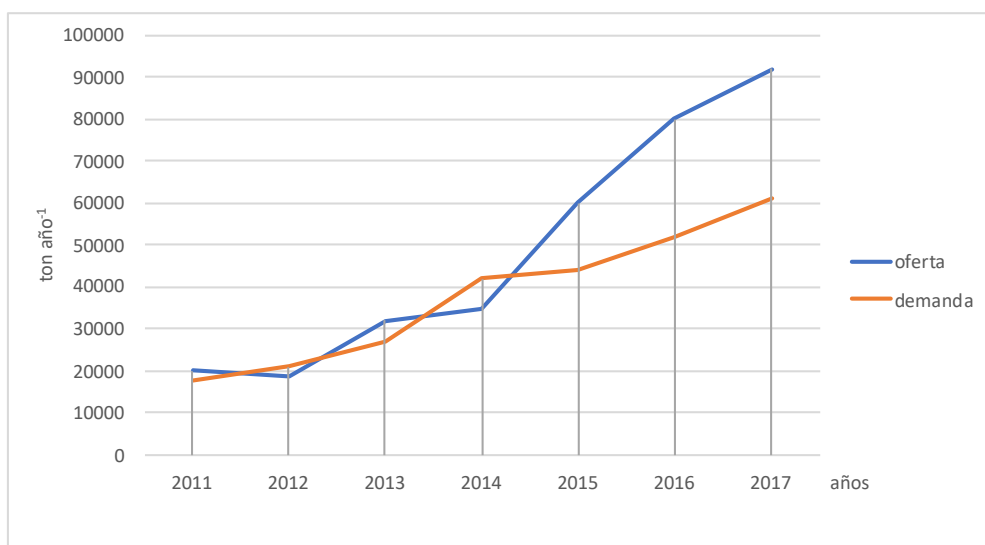


**Figura 2.3.** Principales países consumidores de pellets, año 2016 (miles ton). Fuente (Escobar y Weil, 2018)

En Chile la viruta seca, como subproducto de la industria secundaria de la madera, hasta hace unos años atrás era un desecho donde incluso de pagaba por su retiro, pero hoy es

materia prima base al igual que otros desechos para la fabricación de pellets. Los primeros en iniciar este negocio en Chile en el año 2005, fueron las empresas (ECOMAS, ANDES BIO-PELLETS y ECOPELLETS), siendo las dos primeras empresas las que siguen como líderes del mercado (Escobar y Weil, 2018).

Como el pellet es una importante fuente de energía y con bajas emisiones de PM10 y PM2,5, ha permitido que el Ministerio del Medio Ambiente comenzara partir del año 2013, el programa de recambio de calefactores, incluyendo equipos a pellets, todo esto con el objeto de reducir contaminación atmosférica por la quema de leña húmeda en las ciudades, pero este desarrollo ha contribuido que exista un mayor consumo de pellet, generando una estrecha relación entre oferta y demanda, hasta el año 2014, sin embargo, el interés empresarial y las altas ganancias generadas, permitió la aparición de nuevas empresas productoras de pellet en el mercado chileno, implicando que el excedente de esta importante fuente energética se exporte hacia otros países (Escobar y Weil, 2018).



**Figura 2.4.** Oferta y Demanda de pellets en el mercado chileno (ton año<sup>-1</sup>). Fuente (Escobar y Weil, 2018).

Actualmente en Chile para la fabricación de pellet se utiliza viruta y aserrín, proveniente especialmente de *Pino radiata* tanto por su abundancia, como por sus características para aglomerarse, además de su color claro, lo cual resulta atractivo para el

mercado. A la fecha a nivel país existen 14 productores de pellets, los cuales representan 93% del volumen del mercado, dichas plantas normalmente están adosadas a centros de aserrío y elaboración de madera de *Pino radiata*, los cuales cuentan con secado artificial de madera aserrada y elaboración posterior. En la cadena productiva de los pellets existen diversos costos que están asociados directamente a materia prima, costos de producción y margen de ganancia del productor, por lo tanto, considerando este escenario el valor promedio del pellets para el productor en Chile es de \$134,47 Kg<sup>-1</sup> IVA incluido, mientras que el costo para el consumidor es de \$189,21 Kg<sup>-1</sup> IVA incluido, esta diferencia está dado por costos de transporte y margen de ganancia de los distribuidores.

**Tabla 2.9.** Costos de la cadena productiva de elaboración de pellets de madera en Chile

|                                    | Valor \$ Kg <sup>-1</sup> , sin IVA | Valor \$ Kg <sup>-1</sup> , con IVA |
|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Materia Prima <sup>(1)</sup>       | 36                                  | 42,84                               |
| Costo de Producción <sup>(3)</sup> | 64                                  | 76,16                               |
| Margen del Productor               | 13                                  | 15,47                               |
| <b>Subtotal</b>                    | <b>113</b>                          | <b>134,47</b>                       |
| Flete <sup>(2)</sup>               | 9                                   | 10,71                               |
| <b>Subtotal</b>                    | <b>122</b>                          | <b>145,18</b>                       |
| Margen del Distribuidor            | 37                                  | 44,03                               |
| <b>Precio Compra Público</b>       | <b>159</b>                          | <b>189,21</b>                       |

Fuente (Escobar y Weil, 2018)

<sup>(1)</sup> USD 55/BDMT de viruta seca, USD= \$650, 1.000 kg pellet / BDMT

<sup>(2)</sup> Se consideró un flete de 180 km, \$ 1.500/km, camión con 29.000 Kg

<sup>(3)</sup> Costo de Producción incluye: Energía eléctrica, Repuestos, Mano de Obra, Embalaje, Depreciación y financiamiento.



**CAPÍTULO 3**  
**OBJETIVOS**



### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo general**

El objetivo general de esta tesis doctoral fue estudiar en el tiempo los cambios en las propiedades fisicoquímicas y microbiológicas, además de las emisiones odorantes, que se generaron en el almacenamiento y secado del alperujo y orujo, dado que una vez secos estos desechos puedan ser reutilizados como biomasa para la fabricación de pellets para uso domiciliario o industrial, al ser mezclados con desechos de la industria forestal.

##### **3.1.1. Objetivos específicos**

- 1) Estudiar la evolución de las características fisicoquímicas, microbiológicas, así como la generación de COVs odorantes del alperujo y orujo cuando se degradan de forma natural en piscinas de almacenamiento bajo condiciones ambientales no controladas. Evaluando, además, las condiciones ambientales y la influencia de éstas, sobre la evolución de las propiedades fisicoquímicas características de los residuos y la diversidad microbiana en un periodo de seis meses desde invierno a primavera con la finalidad de encontrar relaciones existentes entre parámetros ambientales y fisicoquímicos.
  
- 2) Caracterizar y cuantificar los COVs odorantes producidos cuando el alperujo y orujo es secado utilizando un secador rotatorio piloto (tromel), para así disponer de ellos con un bajo porcentaje de humedad. Con la información obtenida se buscará determinar además el período más adecuado para ser secados mediante métodos mecánicos, sin un impacto ambiental importante. Para ello, ambos residuos serán almacenados a la intemperie y bajo condiciones ambientales no controladas, simulando de forma real lo ocurrido en la industria, donde la humedad de entrada al tromel de cada residuo fluctúa entre un 80% - 50%, para lograr una humedad de salida de un 10%. De esta manera, el residuo debería quedar apto para ser utilizado como biomasa peletizable. Además, se comprobará que estos desechos de alperujo



y orujo poseen importantes propiedades energéticas, transformándose de esta manera en productos útiles y con valor agregado.

- 3) Estudiar la fabricación de pellet a partir de biomasa generada de los desechos del aceite de oliva (alperujo y orujo), mezclados con biomasa forestal, específicamente aserrín de *Pinus radiata* y *Populus spp*, siendo estos últimos, los principales materiales utilizados para la fabricación de pellet en Chile. También se determinarán las características físicas, mecánicas y energéticas de estos pellets con su respectivo costo productivo, incluyendo costos logísticos y de transporte, en comparación con los pellets tradicionales que son 100% de *Pinus radiata*, determinando de esta manera la factibilidad real de la introducción de este producto al mercado chileno.
- 4) Se cuantificará la huella de carbono de estos pellets según su tipo con respecto a la producción tradicional de pellets que se basa en 100% *Pinus radiata* para plantas productoras de pellets de un determinado tamaño (3.000 ton año<sup>-1</sup>).



**CAPÍTULO 4**  
**MATERIALES Y MÉTODOS**



#### 4.1. METODOLOGÍA GENERAL Y DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO.

Para todo el trabajo de tesis doctoral realizado y que se separa en tres capítulos (5, 6 y 7), que a continuación se detallaran, se trabajó con muestras de orujo y alperujo extraídas en diferentes etapas, las que fueron trasladadas, almacenadas y trabajadas en condiciones en la Universidad de Talca, Curicó, Chile (Latitud -35.0059 y Longitud - 71.22.52). Las muestras de orujo del sistema de dos fases se extrajeron de la empresa Almazara del Pacífico ubicada en el sector de Alto Pangue, Talca, Chile, mientras que las muestras de alperujo tres fases, se extrajeron de la Agrícola y Forestal Don Rafael, Molina, Chile (ver figura 4.1).

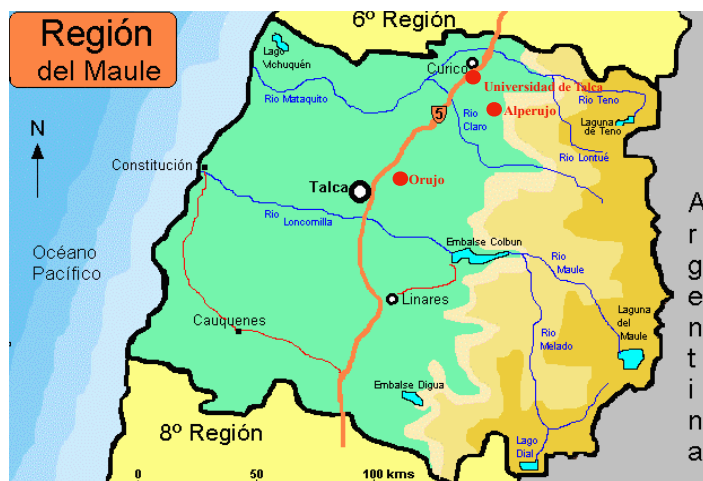
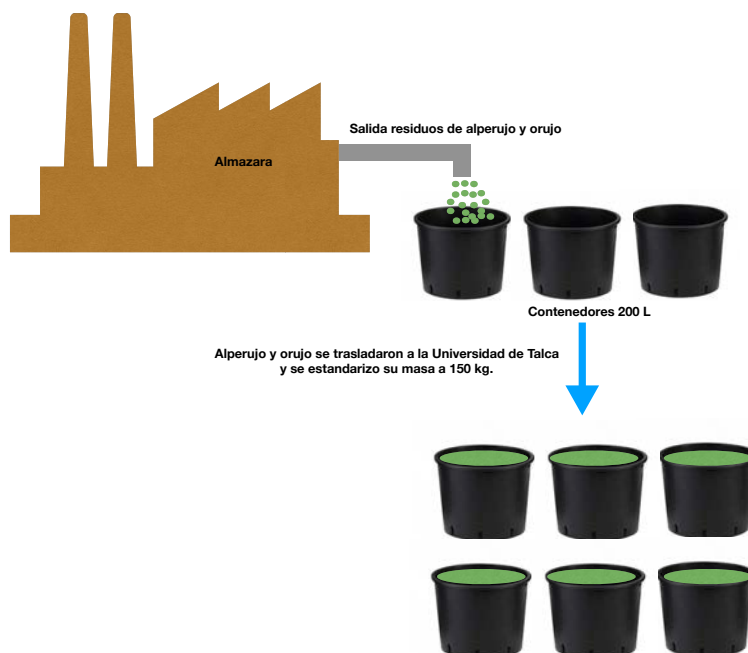


Figura 4.1: Mapa de la ubicación de las almazaras y de la Universidad de Talca.

Las muestras se extrajeron directamente de las almazaras, vaciándose desde el único ducto de salida de los residuos que posee cada almazara hacia tres contenedores plásticos de 200 L que simulaban el almacenaje del residuo en las piscinas de las almazaras. Cada muestra se identificó y estandarizó a una masa de 150 kg (ver figura 2).



**Figura 4.2:** Esquema de extracción de muestras y almacenaje de orujo y alperujo.

Todos los contenedores se mantuvieron abiertos, a la intemperie y bajo condiciones climáticas ambientales no controladas entre los meses de junio a octubre austral (invierno a primavera). Este periodo corresponde con los procesos de almacenaje en las almazaras correspondiente al procesado de la aceituna entre mayo y julio de cada año.

Con el propósito de evaluar cada uno de los procedimientos propuestos en los objetivos de esta tesis respecto de los cambios que ocurren al alperujo y orujo en el tiempo, todos los fines de mes y por un periodo de seis meses se tomaron muestras de cada contenedor por triplicado, utilizando para ello un muestreador de sedimentos (draga).

Las muestras extraídas fueron analizadas según los métodos analíticos que se explicaran a continuación.

Los resultados obtenidos para las muestras de alperujo y orujo, se analizaron por separado de acuerdo a los objetivos propuestos para esta tesis, explicándose de forma detallada y separada en los capítulos 5, 6 y 7, para los mismos residuos estudiados.

## **4.2. EQUIPOS, MATERIALES Y MÉTODOS**

### **4.2. MÉTODOS GENERALES**

#### **4.2.1. Cenizas totales (método mufla – AOAC 940.26)**

##### Alcance y campo de aplicación

Las cenizas corresponden a materia inorgánica que forma parte de una estructura química, la cual permanece como residuo luego de la calcinación. El método fue aplicado al alperujo, orujo y pellets.

##### Materiales y equipos

- Balanza analítica CHYO modelo JK-200, sensibilidad 0.1 mg.
- Mufla Vulcan modelo A-550, regulada a  $550 \pm 2$  °C
- Crisoles
- Desecador con deshidratante adecuado (silica gel con indicador)
- Material usual de laboratorio

##### Procedimiento

- Realizar el análisis en duplicado
- Pesar un crisol previamente calcinado en la mufla por una hora a 550°C y tarado ( $m_0$ ), pesar 1 g de muestra homogeneizada ( $m_1$ ).
- Precalcinar la muestra previamente en placa calefactora, evitando que se inflame.
- Colocar el crisol en la Mufla e incinerar a 550 °C por 12 horas, hasta cenizas blancas o grisáceas.
- Pre enfriar en la Mufla apagada, sacar los crisoles de la mufla y enfriar en desecador, pesar el crisol con cenizas ( $m_2$ ).

Expresión de resultados

$$\% \text{ Cenizas totales} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100$$

Dónde:

$m_2$  = masa de la cápsula con las cenizas, en gramos

$m_1$  = masa de la cápsula con la muestra, en gramos

$m_0$  = masa de la cápsula vacía, en gramos

#### 4.2.2. Determinación de humedad (método horno o estufa– AOAC 945.15)

Alcance y campo de aplicación

La humedad es el contenido de agua que posee una estructura química determinada, sólida, líquida o pastosa, la cual no deben ser susceptibles a degradación cuando se aplican temperaturas superiores a 105 °C. Este método es inadecuado para productos ricos en sustancias volátiles distintas del agua. El método fue aplicado al alperujo, orujo y pellets.

Materiales y equipos

- Balanza analítica CHYO modelo JK-200, sensibilidad 0.1 mg
- Placas petri
- Desecador con deshidratante (silica gel con indicador)
- Estufa Memmert modelo UM 500, regulada a 105±2 °C.
- Material usual de laboratorio.

Procedimiento

- Efectuar el análisis en duplicado
- Colocar la cápsula destapada durante 1 hora en la estufa a la temperatura de secado del producto.
- Empleando pinzas, trasladar la cápsula tapada al desecador y dejar enfriar durante 30 min. Pesarse la cápsula con tapa ( $m_1$ ).



- Pesar en la placa Petri 2 g de muestra previamente homogeneizada ( $m_2$ ).
- Colocar la cápsula destapada con la tapa debajo de esta, en la estufa a la temperatura y tiempo recomendado en la tabla anexa.
- Al completar el tiempo tapar la cápsula, sacarla de la estufa, enfriar en desecador durante 30 minutos y Masar.

Expresión de resultados

$$\% \text{ humedad} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100$$

Dónde:

$m_1$  = masa de la cápsula vacía y de su tapa, en gramos

$m_2$  = masa de la cápsula tapada y de la muestra antes del secado, en gramos

$m_3$  = masa de la cápsula con tapa más la muestra desecada, en gramos

#### **4.2.3. Determinación de poder calorífico (norma DIN 51.900 series)**

Alcance y campo de aplicación

El método es aplicable a estructuras químicas orgánicas que se combustionan, donde la muestra combustible en presencia de un exceso de oxígeno se inflama dentro la bomba calorimétrica y tras la combustión, se mide la cantidad de calor. El método fue aplicado al alperujo, orujo y pellets.

Materiales y equipos

- Calorímetro ECO CAL 2K modelo CAL2K-3
- Crisol de metal
- Alambre de ignición
- Hilo de algodón

- Pinzas

#### Procedimiento

- Efectuar el análisis en duplicado
- El equipo se enciende automáticamente al conectarlo a la red eléctrica, esperar 15 minutos aproximadamente para que el equipo se estabilice.
- Homogeneizar la muestra, insertar el crisol al buque, amarrar el hilo de algodón al alambre de ignición quedando el hilo dentro del crisol para que quede debajo de la muestra.
- Pesar una muestra 0,5000 g y agregarla al crisol, asegurar que el hilo quede debajo de la muestra.
- Dar el gas (oxígeno) y regular a una presión de 2500 KPA
- Colocar tapa al buque suavemente.
- Llenar el buque en la estación de llenado hasta completar los 2500 KPA
- Ingresar la masa en el equipo MA= 0.0000
- Insertar el buque dentro del equipo y cerrar la tapa del equipo
- Ya terminado el proceso, el equipo indicará automáticamente el resultado, expresado en MJ, sacar el buque del equipo, liberar el oxígeno que contiene el buque con el instrumento de despiche, que se inserta en el medio de la tapa del buque, presionar hasta que se haya liberado todo el oxígeno.
- Abrir la tapa del buque, sacar el montaje de electrodos, limpiar con una toalla de papel suave dentro del buque. El buque siempre debe limpiarse después de cada determinación.
- Esperar aproximadamente 45 minutos hasta que se enfríe el buque a temperatura ambiente para poder utilizarlo nuevamente.
- Cortar gas oxígeno y desconectar el equipo de la red eléctrica.

#### **4.2.4. Proteínas (método kjeldahl – AOAC 979.09)**

Alcance y campo de aplicación

El método de Kjeldahl es un procedimiento analítico de análisis químico, que permite determinar el contenido de nitrógeno de una sustancia química, previa digestión de las proteínas y otros compuestos orgánicos de las muestras en una mezcla con ácido sulfúrico en presencia de catalizadores. El método fue aplicado al alperujo y orujo.

#### Material y equipo

- Balanza analítica, CHYO, modelo JK-200 sensibilidad 0.1 mg.
- Equipo digestor, Velp científica, modelo DKL automatic digestion units.
- Equipo destilador, Velp científica, modelo UDK 129.
- Matracas erlenmeyer de 250 ml.
- Material usual de laboratorio.

#### Reactivos

- Ácido sulfúrico concentrado, p.a.
- Tabletas kjeldahl de selenio (2% Se)
- Solución de ácido sulfúrico 0,1 N.
- Solución de hidróxido de sodio al 40%
- Hidróxido de sodio 0,1 N

#### Procedimiento

- Realizar la muestra en duplicado.
- Pesar un 1g de muestra homogeneizada (m).
- Agregar 2 perlas de vidrio, 1½ tabletas kjeldahl de selenio previamente molida en el tubo de digestión, agregar 20 ml de ácido sulfúrico concentrado. colocar a digerir a través de 3 niveles rampa de temperatura la que va aumentando considerablemente a medida que pasa el tiempo, por 2½ horas aproximadamente (esto es variable y depende la muestra) digerir hasta color verde claro o transparente.
- Enfriar los tubos hasta aproximadamente a 40 °C, agregar 100 ml de agua destilada, 5 gotas de fenolftaleína y agitar para mezclar bien antes de destilar.
- Colocar al matraz donde se recibirá el destilado una solución de 50 ml de ácido sulfúrico 0,1 N, 5 gotas de rojo de metilo y 50 ml de agua destilada.
- La salida del destilador debe quedar sumergida en la solución.

- Adaptar el tubo que contiene la muestra herméticamente al equipo y agregar el hidróxido de sodio al 40% hasta que se observe reacción color rosado o morado (aproximadamente 65 ml NaOH).
- Destilar 5 minutos.
- Titular el exceso de ácido con NaOH 0,1 N hasta viraje del indicador a color amarillo y anotar gasto.
- Siempre realizar una muestra en blanco

Expresión de resultados

$$\% \text{ Proteína} = \frac{a \times 1,4 \times \text{factor} \times 100}{m \times 1000}$$

Dónde:

a= 50 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 N – gasto de NaOH 0,1 N

m= masa de la muestra

factor= 6,25: proteínas en general.

#### **4.2.5. Determinación materia grasa (método soxhlet – AOAC 963.15)**

Alcance y campo de aplicación

El método puede ser aplicado a cualquier matriz química sólida o líquida y sirve para determinar aceites, grasas e hidrocarburos ya sea fracciones pesadas o relativamente polares a los derivados del petróleo y además cuando los niveles de grasas no volátiles puedan alterar el límite de solubilidad del solvente utilizado. El método fue aplicado al alperujo y orujo.

Materiales y equipos

- Perlas de vidrio
- Matraz fondo plano
- Sistema refrigerante

- Papel filtro
- Sistema extractor Soxhlet
- Placa calefactora Heidolph, modelo MR3001
- Rota vapor STEROGLOSS, modelo strike 300
- Estufa de aire a  $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$
- Balanza analítica, CHYO, modelo JK-200 sensibilidad 0.1 mg.
- Material usual de laboratorio

#### Reactivos

- Éter de petróleo P.E.  $40-60^{\circ}\text{C}$  p.a

#### Procedimiento

- Hacer un cartucho de papel filtro de aprox. 4,5 cm x 6,0 cm sellado, dejando un espacio sin sellar.
- Pesar aproximadamente 2 g (m) De muestra homogénea y previamente seca, agregar al cartucho de papel filtro y sellar el espacio abierto.
- Colocar el cartucho en el tubo de extracción soxhlet, montar equipo para realizar la extracción (refrigerante, tubo de extracción soxhlet y matraz fondo plano) el matraz fondo plano debe tener dos perlas de vidrio y estar previamente masado ( $m_1$ ).
- Adicionar el solvente (Éter de petróleo) con el equipo montado (tubo extractor soxhlet y balón fondo plano) adicionar hasta calcular que pueda realizar un sifonaje.
- Nivelar la temperatura de la placa calefactora aproximadamente  $250^{\circ}\text{C}$
- Extraer la muestra con solvente por 6 a 8 horas a una velocidad de condensación de  $3-6$  gotas segundos<sup>-1</sup>.
- Cuando se completa la extracción recuperar el solvente en el rota vapor.
- Secar el balón en estufa a  $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$  por 30 min, enfriar en desecador y pesar ( $m_2$ ).

Cálculo y expresión de resultados

$$\% \text{ grasa cruda} = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100$$

Dónde:

m= peso de la muestra

m<sub>1</sub>= tara del balón solo

m<sub>2</sub>= peso balón con grasa.

#### **4.2.6. Fibra cruda (método gravimétrico - AOAC 920.169)**

Alcance y campo de aplicación

Este método permite determinar el contenido de fibra (materia orgánica no digerible y resistente) en sustancias químicas, después de ser digerida con solventes, soluciones ácidas, básicas y finalmente calcinado su residuo. El método fue aplicado al alperujo y orujo.

Materiales y equipos

- Extractor de fibra, Velp, modelo fiwe 6.
- Balanza analítica CHYO modelo JK-200, sensibilidad 0,1 mg.
- Crisoles de vidrio de fondo poroso
- Desecador con deshidratante (silica gel con indicador).
- Estufa, Memmert, modelo UM500 a 103 ± 2 °C.
- Material usual de laboratorio.
- Mufla VULCAN, modelo A-550

Reactivos

- Solución de ácido sulfúrico 0,255 N

- Solución de hidróxido de sodio 0,313 N
- Solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,255 N
- Acetona
- Silicona Antiespumante.

#### Procedimiento

- Realizar el análisis en duplicado
- Pesar alrededor de 2 g de muestra homogénea y transferir al cartucho de papel filtro, colocar en el crisol e insertarlo en el extractor de fibra quedando herméticamente.
- Agregar 25 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,255 N y gotas de antiespumante (solo si es necesario)
- Encender el equipo y establecer la temperatura, hasta hervir exactamente durante 10 minutos.
- Lavar con 50 ml de agua destilada previamente hervida, repetir el lavado con 3 porciones de 50 ml de agua o hasta que termine la reacción ácida.
- Ya terminado el lavado, agregar 25 ml de hidróxido de sodio y hervir exactamente durante 30 minutos
- Lavar con 50ml de agua destilada hirviente, repetir el lavado con 3 porciones de 50 ml de Agua.
- Ya terminado el lavado agregar 25 ml de acetona
- Remover el residuo y transferir al crisol de porcelana previamente masado.
- Secar en estufa a 130 ± 2°C por 2 horas, enfriar en desecador y masar.
- Incinerar en la mufla 30 minutos a 600 ± 15 °C, enfriar en desecador y pesar.
- Determinar un blanco en las mismas condiciones que la muestra.

#### Expresión de resultados

$$\% \text{ grasa cruda} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100$$

Donde

m<sub>1</sub> = Peso del crisol con el residuo seco (g)

m<sub>2</sub> = Peso del crisol con la ceniza (g)

m = Peso de la muestra (g)

#### **4.2.7. pH**

##### Alcance y campo de aplicación

El pH es una medida de acidez o alcalinidad de una sustancia química, donde se determina la concentración de iones hidronio  $[H_3O]^+$  presentes en las muestras. El método fue aplicado a alperujo y orujo.

##### Materiales y equipos

- pHmetro de ion específico.
- Equipo de pH Hanna Instruments modelo PH211

##### Procedimientos

- Introducir el electrodo directamente a alimentos de tipo líquido, esperar que el equipo se estabilice y luego leer.
- Los alimentos de tipo sólido, se toma una cantidad 10 g y se homogeniza en 90 ml agua destilada
- introducir el electrodo, esperar que el equipo se estabilice y luego leer.

##### Resultados

El pHmetro entrega automáticamente los resultados.

#### **4.2.8. Determinación de fenoles totales (Método de Folin-Ciocalteu como equivalentes de ácido gálico.)**

##### Alcance y campo de aplicación

El método consiste en determinar el contenido de compuestos fenólicos totales en sustancias químicas vegetales. La técnica se basa en que los compuestos fenólicos reaccionan con el reactivo de Folin-Ciocalteu, a pH básico, dando lugar a una coloración azul susceptible de ser determinada espectrofotométricamente a 765 nm. El método fue aplicado a alperujo y orujo.



### Materiales

- Matraces aforados
- Espectrofotómetro OPTIZEN POP
- Material usual de laboratorio

### Reactivos

- Folin Ciocalteu
- Ácido gálico (5000mg L<sup>-1</sup>): disuelva 0,5 g de ácido gálico en 10 ml de etanol, diluya y afore hasta 100 ml.
- Carbonato de sodio (20 %): Disolver 200 g de carbonato de sodio en 800 ml de agua destilada y llevar a ebullición, enfriar, agregue algunos cristales de carbonato de sodio y después de 24 horas, filtre y afore a 1L Debe ser estable indefinidamente.

### Procedimiento

- Para preparar una curva de calibración, agregue 0, 1, 2, 3, 5 y 10 ml de la solución de reserva de fenol anterior en matraces aforados de 100 ml y luego diluya en volumen con agua. Estas soluciones tendrán concentraciones de fenol de 0, 50, 100, 150, 250 y 500 mg L<sup>-1</sup> de ácido gálico.
- De cada solución de calibración, muestra o blanco, pipetee 0,1 ml en tubos de ensayos, y añada cada uno 7,9 ml de agua, y luego agregue 0,5 ml del reactivo Folin-Ciocalteu, y mezcle bien. Espere entre 8 minutos, luego agregue 1,5 ml de la solución de carbonato de sodio y agite para mezclar. Deje las soluciones a 20°C durante 2 horas y determine la absorbancia de cada solución a 765 nm contra el blanco (la solución "0 ml") y represente la absorbancia frente a la concentración. Alternativamente, pueden dejarse a 40°C durante 30 minutos antes de leer la absorbancia.
- Cree una curva de calibración con los estándares y determine los niveles en las muestras. No olvide multiplicar las concentraciones observadas por cualquier factor de dilución de la muestra original. Los resultados se informan en Equivalente de ácido gálico, GAE.

#### **4.2.9. Determinación de ácidos grasos totales GC/MS (Cert et al. 2000)**

##### Alcance y campo de aplicación

Es una técnica que combina la capacidad de separación que presenta la cromatografía de gases (técnica en la que los componentes de una mezcla se separan en una columna mediante su distribución entre dos fases: una fase móvil que fluye a través de una fase estacionaria), con la sensibilidad y capacidad selectiva del detector de masas. El fundamento de la técnica (GC/MS), se basa en bombardear las moléculas de analito con electrones, iones, otras moléculas o fotones para romperlas de distinta manera, dando lugar a diferentes fragmentos o iones gaseosos que se mueven rápidamente y se separan en función de su relación masa/carga, obteniéndose así espectros de masas característicos de cada compuesto (Munson y Field, 1966). El método fue aplicado a alperujo y orujo.

##### Materiales y equipos

- Embudo de decantación
- Rota vapor STEROGLOSS, modelo strike 300
- Material usual de laboratorio
- Cromatógrafo de gases con detector de masa (GC/MS), Thermo Fisher Scientific, Trace 1300/ISQELTL.
- Draga (Van Veen, modelo 12.110, Sidmar) de 250 cm<sup>2</sup>

##### Reactivos

- Éter de petróleo
- Hidróxido de potasio 2 M
- Estándares (Merck, Sigma-Aldrich y Lancaster Synthesis). Los estándares se prepararon en hexano en las concentraciones requeridas para preparar las curvas de calibración, posteriormente se analizaron y cuantificaron través de un equipo TD-GC/MS.
  - Mix estándar FAMES de 37 compuestos; Cis-13,16-ácido metil ester docosadienoico 2% en peso; Cis-4,7,10,13,16,19-ácido metil ester docosahexaenoico 2% en peso; Cis-11,14-ácido metil ester eicosadienoico

2% en peso; Cis-5,8,11,14,17-ácido metil ester eicosapentaenoico 2% en peso; Cis-8,11,14- ácido metil ester eicosatrienoico 2% en peso; Cis-11,14,17- ácido metil ester eicosatrienoico 2% en peso; Cis-11- ácido metil ester eicosenoico 2% en peso; Metil cis-10-heptadecenoato 2% en peso; Metil hexanoato 4% en peso; Metil  $\gamma$ -linolenato 2% en peso; Metil arachidato 4% en peso; Metil arachidonatop 2% en peso; Metil behenato 4% en peso; Metil butirato 4% en peso; Metil decanoato 4% en peso; Metil dodecanoato 4% en peso; Metil elaidato 2% en peso; Metil erucato 2% en peso; Metil heneicosanoato 2% en peso; Metil heptadecanoato 2% en peso; Metil linoleato 2% en peso; Metil linolelaidato 2% en peso; Metil linolenato 2% en peso.

#### Procedimiento

- Extraer 1 g de cada muestra de alperujo y orujo y agregar a un embudo de decantación de 100 mL.
- Agregar en su interior 20 ml de hexano y agitar por 30 minutos, abriendo de vez en cuando la tapa del embudo para el escape de los gases.
- Esperar que repose durante 30 minutos y extraer por medio de la llave del embudo la fase líquida.
- Si la muestra no está limpia agregar oxido de aluminio.
- Posteriormente tomar el extracto líquido y agregar 10 ml de KOH en metanol 2M, agitar por treinta minutos, dejar reposar por otros 30 minutos más y extraer la fase orgánica utilizando una pipeta Pasteur.
- El extracto extraído traspasar a un balón y llevar a sequedad por medio de un rotavapor.
- Finalmente, reconstituir en 1 ml de hexano y pinchar analizar en un Cromatógrafo de gases con detector de masa (GC/MS).

#### 4.2.9. Determinación de COVs por TD-GC/MS

##### Alcance y campo de aplicación

La técnica de desorción térmica (TD), permite una excelente desorción térmica de compuestos orgánicos volátiles o muy volátiles previamente atrapados en un tubo absorbente. Estos compuestos impulsados por gases inertes e inyectados a continuación en la columna de un GC/MS que permite identificar y detectar los analitos de una muestra gaseosa, procedimiento ya explicado en el punto 4.2.8 de esta tesis (alcance y campo de aplicación). El método fue aplicado a moléculas gaseosas emanadas del alperujo y orujo, cuando estaban en proceso de secado y almacenamiento en el tiempo.

##### Materiales y equipos

- Matraces aforados
- Embudo de decantación
- Placa calefactora Heidolph, modelo MR3001
- Material usual de laboratorio
- TD-GC/MS (Cromatógrafo de gases con detector de masa, Thermo Fisher Scientific, Trace 1300/ISQELTL, acoplado a un desorbedor térmico (Markes, Unity-xr))
- Tubos de adsorción (Markez C2-BAXX-5315 odor/sulfur. C6/7-C30, thiols and mercaptans).
- Jeringa de succión (Markes Easy VOC, LP-1200)
- Bomba de succión terreno (Restek Modelo 1061)
- Draga (Van Veen, modelo 12.110, Sidmar) de 250 cm<sup>2</sup>

##### Reactivos y estándares.

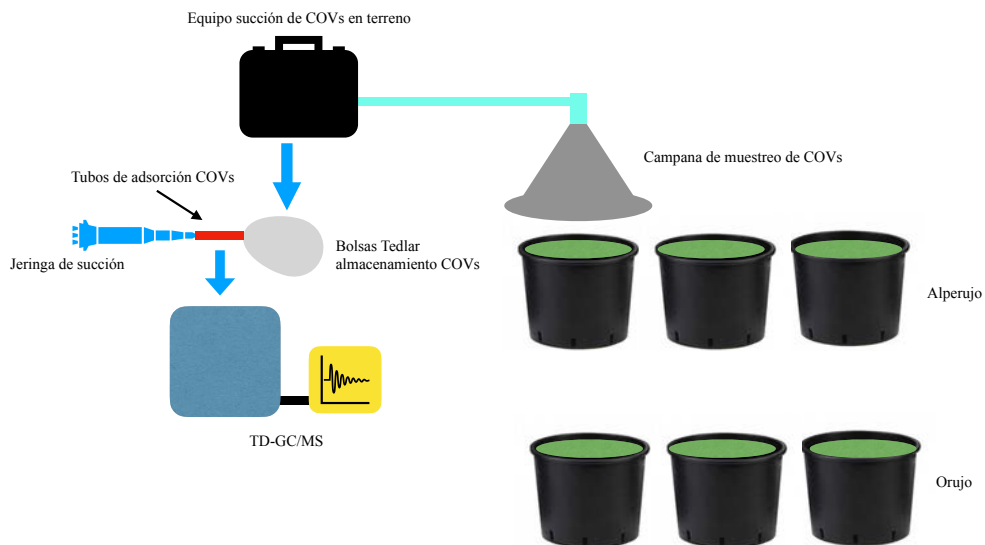
- Metanol
- Estándares (Merck, Sigma-Aldrich, Restek y Lancaster Synthesis). Los estándares se prepararon en soluciones de metanol en las concentraciones requeridas. Una vez preparados se introducen al interior de un recipiente de vidrio (botella) de 1L

dejándose homogenizar a temperatura ambiente durante 24 horas. Posteriormente se extrae la fase gaseosa utilizando una jeringa de succión, adsorbiéndose un volumen de 100 ml a través de los tubos de adsorción. Con las moléculas adsorbidas y atrapadas en los tubos adsorbentes, se realiza la desorción y cuantificación en ppm<sub>v</sub> a través de un equipo TD-GC/MS.

- Mix (D3710-95), mezcla de 16 compuestos; (C5) n-Pentano (109-66-0), 8% en volumen; (C6) n-Hexano (110-54-3), 6% en volumen; (C7) n-Heptano (142-82-5), 10% en volumen; (C8) n-Octano (111-65-9), 5% en volumen; (C10) n-Decano (124-18-5), 4% en volumen; (C12) n-Dodecano (112-40-3), 4% en volumen; (C13) n-Tridecano (629-50-5), 2% en volumen; (C14) n-Tetradecano (629-59-4), 2% en volumen; (C15) n-Pentadecano (629-62-9), 2% en volumen; n-Butilbenzeno (104-51-8), 4% en volumen; 2,4-Dimetilpentano (108-08-7), 6% en volumen; 2-Metilbutano (Isopentano) (78-78-4), 10% en volumen; 2-Metilpentano (107-83-5), 6% en volumen; n-Propilbenzeno (103-65-1), 5% en volumen; Tolueno (108-88-3), 12% en volumen; p-Xileno (106-42-3), 14% en volumen.
- Compuestos individuales de n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, 2-heptanona, n-butil eter, fenol, etil butanoato, butanal,3-metil, butanal,2-metil, ácido butanoico, ácido hexanoico, heptanal, octanal, nonanal y undecano.

#### Procedimiento 1

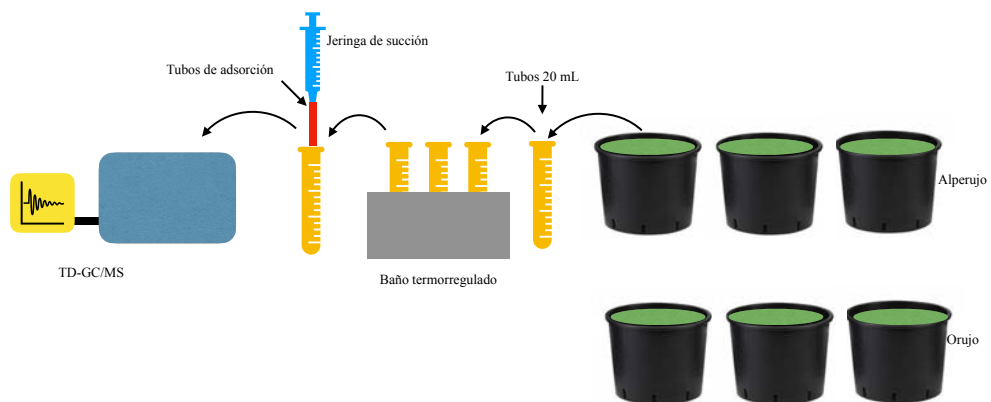
- Tomar una campana de succión y colocar sobre los contenedores a una altura de 10 cm de cada contenedor, previamente cebada con nitrógeno N<sub>2</sub>.
- Utilizando una bomba de succión de gases, se extrae una muestra, a la razón de 2 ml/min de cada contenedor y se almacena en una bolsa Tedlar de 3 L.
- Almacenada la muestra de cada contenedor en la bolsa Tedlar, se utiliza una bomba de succión (tipo jeringa), para extraer 100 ml de la fase gaseosa a través de tubos de adsorción.
- Con las moléculas adsorbidas y atrapadas en los tubos adsorbentes, se realiza la desorción y cuantificación de las moléculas a través de un equipo TD-GC/MS.



**Figura 4.3:** Esquema, muestreo y análisis de COVs

#### Procedimiento 2

- Tomar 2 g de muestra de cada contenedor y agregar al interior de un vial de 20 ml.
- Posteriormente colocar los viales por un tiempo de 60 minutos en un baño termostático para acondicionar a una temperatura (60 °C).
- Luego con una jeringa de succión extraer 100 ml de la fase gaseosa a través de tubos de adsorción.
- Con las moléculas adsorbidas y atrapadas en los tubos adsorbentes, se realizó la desorción y cuantificación de las moléculas a través de un equipo TD-GC/MS.



**Figura 4.3:** Esquema, muestreo y análisis de COVs

#### 4.2.10. Análisis de secuenciación de Illumina.

##### Alcance y campo de aplicación

La pirosecuenciación o secuenciación, es una técnica que permite determinar una secuencia de ADN a gran escala, aplicable a genomas completos mediante luminiscencia. El método fue aplicado a bacterias y hongos que se desarrollaron en el tiempo mientras estaban almacenado el alperujo y orujo.

##### Materiales y equipos

- Centrífuga
- Mortero
- Fenol
- Etanol
- Espectrofotómetro NanoDrop 1000 (Thermo Fisher Scientific, EE. UU.)

### Procedimiento

- Se pesó una cantidad de 0,25 g de las muestras de alperujo y orujo, previamente homogenizadas, posteriormente se molieron y homogenizaron en un mortero de porcelana de forma manual.
- Homogenizada cada muestra, se procedió a la extracción del ADN de las muestras aplicando el protocolo del kit de extracción de ADN MoBio PowerSoil™ (MoBio Laboratories, EE. UU.).
- A cada muestra de orujo y alperujo homogeneizada se añadieron inmediatamente 5 ml de tampón de lisis MoBio, luego se mezclaron agitando a través de un vórtex durante 30 a 40 segundos.
- Las suspensiones de las muestras de orujo y alperujo se centrifugaron por 5 minutos.
- Luego se extrajo 1 ml del sobrenadante de cada tubo y se agregaron a un tubo MoBio Garnet que contenían 750 µl de tampón MoBio.
- Estos tubos se calentaron a 65 °C durante 10 minutos, luego a 95 °C durante los siguientes 10 minutos.
- Posteriormente una cantidad del producto de cada muestra se evaluó para verificar la calidad del ADN utilizando un espectrofotómetro.
- Finalmente, 20 uL del extracto de ADN del alperujo y orujo se analizaron utilizando una plataforma Illumina MiSeq. Dicho procedimiento se realizó por un servicio externo de la Universidad de Valencia, Valencia, España.
- La región variable de ARNr 16S V3-V4 bacteriana se seleccionó utilizando el par de cebadores 341F-806R.
- También, se empleó un conjunto de cebadores con sesgo de hongos que consiste en ITS1 / ITS4 para amplificar la región espaciadora transcrita interna de hongos ITS1.





*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de COVs de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

## **CAPÍTULO 5**

**EVOLUCIÓN DE LOS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS, LA DIVERSIDAD MICROBIANA Y LAS EMISIONES DE COVs DE LOS RESIDUOS DE LAS ALMAZARAS DE ACEITE DE OLIVA EXPUESTOS A CONDICIONES AMBIENTALES EN DEPÓSITOS ABIERTOS.**

**Capítulo 5.** *Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de COV de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de COVs de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

5.0. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de COVs de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.

Artículo publicado en:

**Waste Management**, (79) 501–509, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.022>

Publicado: septiembre 2018.

Artículo conferencia en:

**Revista internacional de contaminación ambiental**, 34, 227-232.

<http://dx.doi.org/10.20937/2018.34.M6ISSM>

Publicado: 1 febrero 2019.

**Colaboradores:**

- Dr. Cesar Astudillo Hernández, Facultad de Ingeniería, Universidad de Talca, Chile
- MsC. Eva Palacios Fernández, Departamento de Ingeniería Química, Biológica y Ambiental, Universidad Autónoma de Barcelona, España.
- Dr. Fernando Cataldo Droguet, Instituto de Química de Recursos Naturales y Facultad de Ingeniería, Universidad de Talca, Chile.
- Dr. Claudio Tenreiro Leiva, Facultad de Ingeniería, Universidad de Talca, Chile.
- Dr. David Gabriel Buguña, Departamento de Ingeniería Química, Biológica y Ambiental, Universidad Autónoma de Barcelona, España.

**Agradecimientos:** Este trabajo fue financiado por el proyecto PIEI QUIM-BIO (código 3000018), Universidad de Talca. Gracias a Agrícola y Forestal don Rafael y Almazaras del Pacífico, por proporcionarnos los residuos finales de sus procesos.

**Capítulo 5.** *Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de COVs de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

**5.1. Resumen**

*En el proceso de extracción de aceite de oliva se obtiene un 20% de aceite de oliva y alrededor del 80% son residuos, siendo los principales el alperujo y el orujo. Cuando estos residuos se almacenan en piscinas abiertas para su posterior estabilización o potencial reutilización generan COVs odorantes producto de la descomposición. En este trabajo, se estudiaron dichas emisiones mediante TD-GC/MS en relación a los cambios en los parámetros físico-químicos (cenizas, humedad, fenoles totales, pH, proteínas, fibras, aceites, grasas) y biológicos (diversidad ecológica en plataforma Illumina tanto para bacterias como hongos) de los residuos durante seis meses. Las dinámicas se relacionaron estadísticamente con la evolución de las variables ambientales (temperatura, humedad relativa, precipitaciones) y sus efectos sobre los parámetros físicoquímicos más relevantes a fin de evaluar su incidencia en los COVs odorantes en el tiempo. Los resultados mostraron un progresivo aumento de la diversidad tanto de hongos como bacterias que se relacionaron, principalmente, con una progresiva disminución de la concentración de ésteres metílicos, ácidos grasos y concentración de alquenos en las emisiones; y con un incremento de compuestos odorantes, principalmente aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, siendo estos los compuestos responsables de los olores desagradables de los residuos. No se observaron diferencias significativas entre la evolución de los residuos de orujo respecto de los de alperujo.*

## **5.2. Introducción**

La producción de aceite de oliva a nivel mundial ha incrementado considerablemente sus volúmenes durante los últimos años. En la temporada 2015-2016 alcanzó 3,2 millones de toneladas según datos del International Olive Council, (2016), donde Chile representa el 0,8% de la producción mundial. En el proceso de extracción de aceite de oliva se obtiene un 20% de aceite de oliva y alrededor del 80% son residuos (Hernández et al. 2014). El proceso se puede realizar de tres formas diferentes en relación con los tipos y características de los residuos generados y los costos del proceso: a) prensado tradicional, que genera aceite, agua y torta de olivo; b) dos fases, cuando se obtiene aceite y alperujo; c) tres fases, cuando se obtiene aceite, alpechín y orujo (Kapellakis et al. 2008). Actualmente a nivel mundial y en Chile, los sistemas más utilizados son los de dos fases porque consumen menos agua, reducen los costos en un 18% y no generan alpechín que es un efluente contaminante (Espionola, 1997).

El alperujo y el orujo son mezclas de agua, aceites, celulosa, lignina, proteínas, carbohidratos nitrógeno, ácidos orgánicos, pectinas, taninos, polialcoholes y una pequeña fracción de compuestos fenólicos activos y otros derivados (Alburquerque et al. 2004). El alperujo es el principal desecho del proceso olivícola en el mundo, y que, por su composición, su riqueza en materia orgánica puede ser aún aprovechable para cogeneración de energía eléctrica, compostaje, producción de biodiesel, etc. (Caputo et al. 2003).

En Chile el alperujo y orujo no tiene destino final específico, transformándolos en un desecho sin utilización que se acumula en los mismos predios agrícolas donde se produce (almazaras) o es almacenando en piscinas especialmente construidas para estos fines, para que las altas temperaturas (de invierno a primavera), reduzcan su humedad y volumen para ser reprocesado y dar diferentes usos. Esta situación genera dos problemáticas ambientales importantes: a) olores indeseables para la población aledaña; y b) daños a los terrenos, efluentes superficiales y aguas subterráneas. Estudios demuestran que el alperujo no puede aplicarse directamente al suelo por los efectos fitotóxicos derivados que provienen principalmente de las sustancias fenólicas que posee (Martín et al. 2002). Su uso directo en el suelo produce desestabilidad estructural del suelo y en la población microbiana de éste (Sampedro et al. 2005).

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de COVs de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

Por otro lado, cuando las almazaras entran en funcionamiento producen un efecto directo sobre el entorno, ya que los residuos líquidos y sólidos (alperujo, orujo, alpechín y aguas de lavado), generan emisiones de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) generalmente olorosos, y que son la causa de los malos olores emitidos desde las piscinas de almacenamiento a medida que pasa el tiempo (Font et al. 2011). Como ejemplo, Brenes et al. (2004) identificaron entre otros el 4-ethylphenol en concentraciones de 476 mg kg<sup>-1</sup> como uno de los compuestos responsables de olores desagradables en la olive paste almacenada durante ocho meses en condiciones no controladas. La formación de 4-ethylphenol en alperujo se ha relacionado con el crecimiento de las bacterias del ácido láctico, particularmente *Lactobacillus pentosus* (Castro et al. 2015). Se ha descrito que bajo ciertas condiciones el alperujo adaptado como sustrato permite el crecimiento de microorganismos tales como *Saccharomyces sp.*, *Candida boidinii* y *Geotrichum candidum* (Giannoutsou et al. 2004). Middelhoven (2002) describe que el crecimiento de ciertas especies en salmuera de oliva, alpechin, y otros productos de oliva, son únicas debido a su composición química. También, se ha demostrado que existe crecimiento de ciertos microorganismos en distintos aceites de oliva almacenados en condiciones de humedad alta, tales como hongos del género *Aspergillus* y *Penicillium* y otros del género *Candida*, *Pichia* y *Saccharomyces*, que son capaces de oxidar cadenas de ácidos grasos libres, reducir carbonilos y esterificando alquil derivados, produciendo ácidos grasos, aldehídos, alcoholes, cetonas entre otros de cadenas cortas y que corresponden a los olores y aromas desagradables de estos productos (Morales et al. 2005; Perez-Carmino et al. 2002).

La bibliografía revela que no existe información acerca de los mecanismos de descomposición de orujo y alperujo en relación a las emisiones y no se ha descrito la diversidad microbiana ni su evolución en dichos residuos. Por lo tanto, la presente investigación tiene por objetivo estudiar la evolución de las características fisicoquímicas y microbiológicas, así como la generación de COVs de alperujo y orujo cuando se degradan de forma natural en piscinas de almacenamiento bajo condiciones ambientales no controladas. Se evaluaron las condiciones ambientales, la influencia de éstas y de los parámetros fisicoquímicos sobre la evolución de las características de los residuos y su diversidad microbiana en un periodo de seis meses desde invierno a primavera con la finalidad de encontrar relaciones existentes entre parámetros ambientales y fisicoquímicos.

### **5.3. Materiales y métodos**

#### 5.3.1. Identificación de las muestras

Se trabajaron tres muestras de cada residuo por triplicado, una proveniente del sistema de dos fases y otra de tres fases, de dos diferentes almazaras: a) orujo procedente de la Almazara del Pacífico ubicada en el sector de Alto Pangué, Talca, Chile; b) alperujo procedente de la almazara Agrícola y Forestal don Rafael, Molina, Chile. Cada almazara en sus procesos había tratado las variedades de fruta denominada Arbequina, Leccino y Picual. Las muestras se extrajeron directamente de las almazaras, vaciándose desde el único ducto de salida de los residuos que posee cada almazara hacia contenedores plásticos de 200L, que simulaban el almacenaje del residuo en las piscinas de las almazaras. Cada muestra se identificó y estandarizó a una masa de 150 kg y se trasladaron y almacenaron en condiciones ambientales no controladas a la Universidad de Talca, Curicó, Chile. Puesto que el período de producción es entre los meses de mayo - junio de cada año, todos los contenedores se mantuvieron abiertos y a la intemperie entre los meses de junio-noviembre austral (invierno a primavera), período en que las almazaras almacenan estos residuos.

Para estimar la degradación del alperujo y orujo en el tiempo, todos los fines de mes y por un período de seis meses se tomaron muestras de cada contenedor por triplicado, utilizando para ello un muestreador de sedimentos tipo draga (Van Veen, modelo 12.110, Sidmar) de 250 cm<sup>2</sup>. Para las muestras iniciales de desechos frescos de las almazaras, se tomó una muestra homogénea de 1 kg de cada contenedor y se mezcló para formar una muestra única por tipo de residuo fresco.

Las muestras se analizaron por triplicado para determinar las características iniciales de cada residuo. Para las muestras mensuales, se obtuvieron ocho submuestras de 250 g cada una de la parte superior de cada recipiente, a saber, AT y OT para alperujo y orujo, respectivamente. Las muestras se extrajeron con la draga y se mezclaron para obtener una única muestra representativa. De forma similar, se mezclaron ocho submuestras de la parte intermedia (la mitad de la altura y el diámetro de cada depósito) para obtener una única muestra representativa para análisis adicionales, a saber, AM y OM para alperujo y orujo, respectivamente. Luego, se retiró un total de 4 kg por contenedor y por evento de muestreo



*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de COV de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

de cada contenedor. Dado que la parte superior del contenedor estaba en contacto con el aire y la parte intermedia no, se tomaron muestras de diferentes alturas de los contenedores para verificar posibles cambios en las propiedades de las muestras. Sin embargo, los ácidos grasos y los COVs identificados a lo largo del tiempo y la Ilumina secuenciación se realizaron con una mezcla 1:1 de muestras representativas de la parte superior y la parte intermedia de los contenedores, de dos meses.

### 5.3.2. Métodos analíticos.

**Todos los métodos utilizados fueron ya descritos en el capítulo 4 paso a paso, para explicar de forma más detallada el contenido de estas tesis.**

Para las muestras de alperujo y orujo, se realizaron los siguientes análisis físicoquímicos a lo largo del tiempo utilizando métodos estandarizados según norma DIN (Deutsches Institut für Normung, 2017) y AOAC (Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL, 20th Edition; 2016). Humedad, (método estufa de secado - AOAC 945.15), proteína cruda, (método Kjeldahl – AOAC 979.09), poder calorífico (método norma DIN Serie 51.900), cenizas, (método mufla – AOAC 940.26), fibra cruda, (método gravimétrico- AOAC 920.169), grasas, (método Soxhlet – AOAC 963.15), fenoles totales, (método folin-ciocalteu's equivalente a ácido gálico) y pH. Para todos estos procedimientos excluyendo el pH y fenoles totales, las muestras fueron secadas a  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  utilizando una estufa marca Memmert modelo W02WVU.

Para el análisis de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMEs) se tomó 1 g de cada muestra húmeda de alperujo y orujo, a través de un embudo de decantación de 100 ml, se realizó la extracción a una temperatura de  $20^\circ\text{C}$  utilizando 20 ml de hexano (Sigma-aldrich). Los 20 ml del extracto líquido del metilado con 10 ml de KOH en metanol 2M (Merck), como lo describe Cert et al. (2000). Se extrajo la fase orgánica y llevó a sequedad utilizando un rotavapor (Steroglass strike, modelo 300), para finalmente ser reconstituída en 1 ml de hexano y ser analizada en un Cromatógrafo de gases con detector de masa (GC/MS), Thermo Fisher Scientific, Trace 1300/ISQELTL. Las separaciones de los compuestos se llevaron a cabo en

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de COVs de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

una columna capilar (Rtx-5MS). Las condiciones del equipo GC/MS fueron: horno modo Splitless a 50-280°C, temperatura del inyector 250°C; flujo del Split 50 ml/min; relación Split 33.i; flujo constante 1,5 ml/min. Detector MS línea de transferencia 200°C y fuente de ionización 230°C.

La composición de COVs se determinó mediante cromatografía de gases con detector de asa acoplado a un desorbedor térmico (TD-GC/MS) como se detalla. Dos gramos de cada muestra de la fase sólida líquida se pusieron en viales (Restek) de 20 ml y se acondicionaron durante 60 minutos en un baño termostático (Memmert, 14 L WNB) a 60°C. Posteriormente, se utilizó una bomba de succión (Markes Easy VOC, LP-1200), para extraer 10 ml de la fase gaseosa a través de tubos de adsorción (Markes C2-BAXX-5315 odor/sulfur. C6/7-C30, thiols and mercaptans). La desorción de los tubos se llevó a cabo utilizando un inyector de trampa fría de desorción térmica (Markes, Unity-xr). Los gases se extrajeron en modo Split, impulsado con helio, hacia la trampa caliente programada a 300°C por 1 minuto, luego se enfriaron a 20°C en la trampa fría, para finalmente ser calentados a 300°C por 5 minutos. Los volátiles se transfirieron por medio de una línea de transferencia calentada a 200°C a una columna (Rtx-5MS), instalada en un GC/MS (Thermo Fisher Scientific, Trace 1300/ISQELTL), programado: Horno modo Split T° 40-220°C, flujo 1,2 ml/min; relación Split 10°C/min. Detector: MS línea de transferencia 200°C, fuente de ionización 250°C. La identificación cualitativa de COVs se llevó a cabo utilizando el paquete de software Chromeleon con la biblioteca NIST usando tiempos de retención de los estándares. La cuantificación se realizó utilizando el método del estándar externo. El límite de detección (LOD) de cada compuesto fue mayor o igual a 3 veces la relación señal/ruido.

Todos los estándares utilizados, correspondieron a sustancias puras marca Merck, Sigma-Aldrich y Lancaster Synthesis, con purezas superiores al 95% y se adquirieron y prepararon de la siguiente manera: n-pentano, n-hexano, n-heptano y n-octano se prepararon en metanol mediante un mix de calibración de 16 componentes (D3710-95). Los demás compuestos se adquirieron de forma individual y se prepararon como soluciones estándares en metanol 2-heptanona, n-butil eter, fenol, etil butanoato, butanal,3-metil, butanal,2-metil, ácido butanoico, ácido hexanoico, heptanal, octanal, nonanal y undecano. Se usó un mix de estándar de FAMES de 37 compuestos (SIGMA-ALDRICH) metilado con KOH (Merck) en metanol 2 M y reconstituido en hexano (Sigma-aldrich).

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de CO<sub>2</sub> de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

5.3.3. Condiciones ambientales

Durante seis meses y a diario se midieron las condiciones de temperatura, humedad, velocidad del viento y cantidad de lluvia caída. Los resultados se muestran en la Tabla 5.1, como un promedio mensual de cada uno. Es importante observar que a medida que la estación cambiaba de invierno a primavera, las temperaturas mínimas y máxima aumentaban, mientras que la humedad relativa disminuyó. Caso particular fue el viento y las precipitaciones que fueron variables en toda la experimentación.

**Tabla 5.1:** Promedio de condiciones meteorológicas mensual (www.eltiempo.es)

| Condiciones meteorológicas  | Units              | Jun  | Jul  | agos | sep  | oct  | nov  |
|-----------------------------|--------------------|------|------|------|------|------|------|
| Precipitaciones (PPT)       | mm                 | 10,6 | 25,6 | 4,5  | 3,2  | 15,1 | 2,5  |
| Temperatura min. (Tmin)     | °C                 | 4,5  | 5,2  | 6,0  | 5,6  | 8,3  | 9,8  |
| Temperatura max. (Tmax)     | °C                 | 13,0 | 14,2 | 19,0 | 21,5 | 22,5 | 25,2 |
| Velocidad del viento (wind) | Km h <sup>-1</sup> | 4,0  | 10,4 | 7,5  | 8,5  | 9,2  | 10,5 |
| Humedad relativa (RH)       | %                  | 86,0 | 86,0 | 81,0 | 77,0 | 71,0 | 58,0 |

5.3.4. Métodos de estadística

Para correlacionar las variables químicas y ambientales, se realizaron análisis de correlación y gráficos utilizando el paquete R ‘Performance Analytics’ y donde los estimadores se proporcionaron en base a lo descrito por Peterson et al. (2014). Todos los códigos necesarios para crear las correlaciones en este artículo están disponibles en (Astudillo, 2018).

5.3.5. Análisis de secuenciación de Illumina.

La identificación de la diversidad microbiana en muestras alperujo y orujo se realizó mediante la secuenciación de la próxima generación el día 30 (junio) y después de seis meses (noviembre). Las muestras de alperujo y orujo se extrajeron como una mezcla de cada recipiente y se homogeneizaron a mano en un mortero. Luego, el ADN se extrajo de las muestras aplicando el protocolo del kit de extracción de ADN MoBio PowerSoil™ (MoBio Laboratories, EE. UU.). La cantidad y la calidad del ADN extraído se evaluaron utilizando

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de CO<sub>2</sub> de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

un espectrofotómetro NanoDrop 1000 (Thermo Fisher Scientific, EE. UU.). Un extremo del ADN extraído se realizó en una plataforma Illumina MiSeq por un servicio externo (Scsie UV, Valencia, España). La región variable de ARNr 16S V3-V4 bacteriana se seleccionó utilizando el par de cebadores 341F-806R. Se empleó un conjunto de cebadores con sesgo de hongos que consiste en ITS1 / ITS4 para amplificar la región espaciadora transcrita interna de hongos ITS1.

## **5.4. Resultados y discusiones**

### 5.4.1. Evolución de los parámetros físicoquímicos de los residuos

La Tabla 5.2 muestra los resultados de los parámetros físicoquímicos iniciales de las muestras de alperujo y orujo. En general, los valores encontrados fueron similares a los referenciados por distintos autores en la misma, por lo que las muestras utilizadas se consideraron como representativas de la tipología de residuos estudiados.

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de CO<sub>2</sub> de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

**Tabla 5.2.** Parámetros fisicoquímicos de las muestras iniciales de alperujo y orujo.

| Análisis           | Unidad              | alperujo | orujo | Diferencia<br>% | Rango<br>literatura | Referencias                |
|--------------------|---------------------|----------|-------|-----------------|---------------------|----------------------------|
| Humedad *          | %                   | 58,3     | 67,2  | -15,3           | 55 - 75             | (Rincón et al. 2014)       |
| Proteínas *        | %                   | 8,7      | 7,7   | 11,5            | 5,9***              | Hernández et al. 2014)     |
| Poder calorífico * | MJ kg <sup>-1</sup> | 21,9     | 20,1  | 8,2             | 19,8-24,5           | Rodríguez et al. (2007)    |
| Cenizas*           | %                   | 1,8      | 2,5   | -38,9           | 2,7- 5,6            | Christoforou et al. (2016) |
| Fibra cruda*       | %                   | 86,7     | 79,1  | 8,8             | N/A                 | De la casa et al. (2012)   |
| Grasas*            | %                   | 8,7      | 7,6   | 12,6            | 5,7***              | Rodríguez et al. (2007)    |
| pH**               |                     | 5,7      | 5,8   | -1,7            | 5,7                 | Kavdir and Killi (2008)    |
| Fenoles totales ** | g kg <sup>-1</sup>  | 13,2     | 17,2  | -30,3           | 14,2-26,0           | Alburquerque et al. (2004) |

\* Base seca; \*\* base húmeda; \*\*\* alperujo crudo, desengrasado, molido, N/A: no disponible

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de CO<sub>2</sub> de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

La Tabla 5.3, presenta los datos de la evolución de los parámetros analizados a lo largo del período de estudio para ambos residuos (alperujo y orujo) en las zonas superior e intermedia de los contenedores. También, muestra el porcentaje de variación relativa entre los datos máximo y mínimo de cada parámetro a lo largo del período. Aquellos datos con una diferencia superior al 8% entre el máximo y el mínimo se consideraron como estadísticamente variables, principalmente humedad, proteínas, grasas, fenoles y cenizas; mientras que fibras, poder calorífico y pH se consideraron constantes y no presentaron mayores cambios en el tiempo. Para ambos residuos se observa una progresiva disminución de la concentración de proteínas y grasas, también un progresivo aumento de la cantidad de cenizas. Por otro lado, la humedad se mantuvo estadísticamente constante durante los tres primeros meses, observándose una clara disminución en los meses posteriores. Caso particular fue el poder calorífico, el cual se mantuvo constante para ambas muestras, mientras que la cantidad de fenoles totales, como se discutirá posteriormente, disminuyeron entre los meses de junio y septiembre para posteriormente mostrar un incremento significativo hasta el final del período experimental. Es interesante destacar que el hecho de que el poder calorífico no presentó cambios significativos en el tiempo para ambas muestras de alperujo y orujo indica que estos residuos, que pueden ser considerados buenos combustibles por su poder calorífico, mantienen dicho carácter tras ser almacenados en piscinas y bajo ambientes no controlados. Por lo tanto, los resultados plantean nuevas posibilidades de utilización de los mismos, por ejemplo, para la producción de pellets de biomasa (EN 14961-2), en cualquier momento de su período de almacenaje en las piscinas de las almazaras.

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de CO<sub>2</sub> de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

**Tabla 5.3.** Evolución de los parámetros físicoquímicos de las muestras de alperujo y orujo en la parte superior (AT y AO) y en la parte intermedia de los contenedores (AM y OM).

|             | Unidad              | Jun      | Jul      | Agost    | Sep      | Oct      | Nov      | %<br>cambio | Promedio    |
|-------------|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------|-------------|
| <b>AT</b>   |                     |          |          |          |          |          |          |             |             |
| Humedad *   | %                   | 56,9±0,1 | 62,7±0,1 | 57,7±1,2 | 43,0±0,1 | 37,9±1,0 | 32,9±1,0 | 47,5        | 48,5 ± 12,2 |
| Proteínas * | %                   | 8,5±1,1  | 8,6±0,2  | 8,2±1,1  | 7,5±0,7  | 6,4±0,9  | 6,0±0,9  | 30,1        | 7,5 ± 1,1   |
| PC*         | MJ kg <sup>-1</sup> | 22,5±0,6 | 22,9±0,8 | 22,9±1,0 | 22,9±1,0 | 22,7±1,4 | 22,3±1,3 | 2,9         | 22,7 ± 0,3  |
| Cenizas*    | %                   | 1,9±0,2  | 1,8±0,1  | 1,7±0,1  | 1,9±0,1  | 2,1±0,1  | 2,3±0,2  | 27,0        | 1,9 ± 0,2   |
| Fibra cruda | %                   | 91,5±0,6 | 90,8±0,1 | 91,0±1,0 | 89,6±0,2 | 88,7±1,2 | 88,5±1,1 | 3,2         | 90,0 ± 1,3  |
| Grasas*     | %                   | 12,0±0,9 | 11,0±1,0 | 10,4±1,6 | 9,5±1,1  | 8,8±0,6  | 8,2±1,2  | 31,4        | 10,0 ± 1,4  |
| pH**        |                     | 5,7±0,3  | 5,6±0,1  | 5,6±0,1  | 5,6±0,1  | 5,7±0,2  | 5,7±0,2  | 1,8         | 5,6 ± 0,0   |
| FT**        | g kg <sup>-1</sup>  | 13,1±0,4 | 8,8±0,2  | 8,6±0,1  | 8,4±0,5  | 12,4±0,5 | 12,3±0,5 | 35,9        | 10,6 ± 2,2  |
| <b>AM</b>   |                     |          |          |          |          |          |          |             |             |
| Humedad *   | %                   | 60,4±1,3 | 68,9±1,0 | 60,8±1,6 | 56,0±1,0 | 47,8±1,5 | 43,0±1,5 | 37,7        | 56,1 ± 9,4  |
| Proteínas * | %                   | 8,3±0,6  | 8,2±0,7  | 8,1±0,8  | 7,0±0,6  | 6,9±0,2  | 6,5±0,5  | 21,6        | 7,5 ± 0,8   |
| PC*         | MJ kg <sup>-1</sup> | 22,5±0,1 | 22,3±0,1 | 23,0±1,2 | 22,7±1,4 | 22,3±0,1 | 22,8±0,9 | 3,2         | 22,6 ± 0,3  |
| Cenizas*    | %                   | 1,9±0,1  | 1,3±0,1  | 1,3±0,1  | 1,9±0,2  | 2,1±0,2  | 2,2±0,3  | 42,1        | 1,8 ± 0,4   |
| Fibra cruda | %                   | 88,5±0,5 | 89,8±0,7 | 90,3±0,6 | 89,6±0,2 | 88,9±0,5 | 88,2±0,7 | 2,3         | 89,2 ± 0,8  |
| Grasas*     | %                   | 8,5±1,0  | 8,6±1,0  | 8,6±0,9  | 8,3±1,1  | 8,0±1,0  | 7,8±1,1  | 9,5         | 8,3 ± 0,3   |
| pH**        |                     | 5,7±0,3  | 5,6±0,1  | 5,6±0,1  | 5,7±0,0  | 5,6±0,2  | 5,7±0,2  | 1,9         | 5,7 ± 0,0   |
| FT**        | g kg <sup>-1</sup>  | 13,3±0,5 | 8,6±0,5  | 8,9±0,3  | 8,5±0,9  | 12,3±0,5 | 12,4±0,6 | 36,1        | 10,7 ± 2,2  |

\* base seca; \*\* base húmeda.

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de CO<sub>2</sub> de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

**Tabla 5.3.** Evolución de los parámetros físicoquímicos de las muestras de alperujo y orujo en la parte superior (AT y AO) y en la parte intermedia de los contenedores (AM y OM).

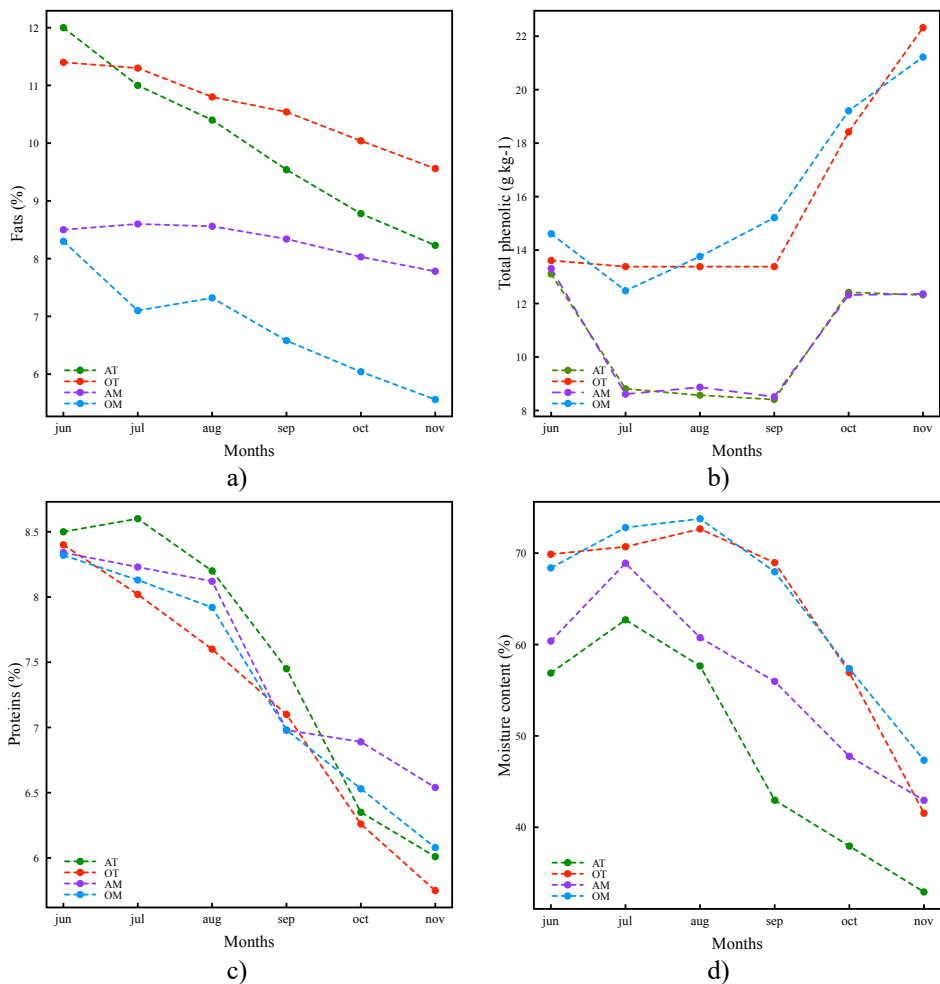
|             | Unidad              | Jun        | Jul        | Agost      | Sep        | Oct        | Nov        | % cambio | Promedio    |
|-------------|---------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|----------|-------------|
| <b>OT</b>   |                     |            |            |            |            |            |            |          |             |
| Humedad *   | %                   | 69,9 ± 0,1 | 70,7 ± 1,3 | 72,7 ± 0,3 | 69,0 ± 1,2 | 56,9 ± 0,5 | 41,5 ± 1,5 | 42,8     | 63,4 ± 12,1 |
| Proteínas * | %                   | 8,4 ± 0,7  | 8,0 ± 1,0  | 7,6 ± 0,9  | 7,1 ± 0,2  | 6,3 ± 0,2  | 5,8 ± 0,1  | 31,5     | 7,2 ± 1,0   |
| PC*         | MJ kg <sup>-1</sup> | 22,1 ± 1,0 | 22,2 ± 1,1 | 22,3 ± 1,3 | 22,6 ± 1,4 | 22,9 ± 1,0 | 23,0 ± 1,2 | 3,7      | 22,5 ± 0,4  |
| Cenizas*    | %                   | 2,9 ± 0,3  | 3,2 ± 0,1  | 3,5 ± 0,2  | 3,7 ± 0,1  | 3,9 ± 0,2  | 4,3 ± 0,2  | 31,0     | 3,6 ± 0,5   |
| Fibra cruda | %                   | 87,5 ± 0,9 | 88,8 ± 2,2 | 85,2 ± 1,3 | 80,5 ± 1,7 | 78,5 ± 1,6 | 83,3 ± 1,0 | 11,6     | 83,9 ± 4,0  |
| Grasas*     | %                   | 11,4 ± 1,4 | 11,3 ± 1,5 | 10,8 ± 0,7 | 10,5 ± 1,3 | 10,0 ± 0,1 | 9,6 ± 1,4  | 16,1     | 10,6 ± 0,7  |
| pH**        |                     | 5,8 ± 0,2  | 5,8 ± 0,2  | 5,7 ± 0,1  | 5,6 ± 0,1  | 5,7 ± 0,2  | 5,6 ± 0,1  | 3,1      | 5,7 ± 0,1   |
| FT**        | g kg <sup>-1</sup>  | 13,6 ± 0,6 | 13,4 ± 0,6 | 13,6 ± 0,4 | 16,4 ± 0,5 | 18,4 ± 0,8 | 22,3 ± 0,6 | 40,1     | 16,3 ± 3,6  |
| <b>OM</b>   |                     |            |            |            |            |            |            |          |             |
| Humedad *   | %                   | 68,4 ± 0,1 | 72,8 ± 0,1 | 73,8 ± 0,5 | 68,0 ± 1,3 | 57,4 ± 1,6 | 47,3 ± 1,0 | 35,8     | 64,6 ± 10,3 |
| Proteínas * | %                   | 8,3 ± 0,5  | 8,1 ± 0,7  | 7,9 ± 0,1  | 7,0 ± 0,4  | 6,5 ± 0,4  | 6,1 ± 0,6  | 26,9     | 7,3 ± 0,9   |
| PC*         | MJ kg <sup>-1</sup> | 21,9 ± 0,1 | 22,9 ± 1,1 | 22,1 ± 1,0 | 22,2 ± 1,1 | 22,7 ± 1,4 | 23,6 ± 0,5 | 7,3      | 22,5 ± 0,6  |
| Cenizas*    | %                   | 3,5 ± 0,4  | 3,6 ± 0,2  | 3,7 ± 0,2  | 4,0 ± 0,2  | 4,5 ± 0,3  | 5,0 ± 0,2  | 30,4     | 4,0 ± 0,6   |
| Fibra cruda | %                   | 84,3 ± 0,8 | 85,8 ± 0,3 | 87,0 ± 1,0 | 84,2 ± 1,6 | 80,3 ± 1,9 | 81,6 ± 1,2 | 7,8      | 83,9 ± 2,5  |
| Grasas*     | %                   | 8,3 ± 1,3  | 7,1 ± 0,9  | 7,3 ± 0,9  | 6,6 ± 0,9  | 6,0 ± 1,0  | 5,6 ± 1,9  | 33,0     | 6,8 ± 1,0   |
| pH**        |                     | 5,8 ± 0,2  | 5,8 ± 0,2  | 5,8 ± 0,1  | 5,8 ± 0,2  | 5,7 ± 0,2  | 5,7 ± 0,2  | 2,2      | 5,7 ± 0,1   |
| FT**        | g kg <sup>-1</sup>  | 14,6 ± 0,4 | 12,5 ± 0,5 | 13,8 ± 0,3 | 15,2 ± 0,1 | 19,2 ± 1,1 | 21,2 ± 0,9 | 41,2     | 16,1 ± 3,4  |

\* base seca; \*\* base húmeda.



**Capítulo 5.** Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de CO<sub>2</sub> de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.

La Figura 5.1, muestran gráficamente la evolución de los parámetros de la Tabla 5.3 considerados variables a lo largo del período experimental. Es importante destacar que únicamente se observaron diferencias significativas en los parámetros a distintas profundidades del contenedor en el caso de las grasas, existiendo una mayor concentración en la parte superior de los contenedores, debido a su menor densidad relativa en medio acuoso.



**Figure 5.1.** Evolución de los parámetros físicoquímicos considerados como variables para alperujo y orujo en la parte superior (AT y AO) y en la parte intermedia (AM y OM) de los contenedores: a) Grasas, b) compuestos fenólicos totales, c) proteínas y d) contenido de humedad.

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de CO<sub>2</sub> de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

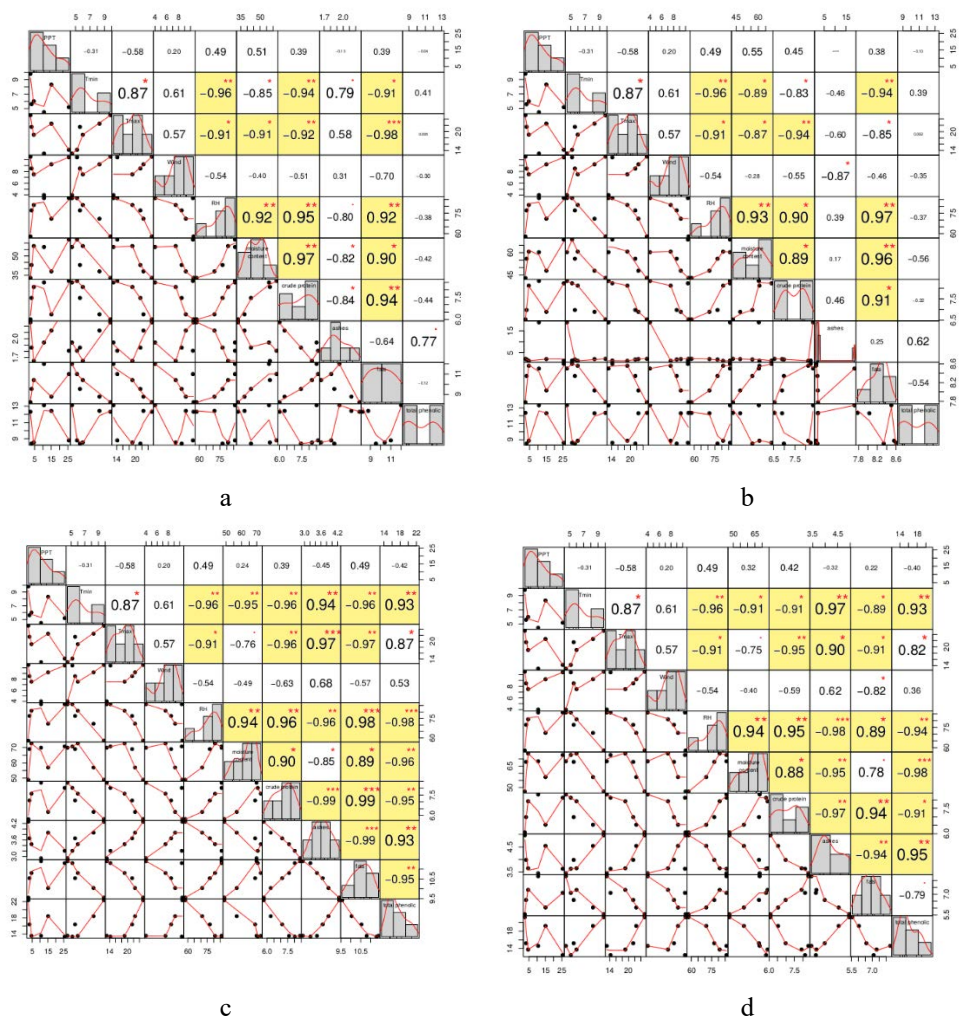
Si analizamos cada uno de los parámetros en la Tabla 5.3, estadísticamente no se observaron diferencias significativas entre los valores promedio entre residuos para proteínas, poder calorífico, grasas y pH, pudiéndose considerar ambos residuos similares en cuanto a estos parámetros. Mientras que la humedad, el contenido en cenizas y fenoles se revelaron como los únicos que mostraron ser significativamente variables a lo largo del tiempo y diferentes entre ambos residuos. El orujo presentó valores promedio de humedad, contenido en cenizas y fenoles superiores que los del alperujo. La humedad de orujo fue entre un 13% y un 33% superior en promedio a la de alperujo, el contenido de cenizas entre un 129% y un 84% superior en orujo respecto del alperujo, mientras que los fenoles registran 53% y un 51% mayor en el orujo que en el alperujo. Resaltar que un mayor contenido en humedad del residuo implica un mayor coste de secado y transporte pensando en una posible utilización de los residuos para la producción de pellets de biomasa.

5.4.2. Relación entre factores ambientales y los parámetros físicoquímicos de los residuos.

La variabilidad de los parámetros frente a los factores ambientales a los que se exponen los residuos en las piscinas de las almazaras se analizó estadísticamente para establecer correlaciones entre factores ambientales y la evolución de las características de los residuos. La figura 5.2 muestra el grado de correlación entre las variables ambientales en la Tabla 5.1 y los cambios en los parámetros físicoquímicos de los contenedores considerados como variables con el tiempo en la Tabla 5.3. En la figura 5.2 se visualiza una matriz de correlación e información estadística relacionada para los 4 residuos aquí analizados. La parte triangular superior de la matriz proporciona información sobre la correlación de Pearson y los respectivos niveles de significación. El tamaño de fuente de cada correlación es proporcional al valor de significación. La gráfica utiliza asteriscos como indicadores de significación estadística (\*). Luego, tres, dos y un asterisco correspondieron a valores de p-value por debajo de 0,001, 0,01 y 0,05, respectivamente. No se usó ningún símbolo cuando el valor de p-value estaba por encima de 0,05 (es decir, no es significativo). Las celdas en sombra corresponden a aquellas correlaciones cuyos valores absolutos fueron superiores a 0,89, que se consideraron como altamente correlacionado. La parte triangular inferior de la matriz muestra los diagramas

**Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de covs de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.**

de dispersión bivariados, incluida una línea ajustada. Además, la diagonal principal de la matriz muestra la distribución de cada variable (Peterson et al. 2014).



**Figura 5.2.** Correlación entre parámetros físicoquímicos y variables ambientales para a) AT, b) AM, c) OT y d) OM.

Los valores reportados en la Figura 5.2 para T<sub>max</sub>, T<sub>min</sub> y RH, correlacionaron significativamente con la mayoría de los parámetros físicoquímicos de la Tabla 5.3. La humedad de los contenedores con los valores T<sub>max</sub> y T<sub>min</sub>, reportaron valores de Pearson

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de CO<sub>2</sub> de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

negativos, ya que la humedad en los contenedores descendió por el aumento de las temperaturas en los meses más cálidos (jun-nov), existiendo una tendencia lineal. Por otra parte, la humedad de los contenedores correlacionó positivamente con la RH. Estos valores altos de correlación y significancia reportados entre la humedad de los contenedores con las temperaturas (T<sub>max</sub> y T<sub>min</sub>) y RH coinciden con el hecho de que la humedad de los contenedores disminuyó más en la parte superior (AT Y OT), que en la parte media (AM y OM) puesto que se favoreció más la evaporación en la zona superior de los contenedores. Además, se evidencia que entre las muestras de orujo (OT y OM) y alperujo (AT y AM) no se observaron diferencias significativas de pérdida de humedad. Con respecto a las cenizas, se observaron ligeras diferencias entre alperujo y orujo. En el caso de orujo, se encontró una correlación positiva con las temperaturas. Más específicamente, cuando aumentaron T<sub>max</sub> y T<sub>min</sub>, la concentración de cenizas aumentó proporcionalmente, lo que se atribuyó a la evaporación del agua. A pesar de que las concentraciones de cenizas aumentaron en el alperujo a lo largo del período experimental (Tabla 5.3), AT y AM no se correlacionaron estadísticamente con ninguna variable ambiental probablemente debido a la baja variabilidad de sus concentraciones.

Las proteínas de los contenedores correlacionaron negativamente con los valores T<sub>max</sub> y T<sub>min</sub>, lo que significa que cuando las temperaturas aumentaron las proteínas disminuyeron de manera proporcionalmente lineal. Estos datos coinciden con los reportados por Camargo et al. (2016), que indican que, a mayor temperatura y tiempo de envejecimiento de las frutas almacenadas, las proteínas solubles disminuyen su concentración, por las diferentes vías metabólicas que involucran la síntesis de proteínas.

También se observó una dependencia inversa entre las grasas y las temperaturas. Cuando las temperaturas aumentaron las grasas de los contenedores descendían tanto para el orujo (OT y OM) y el alperujo (AT y AM), tal como lo reporta Kiritsakis, (1992), que a mayor temperatura se favorece la autooxidación y por ende se produce una reducción en la cantidad de grasas en los contenedores. Otros autores también reportan que la autooxidación es el efecto principal de la disminución de las grasas en el tiempo (Chimi et al. 1990; Landines & Zambrano, 2009). Este fenómeno natural ocurre principalmente por tres factores ambientales claves, el aire (oxígeno), la luz (fotooxidación) y las temperaturas y se conoce como rancidez oxidativa (Velasco and Dobarganes, 2002; Gharby et al. 2012). Cabe mencionar que no se midió la temperatura en los recipientes, dado que los contenedores no tenían aislamiento

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de COVs de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

térmico, se asumió que las temperaturas de todos los contenedores eran similares y en equilibrio con la del ambiente (Tabla 5.1).

En el caso de los fenoles, estos compuestos, marcan una tendencia al aumento para todas las muestras entre los valores mínimos y máximos a partir del mes dos. Pero su aumento de la concentración a partir del mes tres pudiese ser consecuencia de las correlaciones entre fenoles totales y humedad, observándose una correlación de Pearson negativa para todas las muestras, ya que la forma en que se midieron los fenoles, (gramos por cada kilo de muestra húmeda), permiten que al haber menos agua en la muestra se espera una mayor presencia de fenoles (ver tabla 5.3 y figura 5.1). Otro dato importante es que las concentraciones de fenoles totales medidos para AT y AM son relativamente similares entre ellos, al igual que entre OT y OM, pero que entre alperujo y orujo hubo diferencias significativas, aumentando mucho más en el orujo. Las concentraciones de fenoles totales en los aceites, residuos de oliva son muy variadas con valores muy amplios y que está asociado a múltiples factores, como la madures de la fruta, el lugar geográfico, genotipo etc. (Baccouri et al. 2007; Carrasco-Pancorbo et al. 2005).

#### 5.4.3. Evolución temporal e interrelación entre FAME y COVs.

Las FAME se producen por esterificación de ácidos grasos libres o por transesterificación de grasas con metanol (Biedermann et al. 2008). Por lo tanto, la composición y evolución de FAME a lo largo del tiempo se consideró como un parámetro adicional para evaluar la degradación de los desechos. La Tabla 5.4 describe los FAME y los fragmentos de ácidos grasos más importantes encontrados en muestras de alperujo y orujo, que son similares en el tipo de compuestos reportados por Zielinska et al. (2014) y Codex alimentarius (1981) para aceites vegetales.

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de COV de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

**Tabla 5.4.** Principales ácidos grasos identificados en el tiempo en muestras de alperujo y orujo, medido en mg kg<sup>-1</sup>. (Cx, y, nz): x= número de átomos de carbono; y= número de dobles enlaces; z= átomo de C donde se encuentra el doble enlace. El límite de detección fue 0,10 mg kg<sup>-1</sup>, excepto el escualeno (0,05 mg kg<sup>-1</sup>).

| FAMES                                       | alperujo    |     |     | orujo       |     |     | % reducción |
|---|-------------|-----|-----|-------------|-----|-----|-------------|
|   | % reducción |     |     | % reducción |     |     |             |
|   | Jul         | Sep | Nov | Jul         | Sep | Nov |             |
| Metil palmitoleato (C16:1n9)                | 0,4         | 0,3 | 0,2 | 0,2         | 0,1 | 0,1 | 50,0        |
| Ácido palmítico (C16:0) *                   | 1,8         | 1,7 | 1,7 | 1,9         | 1,3 | 1,0 | 47,4        |
| Ácido -cis-10- heptadecenoico (C17:1 n10) * | 0,4         | 0,3 | 0,3 | 0,5         | 0,3 | 0,3 | 40,0        |
| 14-metil-hexadecanoato (C18:0)              | 0,1         | ND  | ND  | 0,3         | 0,2 | 0,2 | 33,3        |
| Ácido oleico (C18:1 n9) *                   | 5,1         | 6,0 | 6,7 | 5,0         | 6,3 | 7,6 | -52,0       |
| Ácido octadecanoico (C18:0) *               | 1,2         | 1,0 | 0,9 | 1,1         | 1,0 | 0,5 | 54,5        |
| Ácido -cis-11- eicosenoico (C20:1 n11) *    | 0,5         | 0,1 | ND  | 0,5         | ND  | ND  | 100,0       |
| 18-metil-metil nonadecanoato (C19:0)        | 0,5         | 0,5 | 0,2 | 0,2         | 0,1 | 0,1 | 50,0        |
| Ácido eicosanoico(C20:0) *                  | 2,3         | 2,2 | 2,1 | 0,3         | ND  | ND  | 100,0       |
| Escualeno (C30:6 n2,5,9,13,17,20) *         | 1,8         | 1,7 | 1,7 | 2,4         | 2,2 | 2,1 | 12,5        |

ND: no detectado.

\* Ácido graso generado por la fragmentación de los metilos.

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de COVs de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

La Tabla 5.4 muestra que los cambios en la composición y la concentración de las FAME fueron relativamente similares para alperujo y orujo. Las concentraciones de todas las FAME disminuyeron a lo largo del período experimental, excepto para el ácido oleico. Sin embargo, no existen referencias para explicar los mecanismos subyacentes de los cambios de FAME en los residuos de almazara. Para el conocimiento de los autores, solo se han publicado algunas referencias con respecto a los cambios de FAME en el aceite de oliva. Gómez-Alonso et al. (2007) evaluaron los cambios producidos en los ácidos grasos de los aceites de oliva españoles almacenados a temperatura ambiente durante 21 meses, observando que el ácido linoleico se redujo entre 2,1% - 3,8% y el ácido linolénico entre 5,8 % - 10 %, mientras que el ácido oleico no mostró cambios significativos. La disminución de la concentración de escualeno a lo largo del tiempo también fue informada por Rastrelli et al. (2002) para los aceites de oliva almacenados durante un año a temperatura ambiente en botellas incoloras y medio llenas, principalmente producidas por reacciones fotooxidativas y la rápida oxidación de la vitamina E también presente, que se convierte en un prooxidante capaz de oxidar otras moléculas.

La descomposición de las FAME conduce a moléculas orgánicas más simples y más volátiles vinculadas tanto a reacciones fisicoquímicas como a procesos fermentativos. Los COVs son moléculas con bajo peso molecular, alta presión de vapor y que bajo condiciones ambientales de presión y temperatura se vuelven gaseosas (Angerosa et al. 2004), mientras que se han identificado más de 100 compuestos volátiles odorantes en aceites vegetales, como hidrocarburos y alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, ácidos, compuestos terpénicos y derivados de furano (Angerosa et al. 2004). La Tabla 5.5 muestra los resultados de los COVs encontrados y su evolución monitoreada cada dos meses en los residuos alperujo y orujo.

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de ovs de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

**Tabla 5.5.** Principales compuestos orgánicos volátiles identificados en muestras de alperujo y orujo

| VOC             | alperujo<br>(mg kg <sup>-1</sup> ) |      |     | orujo<br>(mg kg <sup>-1</sup> ) |     |     | Umbral de olor en<br>aceite oliva (mg kg <sup>-1</sup> ) |     | Referencia                |
|-----------------|------------------------------------|------|-----|---------------------------------|-----|-----|--|-----|---------------------------|
|                 | jul                                | sep  | nov | jul                             | sep | nov | jul  | nov |                           |
| n-pentano       | 6,6                                | 0,11 | -   | 7,8                             | 5,8 | 3,6 | 19,92  |     | Zhu et al. (2016)         |
| n-hexano        | 1,9                                | -    | -   | 0,1                             | -   | -   | 1,50   |     | N/D                       |
| n-heptano       | 3,8                                | 2,8  | 0,5 | 0,8                             | 0,5 | 0,1 | 0,30   |     | Morales et al. (2005)     |
| 2-heptanona     | -                                  | -    | 1,0 | -                               | -   | 0,5 | 0,30   |     | Morales et al. (2005)     |
| n-octano        | 4,8                                | 1,8  | 1,1 | 3,8                             | 2,6 | 1,2 | 0,94   |     | Morales et al. (2005)     |
| Etil butanoato  | 0,9                                | 0,4  | -   | 0,9                             | 0,6 | -   | 0,03   |     | Morales et al. (2005)     |
| Fenol           | 4,7                                | 3,3  | 2,8 | 1,3                             | 1,1 | 0,6 | 0,0056   |     | N/D                       |
| Butanal 3-metil | -                                  | -    | 3,0 | -                               | -   | 4,2 | 0,0054   |     | Reiners and Grosch (1998) |
| Butanal 2-metil | -                                  | -    | 2,8 | -                               | -   | 4,4 | 0,0052   |     | Reiners and Grosch (1998) |
| Ácido butanoico | -                                  | -    | 4,9 | -                               | -   | 5,9 | 0,14-0,65  |     | Morales et al. (2005)     |
| Ácido hexanoico | -                                  | -    | 1,2 | -                               | -   | 1,8 | 0,7  |     | Morales et al. (2005)     |
| Heptanal        | -                                  | -    | 1,1 | -                               | -   | 2,1 | 0,50   |     | Morales et al. (2005)     |
| Octanal         | -                                  | -    | 2,2 | -                               | -   | 4,9 | 0,32   |     | Morales et al. (2005)     |
| Nonanal         | -                                  | -    | 2,6 | -                               | -   | 2,7 | 0,15   |     | Morales et al. (2005)     |
| Decanal         | -                                  | -    | 0,8 | -                               | -   | 0,4 | 0,65   |     | Morales et al. (2005)     |

-: no detectado; N/D: no disponible



*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de covs de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

Los resultados en la Tabla 5.5, muestran cómo los alcanos, fenoles y ésteres disminuyeron progresivamente su concentración, mientras que los aldehídos, los ácidos carboxílicos y las cetonas se encontraron solo al final de los seis meses de monitoreo. Estas familias de compuestos son los responsables del aroma de los aceites, los que perduran mientras se mantengan en envases cerrados y alejados de las altas temperaturas y de la luz, evitándose que los ácidos grasos sufran oxidación (Chimi et al. 1990). Por el contrario, como fue nuestro caso (envases abiertos y temperaturas altas), se deben haber generado hidroperóxidos lipídicos, que se descomponen fácilmente en radicales alcoxis, para formar distintos compuestos secundarios (Choe y Min, 2006). La formación de aldehídos en las muestras alperujo y orujo podría ser en parte consecuencia de mecanismos de degradación como la autooxidación de ácidos grasos (Morales et al. 2005; Rappert y Müller, 2005), la actividad enzimática de las lipasas (Romero del Río, 2015) y como consecuencia de una gran lista de procesos de fermentación anaeróbica que tuvieron lugar en las partes internas de los recipientes donde el oxígeno ambiental apenas pudo haberse difundido. Desafortunadamente, las muestras de ácidos grasos y COVs no se determinaron individualmente en las partes superior e intermedia de los reservorios. Probablemente se hayan observado gradientes debido al diferente estado de oxidación-reducción de las secciones del reservorio. El residuo de aceite en la parte intermedia del recipiente fue probablemente más anaeróbico que el de la parte superior, lo que implica la generación de más odorantes, ya que las condiciones anaeróbicas generalmente favorecen la formación de odorantes. La Tabla 5.5 también muestra las concentraciones de umbral de olor en el aceite de oliva reportadas por ciertos autores, mostrando que la mayoría de los compuestos encontrados superan estos valores, especialmente los aldehídos y ácidos, que son los que comúnmente producen los olores más desagradables (Morales et al. 2005). Vale la pena mencionar que, desde la perspectiva de la reutilización de desechos, cuanto menor sea el contenido de COVs, mejor será la reducción de emisiones durante la manipulación y secado de los desechos.

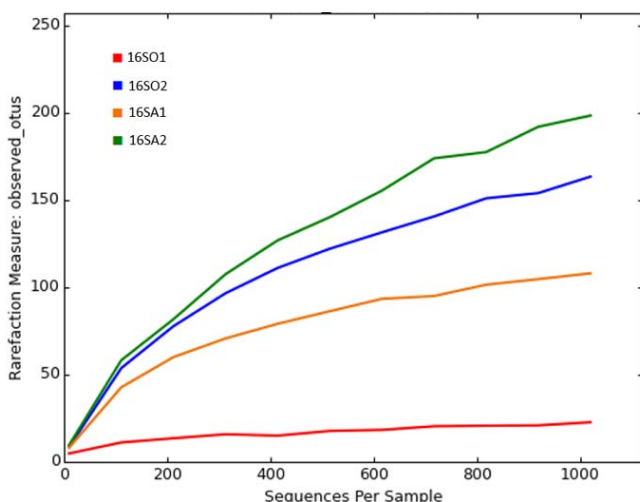
#### 5.4.4. Comunidad microbiana

Además de los mecanismos de degradación química, se estudió la comunidad microbiana de las muestras (ver figura 5.3.), para evaluar la posible influencia de los procesos

**Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de COVs de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.**

biológicos de fermentación en la degradación de los desechos con respecto a la evolución de los COVs odorantes.

Para examinar la evolución de la comunidad microbiana en muestras alperujo y orujo a lo largo del período experimental se utilizó Illumina MiSeq.



**Figura 5.3.** Curvas de rarefacción para todas las muestras. Cada línea representa los resultados de la métrica del árbol completo de diversidad filogenética de diversidad alfa (árbol completo de DP en QIIME) para todas las muestras.

Con ese propósito, se analizaron muestras en el mes 0 para el orujo (O1) y alperujo (A1) y en el mes 6 orujo (O2) y alperujo (A2). Las mezclas iniciales de residuos tanto para O1 y A1, contenían abundantes colonias de *phylum Proteobacteria* con abundancias relativas del 99% y 85%, respectivamente, seguidas de *Actinobacteria*, *Bacteroidetes* y *Firmicutes phyla* (Tabla 5.6 y Figura 5.4). Estos resultados son similares a los obtenidos por Tortosa et al. (2017) que encontraron *Actinobacteria*, *Bacteroidetes*, *Firmicutes* y *Proteobacteria* como las principales colonias detectados durante el proceso de compostaje de alperujo.

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de CO<sub>2</sub> de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

**Tabla 5.6.** Las UOT bacterianas más abundantes encontradas en alperujo y orujo con abundancia relativa por encima del 5%.

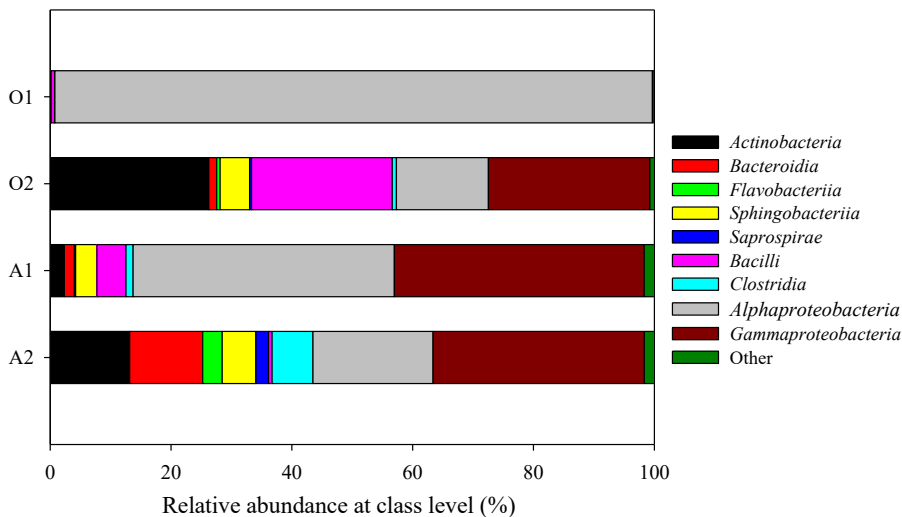
| Familia               | Clase                      | Orden                     | Abundancia bacteriana relativa en % |      |       |      |      |     |
|-----------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------------------|------|-------|------|------|-----|
|                       |                            |                           | alperujo                            |      | orujo |      | A1   | A2  |
|                       |                            |                           | A1                                  | A2   | A1    | A2   |      |     |
| <i>Acidobacteria</i>  | <i>Acidobacteriia</i>      | <i>Acidobacteriales</i>   | 0,1                                 | 0,5  | 0,0   | 0,0  | 0,0  | 0,0 |
| <i>Actinobacteria</i> | <i>Actinobacteria</i>      | <i>Actinomycetales</i>    | 2,4                                 | 13,1 | 0,0   | 0,0  | 24,7 | 0,0 |
| <i>Actinobacteria</i> | <i>Actinobacteria</i>      | <i>Bifidobacteriales</i>  | 0,0                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0  | 1,5  | 0,0 |
| <i>Actinobacteria</i> | <i>Coriobacteriia</i>      | <i>Coriobacteriales</i>   | 0,0                                 | 0,1  | 0,0   | 0,0  | 0,1  | 0,0 |
| <i>Bacteroidetes</i>  | <i>Bacteroidia</i>         | <i>Bacteroidales</i>      | 1,7                                 | 12,1 | 0,0   | 0,0  | 1,3  | 0,0 |
| <i>Bacteroidetes</i>  | <i>Cytophagia</i>          | <i>Cytophagales</i>       | 0,0                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0  | 0,0  | 0,0 |
| <i>Bacteroidetes</i>  | <i>Flavobacteriia</i>      | <i>Flavobacteriales</i>   | 0,2                                 | 3,2  | 0,0   | 0,0  | 0,6  | 0,0 |
| <i>Bacteroidetes</i>  | <i>Sphingobacteriia</i>    | <i>Sphingobacteriales</i> | 3,5                                 | 5,6  | 0,1   | 0,1  | 4,9  | 0,0 |
| <i>Bacteroidetes</i>  | <i>Saprosirae</i>          | <i>Saprosirales</i>       | 0,0                                 | 2,1  | 0,0   | 0,0  | 0,3  | 0,0 |
| <i>Cyanobacteria</i>  | <i>Chloroplast</i>         | <i>Unidentified</i>       | 0,0                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0  | 0,1  | 0,0 |
| <i>Cyanobacteria</i>  | <i>Chloroplast</i>         | <i>Chlorophyta</i>        | 0,0                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0  | 0,0  | 0,0 |
| <i>Firmicutes</i>     | <i>Bacilli</i>             | <i>Bacillales</i>         | 0,8                                 | 0,1  | 0,6   | 0,6  | 2,2  | 0,0 |
| <i>Firmicutes</i>     | <i>Bacilli</i>             | <i>Lactobacillales</i>    | 4,0                                 | 0,5  | 0,0   | 0,0  | 21,1 | 0,0 |
| <i>Firmicutes</i>     | <i>Clostridia</i>          | <i>Unidentified</i>       | 0,4                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0  | 0,0  | 0,0 |
| <i>Firmicutes</i>     | <i>Clostridia</i>          | <i>Clostridiales</i>      | 0,6                                 | 6,8  | 0,0   | 0,0  | 0,7  | 0,0 |
| <i>Firmicutes</i>     | <i>Clostridia</i>          | <i>Unidentified</i>       | 0,2                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0  | 0,0  | 0,0 |
| <i>Proteobacteria</i> | <i>Alphaproteobacteria</i> | <i>Caulobacterales</i>    | 0,0                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0  | 0,0  | 0,0 |
| <i>Proteobacteria</i> | <i>Alphaproteobacteria</i> | <i>Rhizobiales</i>        | 4,6                                 | 5,6  | 0,0   | 0,0  | 2,0  | 0,0 |
| <i>Proteobacteria</i> | <i>Alphaproteobacteria</i> | <i>Rhodobacteriales</i>   | 0,5                                 | 1,7  | 0,0   | 0,0  | 6,2  | 0,0 |
| <i>Proteobacteria</i> | <i>Alphaproteobacteria</i> | <i>Rhodospirillales</i>   | 14,3                                | 6,0  | 98,8  | 98,8 | 5,2  | 0,0 |

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de CO<sub>2</sub> de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

**Tabla 5.6.** Las UOT bacterianas más abundantes encontradas en alperujo y orujo con abundancia relativa por encima del 5%.

| Familia                | Clase                        | Orden                      | Abundancia bacteriana relativa en % |      |       |      |
|------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|------|-------|------|
|                        |                              |                            | alperujo                            |      | orujo |      |
|                        |                              |                            | A1                                  | A2   | A1    | A2   |
| <i>Proteobacteria</i>  | <i>Deltaproteobacteria</i>   | <i>Desulfuromonadales</i>  | 0,0                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0  |
| <i>Proteobacteria</i>  | <i>Epsilonproteobacteria</i> | <i>Campylobacteriales</i>  | 0,0                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0  |
| <i>Proteobacteria</i>  | <i>Gammaproteobacteria</i>   | <i>Chromatiales</i>        | 0,0                                 | 0,0  | 0,0   | 0,2  |
| <i>Proteobacteria</i>  | <i>Gammaproteobacteria</i>   | <i>Enterobacteriales</i>   | 31,2                                | 14,0 | 0,2   | 2,7  |
| <i>Proteobacteria</i>  | <i>Gammaproteobacteria</i>   | <i>Legionellales</i>       | 0,0                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0  |
| <i>Proteobacteria</i>  | <i>Gammaproteobacteria</i>   | <i>Oceanospirillales</i>   | 0,3                                 | 0,0  | 0,0   | 10,5 |
| <i>Proteobacteria</i>  | <i>Gammaproteobacteria</i>   | <i>Pseudomonadales</i>     | 5,1                                 | 10,2 | 0,2   | 5,7  |
| <i>Proteobacteria</i>  | <i>Gammaproteobacteria</i>   | <i>Xanthomonadales</i>     | 4,8                                 | 10,7 | 0,0   | 7,8  |
| <i>Synergistetes</i>   | <i>Synergistia</i>           | <i>Synergistales</i>       | 0,0                                 | 0,0  | 0,0   | 0,1  |
| <i>Tenericutes</i>     | <i>Mollicutes</i>            | <i>Unidentified</i>        | 0,0                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0  |
| <i>Verrucomicrobia</i> | <i>Opitutae</i>              | <i>Opitutales</i>          | 0,0                                 | 0,1  | 0,0   | 0,0  |
| <i>Verrucomicrobia</i> | <i>Verrucomicrobiae</i>      | <i>Verrucomicrobiales</i>  | 0,0                                 | 0,2  | 0,0   | 0,0  |
| <i>Verrucomicrobia</i> | <i>Methylacidiphilae</i>     | <i>Methylacidiphilales</i> | 0,0                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0  |
| <i>Proteobacteria</i>  | <i>Deltaproteobacteria</i>   | <i>Desulfovibrionales</i>  | 0,0                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0  |
| <i>Proteobacteria</i>  | <i>Alphaproteobacteria</i>   | <i>Rickettsiales</i>       | 0,0                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0  |
| <i>Proteobacteria</i>  | <i>Alphaproteobacteria</i>   | <i>Sphingomonadales</i>    | 23,8                                | 6,5  | 0,0   | 1,8  |
| <i>Proteobacteria</i>  | <i>Betaproteobacteria</i>    | <i>Burkholderiales</i>     | 0,5                                 | 0,5  | 0,0   | 0,2  |
| <i>Proteobacteria</i>  | <i>Betaproteobacteria</i>    | <i>Rhodocyclales</i>       | 0,2                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0  |
| <i>Proteobacteria</i>  | <i>Deltaproteobacteria</i>   | <i>Desulfovibrionales</i>  | 0,0                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0  |
| <i>Unassigned</i>      | <i>Otra</i>                  | <i>Otra</i>                | 0,9                                 | 0,3  | 0,0   | 0,3  |

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de CO<sub>2</sub> de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

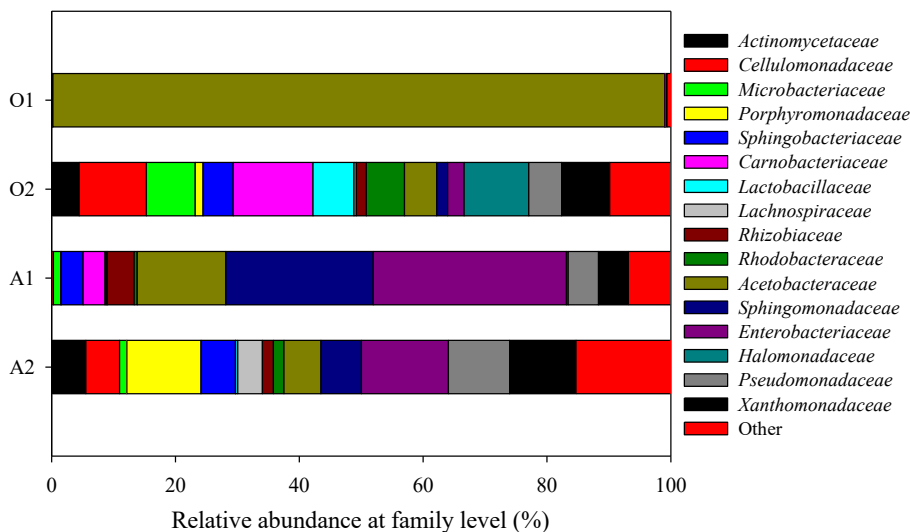


**Figure 5.4.** Composición de la comunidad bacteriana al mes 0 en los desechos estudiados según la secuenciación del gen 16S rRNA a nivel de clase.

A nivel de clase podemos decir que las *Alphaproteobacteria* fueron la primera clase en orden de abundancia, con un valor de 98% en O1 y 43% en A1. A nivel de familias, las *Acetobacteraceae* dominaron con 99% en O1, sin embargo, a medida que avanzó el proceso, el porcentaje promedio de secuencias bacterianas totales de este grupo disminuyó hasta el 5%. En las muestras de alperujo (A1), las *Enterobacteriaceae* fueron las más dominantes con un 31%, mientras que *Sphingomonadaceae* junto con *Acetobacteraceae* fueron subdominantes con 24% y 14%, respectivamente.

Después de seis meses como se observa en la Figura 5.5, se observó una activación en la actividad microbiana y diversidad bacteriana en ambas muestras, alperujo y orujo. Las comunidades bacterianas y fúngicas sufrieron cambios significativos: los dominantes cambiaron y sus abundancias relativas disminuyeron, donde curiosamente, la abundancia de *Cellulomonas*, *Dysgonomonas* y otros representantes de las bacterias *Bacteroidetes* y *Actinobacteria* phyla aumentó al finalizar el proceso.

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de CO<sub>2</sub> de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*



**Figure 5.5.** Composición de la comunidad bacteriana al mes 6 en los desechos estudiados según la secuenciación del gen 16S rRNA a nivel familiar.

Los *Actinomicetos* se conocen como descomponedores de celulosa activos y son residentes típicos del compost, como también muchas de las especies de familias *Bacteroidetes* que pueden degradar macromoléculas como la quitina y la celulosa (Steel et al. 2013). Posiblemente las especies de estas muestras fueron más competitivas en las mezclas finales debido a sus propiedades metabólicas.

Hasta ahora, se han realizado muy pocos estudios sobre la diversidad bacteriana de los desechos derivados de la almazara de aceite de oliva. En 2006, Ntougias et al. (2006) encabezaron el primer esfuerzo para investigar la diversidad bacteriana de los residuos de oliva mediante análisis de secuencia del gen 16S rRNA. A pesar de que su estudio se centró en el tratamiento de los residuos de oliva alcalinos después de la adición de Ca(OH)<sub>2</sub>, las poblaciones bacterianas identificadas fueron similares a las encontradas en nuestro estudio. En ambos estudios, los miembros de las familias *Proteobacterias* son el grupo bacteriano predominante detectado. Cabe señalar que, tanto en alperujo como en orujo, la diversidad microbiana fue mucho mayor después de seis meses que en el momento cero. Esto puede ser una indicación de que muchos microorganismos fueron capaces de proliferar en este ambiente a pesar de la alta cantidad de compuestos fenólicos y que también se han desarrollado

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de CO<sub>2</sub> de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

poblaciones especializadas en funciones más específicas a medida que se desarrolla la oxidación biológica.

Los hongos se encontraron en una cantidad más importante durante el almacenamiento de los desechos de oliva, debido a su capacidad para descomponer el ácido recalcitrante seco y los sustratos que contienen poco nitrógeno en comparación con las bacterias (Langarica-Fuentes et al. 2014). Así, también se evaluó la comunidad fúngica, encontrándose menos OTU y un mayor dominio de las principales especies que la comunidad bacteriana. El predominio de familias *Ascomycota* en ambas muestras estuvo de acuerdo con otros estudios de pirosecuenciación (Langarica-Fuentes et al. 2014; Siles et al. 2014). Curiosamente, la 2-heptanona se encontró hacia el final del período experimental, donde la presencia de este compuesto se relacionó con la degradación de los FAME, ya que se ha informado que la 2-heptanona es el producto del crecimiento de diferentes especies de los géneros *Aspergillus*, *Ascomycetes* y *Penicillium*, que tienen la capacidad de oxidar ácidos grasos libres (Romero del Río, 2015).

En las muestras iniciales O1, A1, las *Saccharomycetales* fueron las más dominante con porcentajes del 83% y el 35% de la población total, respectivamente. Con el tiempo, la abundancia de *Saccharomycetales* disminuyó a 76,2% en la muestra final de orujo, mientras que aumentó hasta el 64% de la abundancia relativa en la muestra alperujo (Tabla 5.7).

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de CO<sub>2</sub> de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

**Tabla 5.7.** Las UOT bacterianas más abundantes encontradas en orujo y alperujo con abundancia relativa superior al 5%.

| Familia              | Clase                  | Orden                    | Abundancia bacteriana relativa en % |      |      |       |     |  |
|----------------------|------------------------|--------------------------|-------------------------------------|------|------|-------|-----|--|
|                      |                        |                          | alperujo                            |      |      | orujo |     |  |
|                      |                        |                          | A1                                  | A2   | O1   | O2    |     |  |
| <i>Ascomycota</i>    | <i>Dothideomycetes</i> | <i>Capnodiales</i>       | 0,0                                 | 1,2  | 0,0  | 0,0   | 1,6 |  |
| <i>Ascomycota</i>    | <i>Dothideomycetes</i> | <i>Dothideales</i>       | 0,0                                 | 0,0  | 0,0  | 0,0   | 0,0 |  |
| <i>Ascomycota</i>    | <i>Dothideomycetes</i> | <i>Pleosporales</i>      | 0,0                                 | 1,2  | 0,1  | 0,1   | 0,0 |  |
| <i>Ascomycota</i>    | <i>Eurotiomycetes</i>  | <i>Chaetothyriales</i>   | 0,4                                 | 7,9  | 0,1  | 0,1   | 1,1 |  |
| <i>Ascomycota</i>    | <i>Eurotiomycetes</i>  | <i>Eurotiales</i>        | 14,1                                | 4,2  | 2,6  | 3,6   | 0,0 |  |
| <i>Ascomycota</i>    | <i>Leotiomycetes</i>   | <i>Helotiales</i>        | 0,2                                 | 0,4  | 0,0  | 0,0   | 0,0 |  |
| <i>Ascomycota</i>    | <i>Saccharomycetes</i> | <i>Saccharomycetales</i> | 35,5                                | 64,0 | 83,0 | 76,2  | 0,0 |  |
| <i>Ascomycota</i>    | <i>Saccharomycetes</i> | <i>Unidentified</i>      | 0,8                                 | 0,3  | 0,0  | 4,5   | 0,0 |  |
| <i>Ascomycota</i>    | <i>Sordariomycete</i>  | <i>Hypocreales</i>       | 0,3                                 | 0,0  | 0,0  | 0,0   | 0,0 |  |
| <i>Ascomycota</i>    | <i>Sordariomycete</i>  | <i>Unidentified</i>      | 0,0                                 | 0,0  | 0,0  | 0,0   | 0,0 |  |
| <i>Ascomycota</i>    | <i>Unidentified</i>    | <i>Unidentified</i>      | 0,0                                 | 0,0  | 0,0  | 0,0   | 0,0 |  |
| <i>Basidiomycota</i> | <i>Agaricomycetes</i>  | <i>Agaricales</i>        | 0,0                                 | 0,0  | 0,0  | 0,1   | 0,0 |  |
| <i>Basidiomycota</i> | <i>Agaricomycetes</i>  | <i>Cantharellales</i>    | 0,0                                 | 0,0  | 0,0  | 0,0   | 0,0 |  |



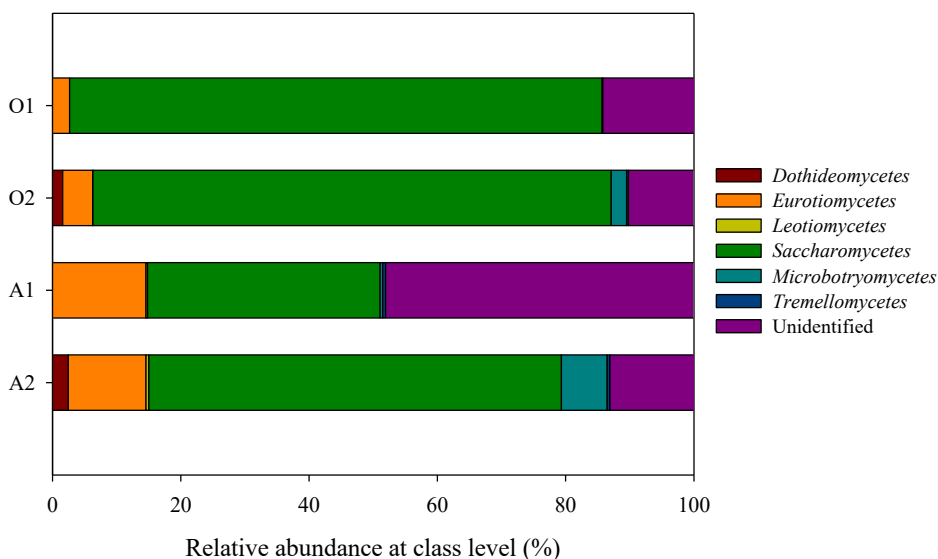
*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de CO<sub>2</sub> de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

**Tabla 5.7.** Las UOT bacterianas más abundantes encontradas en orujo y alperujo con abundancia relativa superior al 5%.

| Familia                      | Clase                         | Orden                      | Abundancia bacteriana relativa en % |      |       |     |  |
|------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|------|-------|-----|--|
|                              |                               |                            | alperujo                            |      | orujo |     |  |
|                              |                               |                            | A1                                  | A2   | O1    | O2  |  |
| <i>Basidiomycota</i>         | <i>Agaricomycetes</i>         | <i>Polyporales</i>         | 0,0                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0 |  |
| <i>Basidiomycota</i>         | <i>Microbotryomycetes</i>     | <i>Heterogastridiales</i>  | 0,0                                 | 4,9  | 0,0   | 0,4 |  |
| <i>Basidiomycota</i>         | <i>Microbotryomycetes</i>     | <i>Sporidiobolales</i>     | 0,4                                 | 2,2  | 0,0   | 2,0 |  |
| <i>Basidiomycota</i>         | <i>Mixiomycetes</i>           | <i>Mixiales</i>            | 0,0                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0 |  |
| <i>Basidiomycota</i>         | <i>Tremellomycetes</i>        | <i>Cystofilobasidiales</i> | 0,1                                 | 0,0  | 0,0   | 0,3 |  |
| <i>Basidiomycota</i>         | <i>Tremellomycetes</i>        | <i>Filobasidiales</i>      | 0,3                                 | 0,4  | 0,0   | 0,0 |  |
| <i>Basidiomycota</i>         | <i>Tremellomycetes</i>        | <i>Tremellales</i>         | 0,0                                 | 0,0  | 0,1   | 0,0 |  |
| <i>Basidiomycota</i>         | <i>Unidentified</i>           | <i>Unidentified</i>        | 1,9                                 | 0,0  | 0,3   | 0,3 |  |
| <i>Chytridiomycota</i>       | <i>Chytridiomycetes</i>       | <i>Rhizophydiales</i>      | 0,0                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0 |  |
| <i>Glomeromycota</i>         | <i>Glomeromycetes</i>         | <i>Glomerales</i>          | 0,0                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0 |  |
| <i>Neocallimastigomycota</i> | <i>Neocallimastigomycetes</i> | <i>Neocallimastigales</i>  | 0,0                                 | 0,0  | 0,0   | 0,0 |  |
| <i>Unidentified</i>          | <i>Unidentified</i>           | <i>Unidentified</i>        | 45,9                                | 12,9 | 13,9  | 9,9 |  |

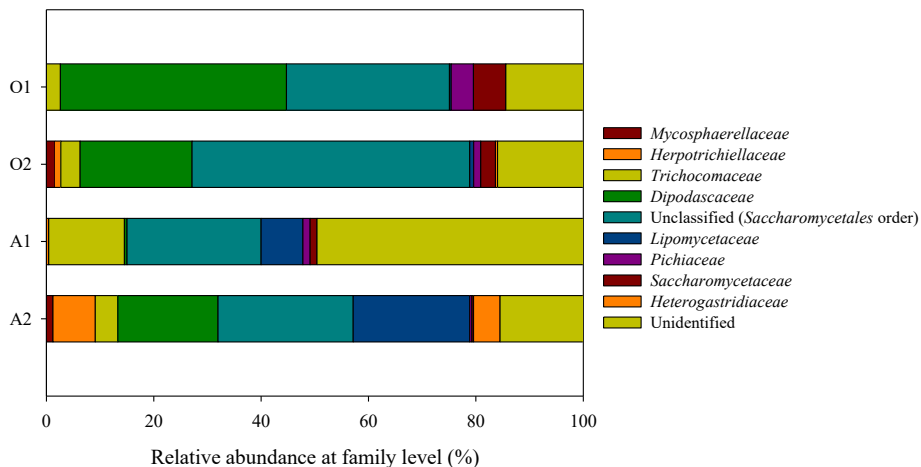
**Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de CO<sub>2</sub> de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.**

A nivel de género, las *Galactomyces* disminuyeron de 42% a 19,6% en la muestra de alperujo, mientras que su abundancia aumentó significativamente en orujo muestras a lo largo del proceso. Este género generalmente se encuentra durante los procesos de compostaje debido a su capacidad para producir enzimas celulolíticas (Eida et al. 2011). Sin embargo, el trabajo presentado aquí es el primer informe de los residuos de almazaras expuestas a condiciones ambientales en las que se encontraron *Galactomyces*. Hubo otro aumento notable en la abundancia relativa del género *Myxozyma* también en muestras de orujo desde menos del 0,5% al inicio del proceso experimental hasta 16,6% al finalizar el proceso. En contraste, la abundancia de este género en A1 y A2 fue inferior al 0,5%, tal como se puede ver también las Figuras 5,6 y 5,7.



**Figura 5.6.** Composición de la comunidad de hongos en los desechos al mes cero de estudio según la secuenciación del gen 28S rRNA a nivel de clase.

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de COVs de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*



**Figura 5.7.** Composición de la comunidad de hongos en los desechos al mes 6 de estudio según la secuenciación del gen 28S rRNA a nivel familiar.

Finalmente podemos decir que, casi no hay una descripción de las funciones de dicho género, que en su mayoría estaban aisladas de muestras de suelo.

### 5.3. Conclusiones

Los resultados obtenidos mostraron una clara evolución de las características físicoquímicas y biológicas del alperujo y el orujo almacenado en envases abiertos, en gran parte debido a la influencia de la temperatura externa y la humedad relativa ambiental. Los análisis de FAME, COVs y la secuenciación de la próxima generación revelaron una descomposición progresiva de los residuos resultantes de la combinación de mecanismos químicos y biológicos. Estos cambios biológicos fueron revelados por un claro aumento en la diversidad ecológica de las muestras, tanto en términos de bacterias como de hongos.

*Capítulo 5. Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de COVs de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

Por otro lado, la presencia de COVs explica los cambios en los mecanismos químicos, principalmente como aldehídos derivados de ácidos grasos, consecuencia de una reacción de reducción-oxidación. En este caso, las concentraciones de COVs observadas estaban por encima del umbral de olor especificado en la literatura.

Los resultados apuntan a la posible reutilización de estos residuos como, por ejemplo, pellets de biomasa en función de su valor de calentamiento, que es alto y constante en el tiempo. Sin embargo, su utilización exige un proceso de secado adecuado. Una manera eficiente de secar los residuos es almacenándolos en depósitos abiertos bajo condiciones ambientales no controladas, evitando un proceso de secado termomecánico y ahorrando energía. Nuestros resultados muestran que este proceso de secado se puede realizar solo hasta el cuarto mes, ya que a partir de ese mes aparecen compuestos olorosos desagradables que están por encima del umbral de olor, escenario en el que se genera un impacto ambiental importante. A pesar de los resultados proporcionados a través de la especiación de COVs, las mediciones de olor están garantizadas para evaluar el impacto real de los compuestos odorantes emitidos y para prever la técnica de remediación más adecuada para evitar el impacto de las emisiones de procesamiento de residuos.

**Capítulo 5.** *Evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de COV de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos.*

*Capítulo 6. Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva*

## **CAPÍTULO 6**

### **EVALUACIÓN DE LOS CAMBIOS DE CONCENTRACIÓN DE LOS COMPUESTOS ODORANTES EN LA FASE DE SECADO TERMOMECÁNICO DE DESECHOS DE LA EXTRACCIÓN DE ACEITE DE OLIVA**

**Capítulo 6.** *Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva*

*Capítulo 6. Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva*

6.0. Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva

Artículo Publicado en:

**Applied Sciences**, 9, (3) 519, 2019

<https://doi.org/10.3390/app9030519>

Publicado: 3 de febrero del 2019

**Colaboradores:**

- Dr. Héctor Quinteros Lamas, Facultad de Ingeniería, Universidad de Talca, Chile
- Dr. Claudio Tenreiro Leiva, Facultad de Ingeniería, Universidad de Talca, Chile
- Dr. David Gabriel Buguña, Departamento de Ingeniería Química, Biológica y Ambiental, Universidad Autónoma de Barcelona, España.

**Agradecimientos:** Este trabajo fue financiado por el proyecto PIEI QUIM-BIO (código 3000018), Universidad de Talca. Gracias a Agrícola y Forestal Don Rafael y Almazaras del Pacífico, por proporcionarnos los residuos finales de sus procesos.



*Capítulo 6. Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva*

**6. Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva**

**6.1. Resumen**

*En la producción industria del aceite de oliva, tanto los desechos sólidos como los producidos por la incineración de éstos, son un grave problema ambiental. Esto último ya que sólo un 20% en peso del fruto se convierte en aceite y el remanente es constituido por desechos, principalmente orujo y alperujo. Un aspecto clave para transformar estos desechos en una fuente importante de energía es conocer la época año más adecuada para el secado de los desechos, con el objetivo de minimizar el impacto ambiental de los componentes volátiles contenidos en los residuos. Motivados por esto, se estudiaron durante un período de seis meses las emisiones producidas cuando el alperujo y orujo es secado en un tromel de secado rotatorio piloto a 450 °C, desde una humedad de 80% en peso a 10% en peso - 15% en peso, mientras el alperujo y orujo permanecían almacenado en contenedores en condiciones ambientales no controladas. Los resultados indican que a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento de los desechos en ambientes no controlados, la emisión de compuestos odorantes aumenta, producto de los cambios biológicos y químicos causados por el tiempo y la exposición del clima. Los principales COVs odorantes se cuantificaron a la salida del tromel de secado mensualmente por seis meses, determinando que el secado de este tipo de residuos puede llevarse a cabo adecuadamente hasta el tercer mes de exposición, dado que posterior a eso la cantidad de COVs producido supera ampliamente los umbrales de concentración de sensibilidad olfativa de estos compuestos.*

## **6.2. Introducción**

En el período 2016-2017, la producción de aceite de oliva alcanzó un monto mundial de 2,9 millones de toneladas, donde la Unión Europea ocupó el 62% de la producción, correspondiente a 1,8 millones de toneladas, las cuales están concentradas en España, Italia y Grecia (International olive Council, 2018). De esta cantidad, Chile sólo representa un 0,5%, pero posee un aumento progresivo en los últimos años, especialmente por la incorporación de los productos chilenos en el mercado nacional e internacional, especialmente en países como China, EEUU y Australia, llegando a unos 1.700 millones de consumidores. Estas cifras han generado un crecimiento sostenido en la superficie plantada de olivos en Chile, aumentando un 32% respecto al año 2004 (Chileoliva 2018).

A pesar de esto, el aumento sostenido de la producción ha llevado a un aumento de residuos, ya que en su proceso de extracción se obtiene un 20% en peso de aceite de oliva y alrededor del 80% en peso son residuos (Hernández et al. 2014). Los residuos sólidos de aceite de oliva corresponden a “alperujo” y “orujo”, donde la diferencia entre ellos está dada por su proceso. El alperujo es el residuo obtenido del proceso de dos fases, mientras que el orujo es el residuo del proceso de tres fases, donde ambos son una mezcla acuosa rica en materia orgánica y otros derivados (Albuquerque et al. 2004). Estudios realizados por Christoforou (2016), describen que los “olive mill solid wastes” son una importante fuente de energía si se utilizaran, dado que su poder calorífico está entre los 15,6 MJ kg<sup>-1</sup> a 19,8 MJ kg<sup>-1</sup> en base seca. Sin embargo, uno de sus inconvenientes es el alto contenido de humedad que poseen 60% - 70% respectivamente (Rincón et al. 2014; Hernández et al. 2014). Lo anterior implica que estos residuos debiesen ser secados de manera previa a su uso para llegar a alrededor de un 8% de humedad en base seca. Este proceso se viene realizando desde hace muchos años para obtener un producto con valor agregado, como por ejemplo en el caso de los aceites extraídos con solventes (Arjona et al. 1999). Los sistemas más utilizados para este fin son los secadores rotarios (Gómez de la Cruz et al. 2017). Estos sistemas de secado producen evaporación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) cuando aumenta la temperatura en la cámara, además producen compuestos condensables y emisiones de partículas, como consecuencia de la volatilización, la producción de vapor y la destrucción térmica (Arjona et al. 1999; Fagermä, et al. 2010). Además del riesgo de desarrollo de hidrocarburos aromáticos policíclicos, a causa de la adherencia de los residuos a las paredes de tambor (Gómez de la Cruz et al. 2017). De lo anteriormente descrito, hay que tener en

*Capítulo 6. Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva*

cuenta que las emisiones producidas dependerán de la composición de los residuos en el tiempo, ya que por acción de las variables ambientales (temperatura, precipitaciones y humedad), su composición química y biológica se ve afectada, generando como consecuencia la liberación de COVs, especialmente aldehídos y ácidos carboxílicos al ambiente (Hernández et al. 2018).

Fagnäs et al. (2010), ha determinado que cuando hay temperaturas menores a los 100 °C se producen monoterpenos y sesquiterpenos, mientras que cuando hay temperaturas superiores a los 100 °C, se producen compuestos tales como ácidos grasos, ácidos resínicos y terpenos superiores, que son los responsables de producir neblina alrededor de estos sistemas producto de su enfriamiento, causando olores y molestias visuales. Fagnäs et al. (2010), también ha determinado que otros compuestos liberados en estos procesos son los alcoholes, ácidos y aldehídos, que son producto de la destrucción térmica de los materiales hemicelulosicos, cuando las temperaturas sobrepasan los 150 °C. Por otra parte, un estudio de Jauhiainen et al. (2005), que evaluó las emisiones gaseosas en los procesos de pirólisis y de combustión en un reactor de laboratorio por lotes tubular, de los residuos sólidos de aceite de oliva a distintas temperaturas (750 °C, 850 °C, 950 °C y 1050 °C), demostró que se generan una gran abundancia de compuestos, donde sus concentraciones y moléculas van apareciendo a medida que aumenta las temperaturas, donde las moléculas más abundantes son metano, benceno, eteno, etano, propano, propeno, butano, buteno, butadieno, benceno y tolueno.

El objetivo de esta investigación es caracterizar y cuantificar los COVs producidos cuando el alperujo y orujo es secado utilizando un secador rotatorio piloto (tromel). Ambos residuos estaban almacenados a la intemperie y bajo condiciones ambientales no controladas, simulando de forma real lo ocurrido en la industria, donde la humedad de entrada al tromel de cada residuo fluctuaba entre un 80% - 50%, para lograr una humedad de salida de un 10%. De esta manera el residuo queda apto para ser utilizado como biomasa peletizable. Además, se demuestra que estos desechos de alperujo y orujo poseen propiedades energéticas importantes, transformándose de esta manera en productos útiles y con valor agrado. Por otra parte, se disminuye el impacto ambiental de los desechos por acumulación en terrenos agrícolas, ya que éstos producen emisiones odorantes, aumentadas por el efecto de las variables ambientales como las temperaturas, precipitaciones, humedad relativa del ambiente.

*Capítulo 6. Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva*

**6.3. Materiales y métodos**

6.3.1. Identificación de las muestras

En junio se retiraron tres muestras de dos almazaras distintas. Tres de alperujo y tres de orujo, ambas muestras procedentes de la Región del Maule, Chile. Las muestras de orujo y alperujo se extrajeron de las almazaras desde el único ducto de salida de los residuos y se depositaron en contenedores plásticos de 200 L. El procedimiento de extracción de las muestras y ubicación geográfica están descritas en el artículo de Hernández et al. (2018). Cada muestra se identificó y estandarizó a una masa de 200 kg y se trasladaron y almacenaron en condiciones ambientales no controladas, abiertos a la intemperie en el Campus Curicó, Universidad de Talca, Curicó, Chile (Latitud -35.0059 y Longitud - 71.22.52).

6.3.3. Condiciones ambientales

Para evaluar el efecto de las condiciones ambientales, dado que los contenedores estaban abiertos a la intemperie, se realizó una medición a diario de las condiciones de temperatura, humedad, velocidad del viento y cantidad de lluvia caída durante todo el período experimental de seis meses. Los resultados se muestran en la Tabla 6.1, así como un promedio mensual de cada uno. El detalle del comportamiento de las muestras respecto de las condiciones ambientales ya fue descrito, obteniéndose un comportamiento similar a lo obtenido por Hernández et al. (2018), considerando que hay un intervalo temporal de un año entre cada uno de los estudios.

Estos parámetros se estudiaron ya que se puede obtener información relevante respecto de los cambios que pueden ocurrir en los compuestos odorantes a causa del tiempo de exposición y la variabilidad del clima al interior de un tromel de secado, relacionándose con las precipitaciones caídas y las temperaturas a medida que el año avanza desde invierno a la primavera.

*Capítulo 6. Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva*

**Tabla 6.1.** Condiciones meteorológicas mensuales medias (www.wolframalpha)

| Condiciones climáticas        | Unidad             | 1<br>jul | 2<br>agos | 3<br>sep | 4<br>oct | 5<br>nov | 6<br>dic |
|-------------------------------|--------------------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|
| Precipitación (PPT)           | mm                 | 152      | 161       | 70       | 48       | 13       | 5        |
| Temperatura Min. (Tmin)       | °C                 | -2       | 0         | 1        | 3        | 6        | 10       |
| Temperatura Max. (Tmax)       | °C                 | 16       | 20        | 26       | 26       | 30       | 33       |
| Velocidad del viento (viento) | km h <sup>-1</sup> | 19       | 18        | 13       | 19       | 15       | 14       |
| Humedad relativa (HR)         | %                  | 77       | 68        | 64       | 65       | 60       | 57       |

### 6.3.3 Tratamiento y ensayos de las muestras

Las muestras se extrajeron cada mes y por un periodo de seis meses, esto desde cada contenedor como se describe en el trabajo previo (Hernández et al. 2018). La cantidad en este caso es de 7 kg de cada contenedor para las muestras de alperujo y orujo respectivamente. Las muestras de cada residuo se mezclaron de forma independiente en un contenedor plástico de 50 L, revolviéndose manualmente hasta quedar de forma homogénea, sumando para cada muestra una cantidad de 21 kg. Estas mezclas de orujo y alperujo se separaron cada mes de la siguiente manera: 5 kg congelados a -18 °C almacenados como muestras de control; 1 kg para pruebas de laboratorio por triplicado, utilizando métodos estandarizados según DIN (Deutsches Institut für Normung, 2017) y AOAC INTERNATIONAL (Métodos oficiales de análisis, 20<sup>a</sup> edición; 2016); y 15 kg de muestras de orujo y alperujo que se dividieron en tres submuestras de 5 kg cada una para secar en la trommel de secado por triplicado. La Tabla 6.2 muestra las principales características de los parámetros físico-químicos analizados de cada residuo antes de su fase de secado.

**Todos los métodos utilizados fueron ya descritos en el capítulo 4 paso a paso, para explicar de forma más detallada el contenido de estas tesis.**

**Capítulo 6.** *Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva*

**Tabla 6.2.** Resultados de análisis fisicoquímicos para muestras de alperujo y orujo, como condiciones de entrada al tromel de secado en el tiempo. Valores de muestras por triplicados con su desviación estándar.

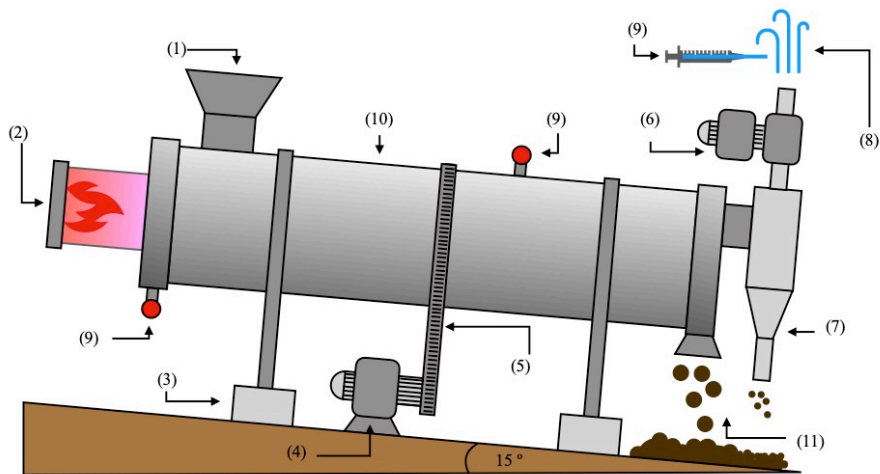
| Meses | Humedad (%)** |          | Cenizas (%) |         | PC (MJ kg <sup>-1</sup> )* |          |
|-------|---------------|----------|-------------|---------|----------------------------|----------|
|       | alperujo      | orujo    | alperujo    | orujo   | alperujo                   | orujo    |
| Jul   | 77,7±0,1      | 79,5±0,2 | 2,4±0,1     | 3,2±0,1 | 22,3±0,1                   | 22,4±0,2 |
| Agos  | 77,9±0,5      | 80,2±0,3 | 2,2±0,1     | 3,1±0,1 | 22,1±0,2                   | 22,4±0,1 |
| Sept  | 80,0±0,5      | 81,8±0,4 | 1,9±0,2     | 2,9±0,1 | 22,4±0,1                   | 22,5±0,1 |
| Oct   | 73,1±0,2      | 77,4±0,2 | 1,6±0,1     | 2,7±0,1 | 22,2±0,1                   | 22,4±0,2 |
| Nov   | 60,5±0,4      | 63,4±0,2 | 1,6±0,1     | 2,2±0,1 | 22,1±0,1                   | 22,6±0,2 |
| Dic   | 53,0±1,0      | 55,4±0,4 | 1,2±0,2     | 2,0±0,1 | 22,3±0,1                   | 22,7±0,2 |

\*Base seca; \*\*Base húmeda

Cada mes, las muestras se introducen por triplicado en un pequeño tromel de secado rotatorio de una pasada a escala piloto, el cual fue construido especialmente para esta labor, las condiciones de entrada de las muestras de orujo y alperujo (humedad, cenizas y poder calorífico) al tromel de secado se muestran en la Tabla 6.1.

Un esquema cualitativo del tromel de secado es mostrado en la Fig. 6.1. El equipo se compone principalmente de un turbocalefactor de gas propano-butano (modelo SG30), con llama directa, el cual aporta la energía calórica al sistema. Una tolva de entrada de alimentación para el material húmedo (alperujo y orujo), con una altura de 50 cm, un diámetro en la parte superior de 50 cm y un diámetro en la parte inferior de 20 cm. Un tambor concéntrico, con una longitud de 2.500 cm de largo por 80 cm de diámetro. Además, posee aspas en su interior, que permiten homogenizar las muestras. Finalmente posee dos orificios finales, uno para la salida de la biomasa seca y el otro para la salida de los gases escape y material particulado. Los gases de escape y material particulado, pasan a través de un ciclón de separación, que tiene la función de extraer las partículas finas dejándolas caer, mientras que los gases calientes son liberados al exterior a través de un tubo, lugar en el cual se extrajeron las muestras de los (COVs).

*Capítulo 6. Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva*



**Figura 6.1.** Tromel de secado de biomasa. (1) tolva; (2) potencia térmica; (3) guía de rodillos; (4) motor; (5) sistemas de engranajes; (6) ventilador inducido; (7) ciclón; (8) gas de escape; (9) termopar; (10) tambor de secado; (11) biomasa seca (alperujo y orujo).

Las condiciones de trabajo del tromel de secado se seleccionaron en base a las que se usan normalmente en la industria de producción de aceite de oliva. Para lo cual se seleccionó una temperatura de trabajo de  $(420 \pm 10)$  °C en el hogar del secador (tambor concéntrico), la que se controlaba utilizando dos termocuplas (PT100), una para la entrada de los gases calientes al sistema y la otra al interior del tambor del tromel de secado. La velocidad del tambor del sistema fue programada a una velocidad de 5,0 RPM y una inclinación de 15°, de modo de lograr un mejor desplazamiento del material por el interior del tambor y lograr un secado homogéneo en un tiempo total aproximado de 15 minutos, logrando una humedad final de salida del alperujo y orujo entre el 10% - 15% en base seca.

Para cada muestra de orujo y alperujo se realizaron tres ensayos por muestra de manera, permitiendo evaluar las condiciones de salida de los desechos posterior a haber sido secadas en el tromel a una temperatura de 450 °C. La Tabla 6.3, muestra los resultados fisicoquímicos de las muestras de alperujo y orujo a la salida del tromel, donde la humedad promedio fluctuó entre un 11% y 13% en base seca, las cenizas promediaron valores entre un 1,5% y un 3,0%, mientras que el poder calorífico no cambió de manera significativa manteniendo un promedio de para el alperujo y orujo de  $22,3 \text{ MJ kg}^{-1}$ .

*Capítulo 6. Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva*

**Tabla 6.3.** Resultados del análisis fisicoquímico con desviación estándar para muestras de alperujo y orujo como condiciones de salida al trommel de secado en el tiempo.

| Meses | Humedad (%)** |          | Cenizas (%)* |         | PC (MJ kg <sup>-1</sup> )* |          |
|-------|---------------|----------|--------------|---------|----------------------------|----------|
|       | alperujo      | orujo    | alperujo     | orujo   | alperujo                   | orujo    |
| jul   | 12,2±0,1      | 12,4±0,1 | 2,2±0,1      | 3,1±0,1 | 22,4±0,1                   | 22,5±0,1 |
| agost | 11,3±0,1      | 10,4±0,2 | 2,1±0,1      | 3,0±0,1 | 22,1±0,1                   | 22,2±0,1 |
| sept  | 12,5±0,1      | 11,4±0,1 | 2,0±0,1      | 2,8±0,1 | 22,5±0,1                   | 22,1±0,1 |
| oct   | 13,5±0,1      | 12,4±0,1 | 1,8±0,1      | 2,8±0,1 | 22,2±0,1                   | 22,6±0,1 |
| nov   | 12,4±0,1      | 12,7±0,1 | 1,7±0,1      | 2,5±0,1 | 22,6±0,1                   | 22,9±0,1 |
| dic   | 12,6±0,1      | 11,5±0,2 | 1,4±0,1      | 2,1±0,1 | 22,3±0,1                   | 22,1±0,1 |

6.3.4. Toma de muestras de COVs y condiciones del desorbedor térmico acoplado a un cromatógrafo de gases con detector de masas (TD-GC-MS).

A una distancia de 50 cm del tubo de salida de los gases de escape del trommel de secado, se extrajeron tres muestras para cada ensayo en diferentes tiempos (5 min, 10 min y 15 min), los cuales promediaban una temperatura aproximada de salida de 150 °C. Para la extracción de las muestras de gases se utilizó una bomba de succión (Markes Easy VOC modelo LP-1200), extrayéndose una cantidad de 100 ml, a través de un tubo absorbente (Markez C2-BAXX-5315 odor/sulfur. C6/7-C30, thiols and mercaptans). Una vez absorbido los gases, se realizó la desorción de los tubos, utilizándose un inyector de trampa fría de desorción térmica (Markes modelo Unity-xr). Los gases se extrajeron en modo Split, impulsados con helio por 1 min, hacia la trampa caliente programada a 300 °C, luego se enfriaron a 20 °C en la trampa fría, para finalmente ser calentados a 300 °C por 5 min. Los volátiles se transfirieron por medio de una línea de transferencia calentada a 200 °C a una columna (Rtx-5MS w/integra-guard Crossbond 5% diphenyl – 95% dimethyl polysiloxane. 30 meter, 0,25 mmID, 0,25 um df), instalada en un GC/MS (Thermo Fisher Scientific, modelo Trace 1300/ISQELTL). Las condiciones de trabajo del Cromatógrafo fueron para el horno en modo Split con una temperatura de trabajo entre 40 °C y 220 °C. Flow: 1,2 ml/min; Split Ratio: 10 °C/min, el detector MS transfer line temp: 200°C, Ion source temp: 250°C. La identificación cualitativa



## *Capítulo 6. Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva*

de COVs se llevado a cabo utilizando el paquete de Software Chromeleon 7,2 que son compatibles con la librería NIST, usando tiempos de retención observados en los cromatogramas.

### 6.3.5. Preparación de estándares.

Todos los estándares utilizados, correspondieron a sustancias con purezas superiores al 95%. El hexano, octane y nonane se adquirieron y prepararon en metanol mediante un estándar de calibration mix 16 components marca Restek (D3710-95). Los demás compuestos se adquirieron de forma individual de las marcas Merck, Sigma-Aldrich y Lancaster Synthesis, y se prepararon como soluciones estándares en metanol. Ver detalle capítulo 4 (materiales y métodos).

## **6.4. Resultados y discusión**

Los resultados concernientes a la cantidad de COVs encontrados en el alperujo y orujo durante los seis meses de experimentación, cuando éstos fueron secados cada mes en el tromel son mostrados en la Tabla 6.4. Estos resultados se clasificaron por familias y por frecuencia de repetición del compuesto durante los meses de estudio. Entre todas las muestras analizadas por TD-GC/MS, se identificaron más de 600 compuestos. Sin embargo, una gran lista de ellos solo apareció en un número reducido de veces o en abundancias reducidas, muy por debajo del umbral de odorancia. También la fiabilidad de algunos compuestos identificados estaba por debajo del 98% de coincidencia con la biblioteca NIST. Una vez realizado el inventario de todos los compuestos encontrados en el tiempo, se clasificaron en función de su presencia en las muestras, así como de su predominio en clases representativas de COVs y de por su umbral de olor. Sólo los compuestos que se encontraron en más del 25% de las 108 muestras de salida se consideraron representativos en términos de emisiones, siguiendo los criterios descritos por Dorado et al. (2014) para emisiones de maduración de compost en una planta de tratamiento de desechos.

**Capítulo 6.** Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva

**Tabla 6.4.** COVs, detectados en los seis meses de secado para el alperujo y orujo tabulados junto con su frecuencia y umbral de olor.

| Familia                         | Nombre                                | Meses (1-6)<br>alperujo orujo | Umbral olor<br>ppmv | Referencia          |
|---------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| Aldehídos                       | 2-Furancarboxaldehído, 5-metil-       | 1, 3, 4                       | 3,0                 | Sung et al. 2013    |
|                                 | 3-Ciclopenteno-1-acetaldehído, 2-oxo- | 1, 3                          |                     |                     |
|                                 | 9-Octadecenal                         | 3, 4                          | >1,0                | Caprino et al. 2008 |
|                                 | Benzaldehído                          | 1-6                           | 0,35-3,5            | Buttery et al. 1988 |
|                                 | Furfural                              | 1-6                           | 3,0-23,0            | Buttery et al. 1988 |
|                                 | Hexanal                               | 1-6                           | 0,28                | Nagata, 2003        |
|                                 | Metilglyoxal                          | 3, 4                          |                     |                     |
|                                 | Nonanal                               | 1-6                           | 0,34                | Nagata, 2003        |
|                                 | Octanal                               | 1-6                           | 0,01                | Nagata, 2003        |
|                                 | Alcoholes                             | 1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil- | -                   |                     |
| 2-Metoxi-4-vinilfenol           |                                       | 2-3                           | 0,003               | Nagata, 2003        |
| 3-tert-Butil-4-hidroxianisole   |                                       | 2-6                           |                     |                     |
| Fenol                           |                                       | 1-6                           | 0,0056              | Nagata, 2003        |
| Fenol, 2-metoxi-4-(1-propenil)- |                                       | 2-5                           |                     |                     |
| Fenol, 2,6-dimetoxi-            |                                       | 1-2                           |                     |                     |
| Fenol, 4-etil-2-metoxi-         |                                       | 1-5                           |                     |                     |
| 1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-   |                                       | 2-5                           |                     |                     |
| 1-Hexadecanol, 2-metil-         |                                       | 1                             |                     |                     |
| 2-Furanmetanol                  |                                       | 1-6                           | 8,0                 | Montgomery, 1995    |
| Otros                           | 3-Nonen-1-ol, (E)-                    | -                             |                     |                     |
|                                 | 5-tert-Butilpirogallol                | 2-3                           |                     |                     |

**Capítulo 6.** Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva

**Tabla 6.4.** COVs, detectados en los seis meses de secado para el alperujo y orujo tabulados junto con su frecuencia y umbral de olor.

| Familia       | Nombre                                   | Meses (1-6) |       | Umbral olor<br>ppm <sub>v</sub> | Referencia  |
|---------------|--|-------------|-------|---------------------------------|---|
|               |  | alperujo    | orujo |                                 |   |
| A. alifáticos | 1-Deceno                                 | 3-6         | 5-6   |                                 |   |
|               | 2-Octeno                                 | -           | 4-5   | 99,808                          | <a href="http://www.odourthreshold.com">http://www.odourthreshold.com</a> |
|               | 8-Heptadeceno                            | 5           | 3-6   |                                 |   |
|               | Heptano                                  | -           | 1-6   |                                 |   |
|               | Hexano                                   | 1-6         | 1-6   | 1,5                             | Nagata, 2003  |
|               | Nonano                                   | 1-6         | 1-6   | 2,2                             | Nagata, 2003  |
|               | Octano                                   | 1-6         | 1-6   | 1,7                             | Nagata, 2003  |
|               | 1,4-Pentadieno                           | 2-3         | 1-2   |                                 |   |
|               | Tetradecano, 2,6,10-trimetil-            | 3-6         | 1-6   |                                 |   |
|               | 1,2-Ciclopentanedione, 3-metil-          | 5-3         | 2     |                                 |   |
| Cetonas       | 2-Ciclopenteno-1-one, 2-hidroxi-3-metil- | 1-6         | 4-5   |                                 |   |
|               | 2-Ciclopenten-1-one, 2-metil-            | 3-6         | 1-6   |                                 |   |
|               | 2-Propanone, 1-(acetiloxi)-              | 4-5         | 1-6   |                                 |   |
|               | 2-Propanone, 1-hidroxi-                  | 2-6         | 5     |                                 |   |
| Éteres        | Octano, 1-metoxi-                        | 1-2         | 6     |                                 |   |

**Capítulo 6.** Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva

**Tabla 6.4.** COVs, detectados en los seis meses de secado para el alperujo y orujo tabulados junto con su frecuencia y umbral de olor.

| Familia          | Nombre                              | Meses (1-6) |       | Umbral olor<br>ppm <sub>v</sub> | Referencia   |
|------------------|-------------------------------------|-------------|-------|---------------------------------|--------------|
|                  |                                     | alperujo    | orujo |                                 |              |
| Amidas           | Propanoamida, 2-hidroxi-            | 2-6         | 1-6   |                                 |              |
| Aminas           | Piridina, 3-etil-                   | 2-3         | 2-3   |                                 |              |
| H. aromáticos    | Benceno, 1-azido-3-metil-           | 2-3         | 2     |                                 |              |
|                  | Benceno, 1,3-dimetil-               | 2-5         | 2     |                                 |              |
| Esteres          | Tolueno                             | 1-6         | 1-6   | 0,33                            | Nagata, 2003 |
|                  | 10-acido octadecenoico, metil ester | 2-3         | -     |                                 |              |
|                  | Ácido hexanoico, 2-feniletil ester  | 2-6         | -     |                                 |              |
| Ac. carboxílicos | Ácido acético                       | 1-6         | 1-6   | 0,0060                          | Nagata, 2003 |
|                  | Ácido propanoico                    | 4-5         | -     | 0,0057                          | Nagata, 2003 |
|                  | 9-Ácido hexadecenoico               | 1-6         | -     |                                 |              |

## *Capítulo 6. Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva*

Estas clasificaciones nos permiten mostrar que existen un número importante de compuestos que se repiten en el tiempo para las muestras de orujo y alperujo. Los valores de abundancia que se muestran como 1-6, nos indican que esos compuestos aparecieron durante los seis meses de experimentación, mientras que los que aparecen como un sólo número, por ejemplo 1, son aquellos que sólo aparecieron en el primer mes (junio). Los compuestos que aparecen más concentrados en todos los meses (1-6), tanto en orujo como alperujo, corresponden principalmente a las familias de los aldehídos, alcoholes e hidrocarburos, esto quiere decir, que estas moléculas son las que se mantuvieron presente en todo el proceso de secado. Sin embargo, Fagnäs et al. (2010), demostró que este tipo de moléculas, aparecen mayormente cuando se sobrepasan las temperaturas de los 150 °C, dado que comienza el proceso de destrucción térmica de la hemicelulosa de madera. Por otra parte, Dalai et al., (2006) demuestra para el secado de alfalfa que cuando se aumenta la temperatura en sistema de secado rotatorio desde los 60 °C a 250 °C en un tiempo de 45 min, aumentan la presencia de COVs, especialmente los hidrocarbonados, alcoholes, aldehídos y cetonas. Estas dos últimas evidencias, nos indican que cuando se aumenta la temperatura en un sistema de secado se producen emisiones, donde muchas de ellas son odorantes (Fagnäs et al. 2010), generando como consecuencia un impacto ambiental importante.

Es importante, además, destacar el estudio realizado por Jauhiainen et al. (2005), en el que se determinó las emisiones que se producen en la combustión de desechos sólidos del aceite de oliva, logrando detectar, niveles importantes hidrocarburos, tales como ethane, propane, hexane, toluene, bencene entre otros, además de derivados piridinicos e hidrocarburos aromáticos policíclicos. Demostrándonos que este tipo de moléculas, están presentes en las emisiones de estos desechos tal como se reportan en la Tabla 6.4.

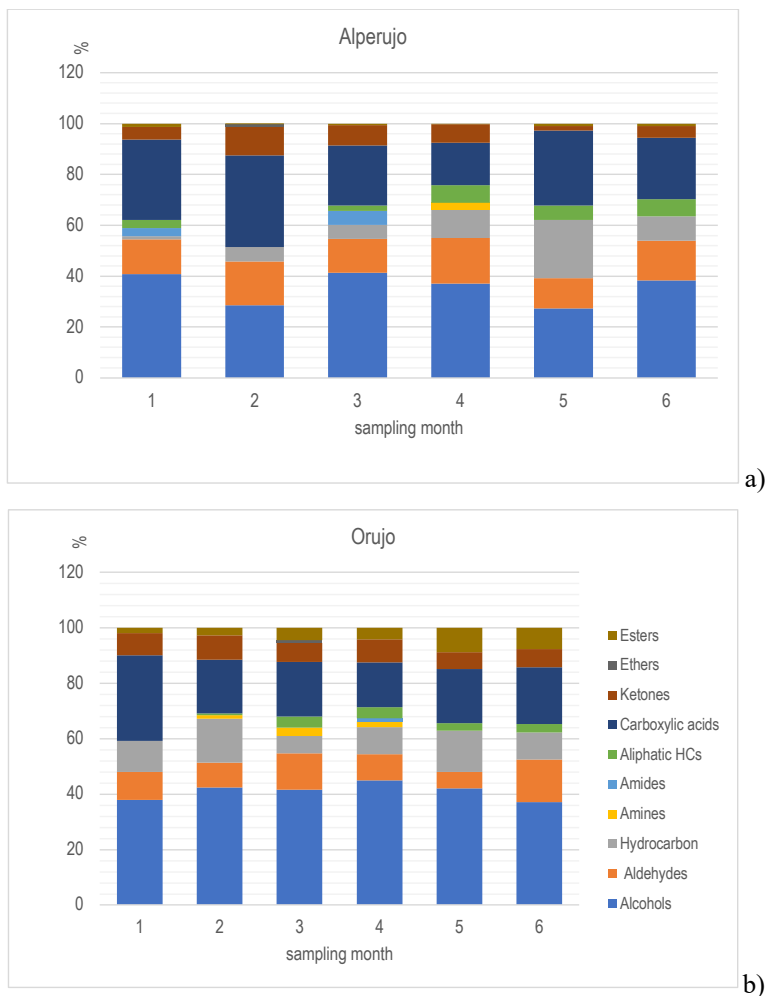
Ahora bien, si analizamos en detalle las moléculas de COVs detectados en la Tabla 6.4 y buscamos la razón por la cual el proceso de secado del alperujo y orujo genera olores desagradables, podemos encontrar que existen estudios al respecto y que se pueden asociar directamente a nuestros resultados. Primero, Hernández et al. (2014) y Rodríguez et al. (2007) muestran que en los desechos sólidos del aceite de oliva existen aún presente una cantidad de aceites importantes (4,0% y 5,7%). Segundo, dichos aceites se relacionan directamente con la investigación realizada por Morales et al. (2005), el cual estudió los COVs en aceites de oliva agrios, demostrando que existen liberación de hexanal, ocatane, acetic acids, entre otros compuestos odorantes. Además, los relaciona como responsables de los olores desagradables

*Capítulo 6. Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva*

cuando superan los valores de umbral de olor; hexanal, 0.08 mg kg<sup>-1</sup>, manzana verde, hierba; octane, 0,94 mg kg<sup>-1</sup>, dulce, alkane; ácido acético, 0.50 mg kg<sup>-1</sup>, agridulce, etc. Otro estudio es el que realizó Hernández et al. (2018), en el que demuestra que los desechos de alperujo y orujo generan COVs especialmente familias de aldehídos y ácidos carboxílicos, cuando son almacenados en espacios abiertos y no controlados, lo cual complementa lo anteriormente dicho.

La Figura 6.2, muestra los porcentajes de las familias de COVs detectados en la Tabla 6.4 a través del tiempo y durante los seis meses que se desarrolló el estudio. Aquí se puede ver que los compuestos identificados, están más agrupados en ciertas familias, pero que no se observa una tendencia hacia qué tipo de familia aumenta o disminuye más en el tiempo. En el caso de los alcoholes, ácidos carbólicos y aldehídos fueron los que presentaron el mayor porcentaje de compuestos, obteniéndose como promedio para el alperujo de un 36%, 27% y 15% y para el orujo 41%, 21% y 10%, mientras que el resto tuvo una distribución menor en porcentaje. Es importante observar que existen familias que, si aumentaron porcentualmente en el tiempo, siendo el caso de los hidrocarburos e hidrocarburos aromáticos en el alperujo, mientras que en el orujo aumentaron los aldehídos, hidrocarburos aromáticos, amins y alcoholes. En un estudio previo realizado por Hernández et al. (2018), se determinó que hay una evolución de este tipo de familias (aldehídos, ácidos carboxílicos, hidrocarburos, entre otros), en los residuos de orujo y alperujo cuando están a temperatura ambiente, mientras que en este estudio las mismas familias de compuestos predominaron en el tiempo cuando las muestras de orujo y alperujo fueron secadas a 450 °C, lo que nos indica que la temperatura es un factor clave en la emisión de estas moléculas al ambiente a través de la chimenea de tromel de secado.

**Capítulo 6.** Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva



**Figura 6.2.** Distribución de porcentaje de COVs, por familia en alperujo (a) y orujo (b) en el período de los seis meses de experimentación.

Ahora bien, si analizamos los resultados por meses y los comparamos con la humedad de las muestras registradas en la Tabla 6.2 y las precipitaciones caídas registradas en la Tabla 6.1, es posible observar que no hay cambios significativos en la abundancia de familias de los COVs para el proceso de secado de los residuos. El secado endotérmico de los residuos tiene la finalidad de estabilizar el residuo, reducir su peso y el volumen, producto especialmente de la pérdida de agua por evaporación, producto de la acción del calor. Castells, (2005), ha

*Capítulo 6. Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva*

demostrado que la evaporación del agua en un proceso de secado, lleva consigo un conjunto de COVs, que son liberados al ambiente, en el que muchos de ellos son odorantes.

Dexter et al. (1998), describe que los COVs tienen una amplia gama de temperaturas de evaporación, la mayoría se evaporan a temperaturas más bajas que el agua y sus entalpías de vaporización son del orden de magnitud de la del agua. Por lo tanto, cuando el agua y los COVs son liberados del residuo en forma de vapor y están contenidos dentro de la masa de aire que circula a través del tromel de secado, se extraen del sistema por medio de agotar porciones variables de la masa de aire cargada de vapor a través de la descarga y la sustitución de este aire de escape con cantidades equivalentes de aire fresco que contienen menos humedad.

La Tabla 6.5 y 6.6. muestra las temperaturas normales de ebullición de cada uno de los componentes odorantes importantes. Es notorio que dichos valores son todos menores que la temperatura de trabajo. Si es que la inversión de energía no es un problema, la variación en la humedad del material no debería generar cambios en las concentraciones de los gases de escape. Además, a presión atmosférica y considerando una aproximación al gas perfecto, la medida ppm<sub>v</sub> puede ser tratada directamente como una fracción molar sobre un exponente del sexto orden, i.e.,  $\text{ppm}_v \approx x_i \cdot 10^6$ . Siguiendo esta idea, la suma de todas las concentraciones constituye una mezcla muy diluida que puede ser tratada como una mezcla ideal, donde el agua solo constituye un componente más de la mezcla.

Además, la Tabla 6.5 y 6.6. muestra la cuantificación de los COVs que presentaron cambios a través del tiempo y que se pudieron cuantificar por la existencia de estándares en el mercado. Los resultados obtenidos en concentración se compararon con las concentraciones de umbrales de olor reportados por otros autores (Buttery et al. 1988; Fazzalari 1978; Nagata 2003; Montgomery 1995), como se indican en la tabla (Tabla 6.4).



**Capítulo 6.** Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva

**Tabla 6.5.** Temperatura de ebullición normal y concentración de COVs en ppmv correspondiente a los gases de escape durante el secado de alperujo.

| Familia          | Nombre         | T°<br>ebullición<br>°C | Jul     | Agos    | Sep     | Oct     | Nov     | Dic     | min | max | promedio |
|------------------|----------------|------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----|-----|----------|
|                  |                |                        | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       |     |     |          |
| Alcoholes        | 2-Furanmetanol | 170,10*                | 3,1±0,1 | 3,9±0,2 | 4,2±0,2 | 4,2±0,1 | 4,9±0,0 | 5,7±0,2 | 3,1 | 5,7 | 4,3±0,9  |
|                  | Fenol          | 181,93*                | 0,1±0,1 | 0,1±0,1 | 0,8±0,2 | 0,7±0,1 | 1,2±0,1 | 1,8±0,2 | 0,1 | 1,8 | 0,8±0,7  |
| Aldehídos        | Benzaldehido   | 178,66*                | 3,1±0,2 | 3,2±0,1 | 3,8±0,1 | 4,3±0,1 | 4,9±0,0 | 4,9±0,1 | 3,1 | 4,9 | 4,0±0,8  |
|                  | Furfural       | 161,55**               | 3,9±0,1 | 4,3±0,1 | 5,8±0,1 | 5,5±0,2 | 6,9±0,1 | 8,6±0,0 | 3,9 | 8,6 | 5,8±1,7  |
|                  | Hexanal        | 128,14*                | 1,7±0,0 | 1,1±0,1 | 1,3±0,1 | 2,1±0,2 | 2,2±0,1 | 2,3±0,0 | 1,1 | 2,3 | 1,8±0,5  |
|                  | Nonanal        | 194,93*                | 0,2±0,0 | 0,5±0,0 | 0,9±0,1 | 0,9±0,1 | 1,1±0,0 | 1,5±0,0 | 0,2 | 1,5 | 0,9±0,5  |
|                  | Octanal        | 174,20*                | 0,2±0,1 | 0,2±0,0 | 0,8±0,1 | 1,2±0,2 | 1,8±0,2 | 2,1±0,1 | 0,2 | 2,1 | 1,1±0,8  |
| H. aromáticos    | Tolueno        | 110,68*                | 0,8±0,1 | 0,8±0,2 | 1,2±0,2 | 1,3±0,1 | 1,7±0,2 | 2,1±0,1 | 0,8 | 2,1 | 1,3±0,5  |
| Ac. carboxílicos | Ácido acético  | 118,01*                | 2,4±0,1 | 3,2±0,1 | 3,8±0,1 | 4,1±0,0 | 4,5±0,1 | 5,2±0,1 | 2,4 | 5,2 | 3,9±1,0  |
| H. alifáticos    | Hexano         | 68,73*                 | 2,1±0,1 | 2,0±0,1 | 2,1±0,2 | 1,9±0,1 | 1,2±0,0 | 1,0±0,2 | 1,0 | 2,1 | 1,7±0,5  |
|                  | Nonano         | 150,66*                | 2,4±0,1 | 3,1±0,1 | 3,4±0,1 | 3,8±0,0 | 4,2±0,1 | 4,1±0,1 | 2,4 | 4,2 | 3,5±0,7  |
|                  | Octano         | 125,69*                | 1,2±0,1 | 2,1±0,1 | 2,2±0,3 | 1,9±0,1 | 0,5±0,2 | 0,2±0,0 | 0,2 | 2,2 | 1,4±0,9  |

\* DIPPR; \*\* NIST.

**Capítulo 6.** Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva

**Tabla 6.6.** Temperatura de ebullición normal y concentración de COVs en ppmv correspondiente a los gases de escape durante el secado de alperujo.

| Familia          | Nombre         | T° ebullición<br>°C | Jul     | Agos    | Sep     | Oct     | Nov     | Dic     | min | max | Promedio |
|------------------|----------------|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----|-----|----------|
|                  |                |                     | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       |     |     |          |
| Alcoholes        | 2-Furanmetanol | 170,10*             | 3,1±0,1 | 3,9±0,2 | 4,2±0,2 | 4,2±0,1 | 4,9±0,0 | 5,7±0,2 | 3,1 | 5,7 | 4,3±0,9  |
|                  | Fenol          | 181,93*             | 0,1±0,1 | 0,1±0,1 | 0,8±0,2 | 0,7±0,1 | 1,2±0,1 | 1,8±0,2 | 0,1 | 1,8 | 0,8±0,7  |
| Aldehídos        | Benzaldehído   | 178,66*             | 3,1±0,2 | 3,2±0,1 | 3,8±0,1 | 4,3±0,1 | 4,9±0,0 | 4,9±0,1 | 3,1 | 4,9 | 4,0±0,8  |
|                  | Furfural       | 161,55**            | 3,9±0,1 | 4,3±0,1 | 5,8±0,1 | 5,5±0,2 | 6,9±0,1 | 8,6±0,0 | 3,9 | 8,6 | 5,8±1,7  |
|                  | Hexanal        | 128,14*             | 1,7±0,0 | 1,1±0,1 | 1,3±0,1 | 2,1±0,2 | 2,2±0,1 | 2,3±0,0 | 1,1 | 2,3 | 1,8±0,5  |
|                  | Nonanal        | 194,93*             | 0,2±0,0 | 0,5±0,0 | 0,9±0,1 | 0,9±0,1 | 1,1±0,0 | 1,5±0,0 | 0,2 | 1,5 | 0,9±0,5  |
|                  | Octanal        | 174,20*             | 0,2±0,1 | 0,2±0,0 | 0,8±0,1 | 1,2±0,2 | 1,8±0,2 | 2,1±0,1 | 0,2 | 2,1 | 1,1±0,8  |
| H. aromáticos    | Tolueno        | 110,68*             | 0,8±0,1 | 0,8±0,2 | 1,2±0,2 | 1,3±0,1 | 1,7±0,2 | 2,1±0,1 | 0,8 | 2,1 | 1,3±0,5  |
| Ac. carboxílicos | Ácido acético  | 118,01*             | 2,4±0,1 | 3,2±0,1 | 3,8±0,1 | 4,1±0,0 | 4,5±0,1 | 5,2±0,1 | 2,4 | 5,2 | 3,9±1,0  |
| H. alifáticos    | Hexano         | 68,73*              | 2,1±0,1 | 2,0±0,1 | 2,1±0,2 | 1,9±0,1 | 1,2±0,0 | 1,0±0,2 | 1,0 | 2,1 | 1,7±0,5  |
|                  | Nonano         | 150,66*             | 2,4±0,1 | 3,1±0,1 | 3,4±0,1 | 3,8±0,0 | 4,2±0,1 | 4,1±0,1 | 2,4 | 4,2 | 3,5±0,7  |
|                  | Octano         | 125,69*             | 1,2±0,1 | 2,1±0,1 | 2,2±0,3 | 1,9±0,1 | 0,5±0,2 | 0,2±0,0 | 0,2 | 2,2 | 1,4±0,9  |

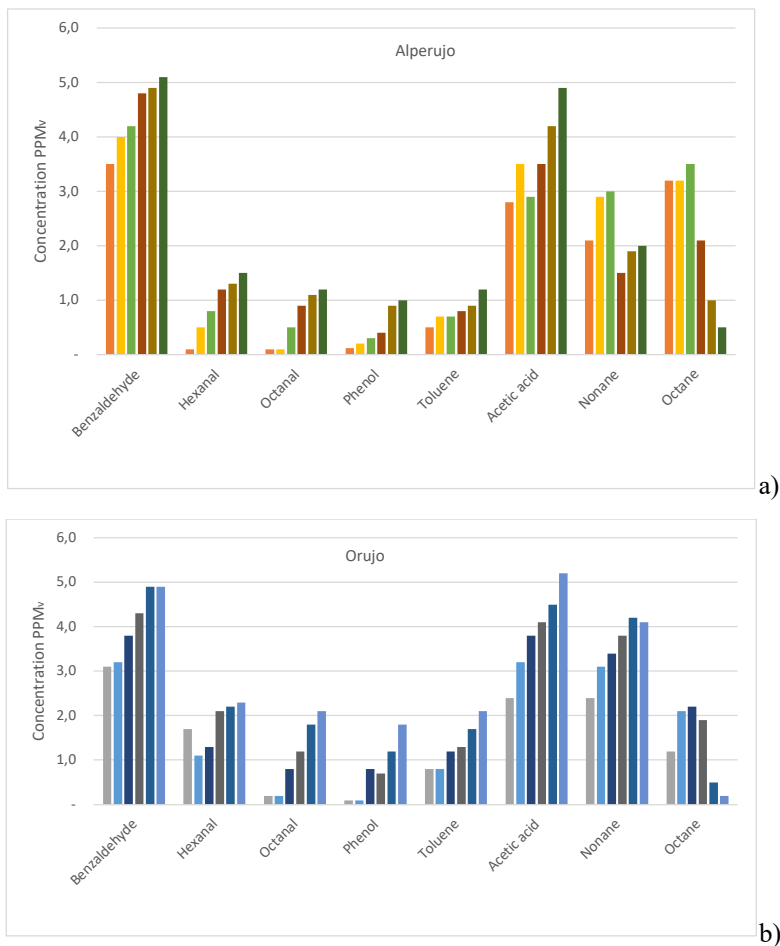
\* DIPPR; \*\* NIST

## *Capítulo 6. Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva*

Los valores de concentraciones informados para estos compuestos no solo superan considerablemente los resultados reportados por otros autores en cuanto a los umbrales de olor (Buttery et al. 1988; Fazzalari 1978; Nagata 2003; Montgomery 1995), sino que también se reportan como aquellas que presentan olores desagradables cuando son emitidas al ambiente (Morales et al. 2005). Ahora bien, si los resultados se analizan en detalle y se comparan con los valores de umbrales de olor, que reportan distintos autores que se indican en la Tabla 6.3, podemos decir que, para el alperujo y orujo, el benzaldehído en promedio reporta un 25,71% y un 14,28% de concentración adicional que los 3,5 ppm<sub>v</sub> reportados por Buttery et al. (1988). En promedio, el ácido acético en el alperujo registra un 260% y en el orujo un 290%, más que los 1,0 ppm<sub>v</sub>, reportados por Fazzalari (1978). Hexanal, nonanal, octanal, fenol, hexano y tolueno superan en un 221,43%, 252,94%, 6.900%, 9.900%, 40%, 142,42% en alperujo y en un 542,86%, 164,71%, 10.900%, 15.900%, 13,33%, 293,94%, para el orujo, para las concentraciones de 0,28 - 0,34 - 0,01 - 0,005 - 1,5 y 0,33 reportadas por Nagata (2003) en ppm<sub>v</sub>. Por otra parte, también se registran valores en promedio más bajos que las concentraciones reportadas, es el caso del 2-furanmetanol, que registra en el alperujo un -52,50% y un -46,25% de concentración más baja que la reportada por Montgomery (1995) de 8 ppm<sub>v</sub>.

La Figura 6.3, muestra gráficamente la tendencia al aumento o disminución que alcanzaron las concentraciones en ppm<sub>v</sub> de las moléculas cuantificadas en el tiempo en la Tabla 3. Esta tendencia al aumento o disminución, puede estar asociada directamente a los cambios fisicoquímicos y biológicos ocurrido en las muestras en el tiempo dada su composición orgánica y condiciones ambientales como temperatura y humedad, registradas en la Tabla 1. Hernández et al. (2018), describe que el alperujo y orujo cuando es almacenado en condiciones ambientales no controladas en el tiempo, genera COVs, que inclusive aumentan su concentración en el tiempo producto de las transformaciones químicas y biológicas que ocurre en estos residuos.

**Capítulo 6.** Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva



**Figura 6.3.** Resultados de COVs, cuantificados y que representan el mayor cambio en el tiempo para las muestras de alperujo (a) y orujo (b).

Los aldehídos, en particular el hexanal y octanal, aumentaron su concentración en el tiempo para ambos casos: orujo y alperujo, están influenciado directamente por los procesos oxidativos producto de las reacciones de descomposición de los hidroperóxidos formados por la autooxidación lenta del ácido oleico, como también la autooxidación de la lipoxigenasa, a través de la formación de 13-LOOH. (Vichi et al. 2003a; Kalua et al. 2007).

Un caso importante de analizar fue el octano, este hidrocarburo tiende a disminuir su concentración en el tiempo para el orujo y el alperujo. Kalua et al. (2003) describe que este compuesto es reconocido como un marcador de la oxidación en aceites. Puesto que aparece

**Capítulo 6.** *Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva*

en altas concentraciones al inicio del proceso. Además, Vichi et al. (2003a) indica que el octano se forma a partir de 10-OOH (Vichi et al. 2003a). Implicando que probablemente su degradación puede ser producto del deterioro oxidativo del ácido oleico en el tiempo, tal como lo describe Morales et al. (1997). En un experimento de 33 horas donde se observó que los principales productos de descomposición volátiles encontrados en aceites de oliva oxidados se produjeron a partir de monohidroperóxidos de los ácidos grasos insaturados oleico, linoleico y linolénico que disminuyeron su concentración en el tiempo, es decir, en un 98,20% a las 0 h, 80,8% a las 21 h y luego en 49,20% a las 33 h.

La Tabla 6.7, describe los valores de impacto de olor encontrados, que se obtuvieron dividiendo el promedio entre las concentraciones en ppm<sub>v</sub> mínimos y máximos encontrados para alperujo y orujo en el tiempo (Tabla 6.5 y 6.6), con los valores de umbral de olor descritos por la literatura como se especifican en la Tabla 6.3.

**Tabla 6.7.** valores de impacto de olor, para las muestras de orujo y alperujo en el tiempo.

| COVs          |                | Valor impacto de olor |        |
|---------------|----------------|-----------------------|--------|
| Familia       | Compuestos     | alperujo              | orujo  |
| Alcoholes     | 2-Furanmetanol | 048                   | 0,54   |
| Aldehídos     | Benzaldehído   | 1,26                  | 1,14   |
|               | Furfural       | 0,36                  | 0,25   |
|               | Hexanal        | 3,21                  | 6,43   |
|               | Nonanal        | 3,53                  | 2,65   |
|               | Octanal        | 70,00                 | 110,00 |
| H. aromáticos | Fenol          | 89,29                 | 142,86 |
|               | Tolueno        | 2,42                  | 3,94   |
|               | Ácido acético  | 3,60                  | 3,90   |
| H. alifáticos | Hexano         | 1,40                  | 1,13   |
|               | Nonane         | 1,00                  | 1,59   |
|               | Octano         | 1,35                  | 0,82   |

Los resultados descritos en la Tabla 6.7, muestran que los aldehídos e hidrocarburos aromáticos son los que presentan los valores más altos de impacto de olor, implicando que estas familias de compuestos son los precursores de los olores en el tromel de secado para el

*Capítulo 6. Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva*

alperujo y orujo almacenado en el tiempo. Un estudio realizado por Morales et al, (2005), muestra que las altas concentraciones de aldehídos en aceites de oliva (rancio, vinagre), se producen principalmente por la oxidación de los ácidos grasos insaturados, mientras que la presencia de ácidos que aparecen en la parte final del proceso oxidativo, es producto de la oxidación de los aldehídos formados previamente.

### **6.5. Conclusiones**

Este trabajo muestra las emisiones de los COVs para muestras de orujo y alperujo cuando son almacenadas en el tiempo y secadas en un tromel de secado. Los resultados nos revelan que a través del tiempo se generan diferentes concentraciones de compuestos odorantes, los cuales son emitidos directamente al ambiente a través de una chimenea. Estos compuestos corresponden principalmente a alcoholes, aldehídos, hidrocarburos aromáticos, alifáticos y ácidos carboxílicos, los que se encontraron en concentraciones más altas que los umbrales de olor, reportados por la literatura. En función de estos resultados es posible analizar además que a partir del tercer mes en adelante se intensifica las concentraciones de los COVs catalogados como odorante. Llevándonos a la conclusión que cuando estos residuos de alperujo y orujo se almacenan en el tiempo y son sometidos a los diferentes cambios ambientales, existen tiempos prioritarios para ser secados sin generar mayores consecuencias de compuestos odorantes tanto en la fase de secado como en la fase de almacenamiento de los mismos, implicando que mientras más cortos son los plazos menos consecuencias ambientales se generan.

**Capítulo 6.** *Evaluación de los cambios de concentración de los compuestos odorantes en la fase de secado termomecánico de desechos de la extracción de aceite de oliva*

*Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.*

## **CAPÍTULO 7**

### **EVALUACIÓN SOSTENIBLE DE LA FABRICACIÓN DE PELLETS QUE COMBINAN RESIDUOS DE LAS INDUSTRIAS DE ACEITE DE OLIVA Y FORESTAL.**



**Capítulo 7.** *Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.*

**Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

**7.0. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan desechos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

**Artículo en evaluación en:**

**Industrial Crops and Product**

Ms. Ref. No.: INDCRO-D-18-04343

**Colaboradores**

- Ing. Ricardo Rebolledo, Facultad de Ingeniería, Universidad de Talca
- Dr. Harald Fernández Puratich, Facultad de Ingeniería, Universidad de Talca
- Dr. Claudio Tenreiro Leiva, Facultad de Ingeniería, Universidad de Talca
- Dr. David Gabriel Buguña, Departamento de Ingeniería Química, Biológica y Ambiental, Universidad Autónoma de Barcelona, España.

**Agradecimientos**

Este trabajo fue financiado por el proyecto PIEI QUIM-BIO (código 3000018), Universidad de Talca. Gracias a Agrícola y Forestal Don Rafael y Almazaras del Pacífico, Industria maderera Tres volcanes, por proporcionarnos los residuos finales de sus procesos y los datos industriales.

## **Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

### **7.0 Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

#### **7.1. Resumen**

*Dar un uso a desechos agroindustriales que actualmente no lo tienen, ayuda a que procesos productivos tengan un desarrollo más sustentable. Por esto, se estudiaron las características fisicoquímicas de los residuos de alperujo y orujo demostrándose que pueden ser utilizados para la fabricación de pellets. Para ello, se fabricaron en laboratorio 12 tipos de pellets basados en diferentes combinaciones de los materiales alperujo, orujo, *Pinus radiata* y *Populus spp.*, de los cuales se analizaron sus propiedades energéticas y físicas utilizando diferentes normas ISO, resultando ocho muestras aptas y que cumplen perfectamente la normativa, a excepción de cuatro muestras.*

*También se realizó un análisis comparativo de costos, para evaluar la rentabilidad de los pellets producidos y los pellets tradicionales a partir de *Pinus radiata*, concluyendo que la rentabilidad aumenta un 11% al producir pellets con mezcla de *Pinus radiata*, producto principalmente de la disminución de los costos en adquisición, aserrío y transporte, además de una disminución en emisiones de un 5% (78.780 ton CO<sub>2</sub> año<sup>-1</sup>). De todas las combinaciones la que resulta más rentable es la combinación alperujo/*Pinus radiata* 90/10 p/p, ya sea por costos, como por disminución de las toneladas de CO<sub>2</sub> al año. Así, la fabricación de estos pellets demuestra que son perfectamente aptas para su uso como biocombustible sólido.*

## **7.2.- Introducción**

Los países industrializados que poseen economías a gran escala necesitan abundantes cantidades de energía solo para mantener su funcionamiento y nivel de vida. Por otro lado, los países en vías de desarrollo requieren incrementar sus consumos energéticos para sostener su crecimiento (IEA, 2008). En Chile, el Comité de Seguridad Energética afirma que es necesario mantener un abastecimiento seguro y confiable de energía, siendo este prioritario para el desarrollo económico y social (CNE, 2010b). Sin embargo, la falta de fuentes energéticas convencionales, tales como el petróleo, carbón y gas natural, apunta que este crecimiento debe ser compensado involucrando otras fuentes energéticas como las centrales termoeléctricas e hidroeléctricas, la biomasa, las centrales solares, eólicas y mareomotrices, entre otras (Morata 2011).

En base a esta demanda, se puede observar que una de las alternativas importantes para este desarrollo es la biomasa, donde la biomasa forestal posee un potencial de generación de energía (electricidad y calor), estimada en 101.036.323 MWh con un 30% de humedad (Altamirano et al. 2015). Por otra parte, otra biomasa que representa un aporte importante es la agrícola y agroindustrial, dado que está disponible en una alta cantidad y representa un potencial energético importante. Bajo esta premisa en Estados Unidos se producen unos 100 millones de toneladas por año (MMTon año<sup>-1</sup>) proveniente de rastrojo de maíz, paja de trigo, residuos forestales, entre otras (Oliver and Khanna, 2017).

Especial atención son los desechos provenientes del aceite de oliva, dado que su producción se ha incrementado exponencialmente, tanto que en la temporada 2015 - 2016, se produjeron unos 3,2 MMTon año<sup>-1</sup> a nivel mundial y unas 17 Mton año<sup>-1</sup> en Chile (Chileoliva 2017), mientras que en Andalucía (España) se produjeron entre 1 y 2,5 Mton año<sup>-1</sup> y en Turquía unas 200-250 Mton año<sup>-1</sup> (Guneser et al. 2017). Estos desechos de biomasa, corresponden al alperujo y orujo y son apróximadamente el 80% de la producción, que obtiene de acuerdo a su proceso de dos o tres fases (Albuquerque et al. 2004; Hernández et al. 2014).

Estudios realizados por Caputo et al. (2003) y Christoforou and Fokaidis (2016), describen que los desechos sólidos del aceite de oliva son importantes fuentes de energía, especialmente en procesos de cogeneración dado que su PC está entre los 15,6 a 19,8 MJ kg<sup>-1</sup>. Sin embargo, según lo descrito por De la Casa and Castro (2014), uno de los inconvenientes

## *Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.*

de utilizar estos desechos de forma directa como biomasa, es la gran cantidad de ceniza que produce cuando es quemada (4% y 8%), implicando que se transforman en otro problema, pues este residuo secundario aún no tiene usos definidos (De la casa et al. 2014).

Una de las soluciones que se ve como una alternativa efectiva de destino final de estos residuos es su transformación en pellets. Christoforou et al. (2016), demuestra que existe una viabilidad técnica y económica de producir pellets a partir de los desechos sólidos del aceite de oliva, donde sus costos de entrada del mercado estarían bajo los US\$ 184 ton<sup>-1</sup>, habiendo podido contribuir en los hogares, los sectores industriales y agrícolas, pero mezclado con otras biomásas, ya que por sí sola y por sus propiedades físicoquímicas, no cumple con la normativa ISO 17225-2 para estos biocombustibles propuesta por la Unión Europea, especialmente los valores de durabilidad mecánica (Barbanera et al. 2016).

El pellet de madera es un combustible fabricado casi en su totalidad para calefacción, donde sus principales competidores son la leña, parafina, electricidad, gas licuado y gas natural, siendo la leña el único producto que lo supera en el ámbito económico, pero no en sus ventajas medioambientales, facilidad de transporte, uso y almacenamiento, de acuerdo a este escenario es que el mercado del pellets en Chile, que es el país en donde se centra este estudio, que ha ido aumentando, desde el año 2000 hasta el año 2013, pasando desde las 1.7 Mton año<sup>-1</sup> hasta 24.5 Mton año<sup>-1</sup> producidas. Pero la creciente demanda de pellets como combustible y su escasa oferta en la Región, debido entre otros factores a la poca disponibilidad de materia prima (aserrín de *Pinus radiata*), hacen necesario la búsqueda de nuevas fuentes biomásicas que complementen a esta materia prima principal.

De esta manera la presente investigación tiene por objetivo estudiar la fabricación de pellets a partir de biomasa olivícola, mezclado con biomasa forestal, específicamente aserrín de *Pinus radiata* y *Populus spp*, donde éstos últimos, son los principales materiales utilizados para la fabricación de pellets en Chile. También se pretende determinar la caracterización físico-mecánica y energética de estos pellets con su respectivo costo productivo, incluyendo costos logísticos y de transporte, en comparación con los pellets tradicionales que son 100% de *Pinus radiata*, determinando de esta manera la factibilidad real de la introducción de este producto al mercado chileno. Por lo que, teniendo en cuenta lo señalado por Sultana et al. (2010) que el costo de producir pellets a partir de biomasa depende en gran medida del tamaño

## **Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

de la planta, se ha optado por, de acuerdo a la realidad del país, tomar como referencia para el estudio las plantas de pellets promedio que tienen una producción de 3.000 ton año<sup>-1</sup> y analizando las combinaciones de menor costo calculando el ahorro de costos de producción y de emisiones según tipo de pellets con respecto a la producción tradicional de pellets que es 100% *Pinus radiata* para plantas de este tamaño.

### **7.3. Materiales y métodos**

#### **7.3.1. Descripción de origen de los materiales.**

Dos muestras distintas de residuo se trabajaron por triplicado. El orujo procedente de la Almazara el Pacífico ubicada en el sector de Alto Pangué, Talca, Chile. Y el alperujo procedente de la almazara Agrícola y Forestal Don Rafael, Molina, Chile. Cada almazara en sus procesos había tratado las variedades de fruta denominada Arbequina, Leccino y Picual. Las muestras se extrajeron directamente de las almazaras, vaciándose desde el único ducto de salida de los residuos que posee cada almazara hacia contenedores plásticos de 200 L. Cada muestra se identificó y estandarizó a una masa de 150 kg y se trasladaron y almacenaron en condiciones ambientales no controladas en la Universidad de Talca, Curicó, Chile (Latitud - 35.0059 y Longitud - 71.22.52) para ser estudiadas.

Utilizando datos estadísticos se realizó un estudio para cuantificar la cantidad en toneladas, de orujo y alperujo por empresa presente en la región del Maule, Chile (ver Figura 7.1), con el propósito de estimar posteriormente su viabilidad de ser usado como biomasa para pellets, respecto de las emisiones de CO<sub>2</sub> generados y los costos de producción de los mismos mezclados con biomasa forestal.

**Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**



|   | <b>Empresas</b>     | <b>ton año</b> |
|---|---------------------|----------------|
| 1 | Olivares de Quepu   | 60.000         |
| 2 | Olivares Don Rafael | 300            |
| 3 | Terramater          | 1.500          |
| 4 | Dayr Atiyah         | 250            |
| 5 | Siracusa S.A.       | 10.000         |
| 6 | Las Doscientas      | 5.000          |
| 7 | Almazaras Pacífico  | 12.480         |
| 8 | Viña San Rafael     | 230            |

**Figura 7.1.** Distribución de almazaras y cantidad de toneladas de orujo y alperujo producidas anualmente en la Región del Maule, Chile. En azul se muestra la ubicación de las almazaras y en rojo la ubicación de plantas productoras de pellet, región del Maule, Chile.

El *Pinus radiata* y *Populus spp* son especies forestales introducidas en Chile y son una fuente de biomasa importante para las empresas de pellets en la región, pero con costos muy altos para las mismas, ya que significa desplazarlos desde grandes distancias. Por medio de estas especies es que se produce el aserrín, el cual proviene de un proceso previo de aserrío y corresponde a un subproducto de los distintos formatos de maderas utilizadas principalmente en la construcción y en el transporte.

### 7.3.2 Descripción del material residual

Con el fin de determinar la calidad del material residual de las muestras de orujo y alperujo, un kg de cada residuo se extrajo por triplicado del interior de cada contenedor, usando una draga para sedimentos de 250 cm<sup>2</sup> (Van Veen, 12.110 model, Sidmar). En el caso del aserrín *Pinus radiata* y *Populus spp*, se extrajeron tres muestras de 50 kg en bolsas de polietileno de tres diferentes aserraderos de la región del Maule, Chile.

Cada muestra se analizó por triplicado y se informaron como un promedio de los resultados en la Tabla 7.1. Los métodos empleados en los análisis fueron estandarizados según

**Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

norma DIN (Deutsches Institut für Normung, 2017) y AOAC (Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL, 20th Edition; 2016), cuyos procedimientos son: Humedad, (oven method - AOAC 945.15), cenizas, (método muffla– AOAC 940.26) y poder calorífico (Norm DIN Serie 51.900).

**Todos los métodos utilizados fueron ya descritos en el capítulo 4 paso a paso, para explicar de forma más detallada el contenido de estas tesis.**

**Tabla 7.1.** Parámetros energéticos y contenido de humedad de las muestras.

|                    | Parámetro           | orujo | alperujo | <i>Pinus radiata</i> | <i>Populus spp</i> |
|--------------------|---------------------|-------|----------|----------------------|--------------------|
| Humedad            | %                   | 71,7  | 65,8     | 13,9                 | 12,8               |
| Poder calorífico * | MJ kg <sup>-1</sup> | 22,5  | 22,6     | 18,9                 | 19,3               |
| Cenizas*           | %                   | 3,4   | 1,9      | 2,7                  | 1,6                |

\*= base seca

De acuerdo a los valores de la Tabla 7.1, si estos residuos (alperujo y orujo) quisieran ser pelletizados para ser utilizados como biomasa, implicaría que estarían sobre los valores descritos por la normativa ISO 17225-2 para la categoría para ENplus A1, que se indican en la Tabla 6, como es el caso de cenizas con valores  $\leq 1,2\%$  norma ISO 18122 y para PC  $\geq 16,5$  Mj kg<sup>-1</sup> norma ISO 18125. En base a estos parámetros obtenidos como resultado en la Tabla 7.1 de las muestras de orujo y alperujo y de acuerdo a los valores descritos por la norma ISO 17225-1, podemos decir que es que es posible combinar residuos con *Pinus radiata* para mantener los parámetros dentro de la norma, tal como lo describe una investigación realizada por Fernández-Puratich et al. (2017), muestra que para la mejor combinación de *Pinus radiata* con *Zea mays* en una proporción 50/50, genera valores de 18,9 MJ kg<sup>-1</sup> PC y 1,3% para cenizas. Por otra parte, según lo descrito por Telmo and Lousada (2011), que determinaron el PC, para diferentes especies de maderas utilizadas para pellets, llegan a la conclusión que el máximo valor encontrado es 20,8 MJ kg<sup>-1</sup>, para la especie *Bowdichia nitida*.

La Tabla 7.1, muestra además los resultados de humedad para el orujo y alperujo (71,7% y 65,8%), por lo tanto, para estandarizar estos parámetros, fue necesario inicialmente



## **Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

reducir su humedad al 15%, utilizando para ello una estufa de secado (Memmert modelo W02WVU), dado que la humedad estándar para el proceso de fabricación de pellets de forma natural es de  $\leq 10\%$  en peso según ISO 18134.

### 7.3.3 Diseño del experimento

Un estudio de la FAO (2016), indica que la producción de pellet ha ido en aumento en los últimos años, concentrándose este mercado especialmente en Europa y América del Norte. Para el año 2014 se produjeron unos 28 MMton, mientras que para el 2016 aumentó a 29 MMton, siendo los principales productores EE.UU, Canadá, Alemania, Suecia y Letonia, que en conjunto representan al 49% de la producción mundial. Chile solo representa el 0,01% de este mercado (Prochile 2017). En Chile, el 98% del consumo de madera corresponde a *Pinus radiata*, de los cuales unos 16,4 MM m<sup>3</sup> están destinados a aserrío (Gysling and Soto, 2017).

En base a lo anteriormente descrito, es que en Chile la mayor producción de pellets es producto del aserrín de *Pinus radiata* y el aserrín de *Populus spp*, siendo estas las principales materias primas de este biocombustible. Bajo este sentido y como forma de dar un uso con valor agregado a los residuos (alperujo y orujo) caracterizados fisicoquímicamente en la Tabla 7.1 y que poseen propiedades energéticas, es que se preparan 12 combinaciones de los distintos materiales y porcentajes de participación en cada uno de ellos, como se detalla en la Tabla 7.2.

**Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

**Tabla 7.2.** Mezclas del diseño experimental utilizando alperujo, orujo, *Pinus radiata* y *Populus spp.*

| Nomenclatura | orujo | <i>Pinus radiata</i> | Nomenclatura | alperujo | <i>Pinus radiata</i> |
|--------------|-------|----------------------|--------------|----------|----------------------|
| OPR70/30     | 70%   | 30%                  | APR70/30     | 70%      | 30%                  |
| OPR80/20     | 80%   | 20%                  | APR80/20     | 80%      | 20%                  |
| OPR90/10     | 90%   | 10%                  | APR90/10     | 90%      | 10%                  |
|              | orujo | <i>Populus spp</i>   |              | alperujo | <i>Populus spp</i>   |
| OPS70/30     | 70%   | 30%                  | APA70/30     | 70%      | 30%                  |
| OPS80/20     | 80%   | 20%                  | APA80/20     | 80%      | 20%                  |
| OPS90/10     | 90%   | 10%                  | APA90/10     | 90%      | 10%                  |

#### 7.3.4 Descripción del proceso de fabricación de pellets

En las instalaciones del Laboratorio ambiental de biomasa y biocombustibles de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Talca, se tomó una muestra de 50 kg masados con una balanza (B-40), de cada producto (alperujo, orujo, *Pinus radiata* y *Populus spp*). En el caso del orujo y alperujo con una humedad de 15% como se describe en el punto 7.2.2 de este artículo, mientras que el *Populus spp* y *Pinus radiata*, con la misma humedad en que fueron extraídos de los aserraderos (13,9% y 12,8%).

Tras el secado o acondicionado de las biomásas, es necesario realizar un triturado de los residuos de orujo, alperujo, *Pinus radiata* y *Populus spp*, debido a la heterogeneidad que presenta el material. Para ello, se utilizan una trituradora de martillos (MM 200), que realiza la primera reducción granulométrica, obteniéndose una biomasa de tamaño máximo de 5,0 mm. Tras ello, se realiza un refinado en ambas especies con un tamizador (Ro-tap, modelo RX-812) del que se obtienen partículas de un tamaño máximo de 3,0 mm. Posteriormente se realizan las mezclas como se describe en la Tabla 7.2, en envases plásticos de una cantidad de 3,0 kg de cada una, utilizando una balanza digital (Weiheng modelo Y520).

En la fase de compactado, el material entra en la pelletizadora (Anyang Gemco Energy Machinery Co., Ltd. Modelo ZLSP120B). Por la parte superior, depositándose en la matriz y ejerciéndose sobre éste una presión, que oscila entre 1500 y 1600 Kg cm<sup>-2</sup>, produciendo su

## *Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.*

compresión, alcanzándose unas temperaturas en la matriz cercanas a 150 °C, que, junto con la humedad del material, producen la plastificación de la lignina, que pasa a realizar la función de aglomerante natural de las partículas. Una vez los pellets han pasado por la matriz son cortados o rotos en una longitud de 30 mm (Pellet@las, 2009).

Con el fin de determinar la calidad de los pellets para las diferentes combinaciones establecidas, se procedió a evaluar las muestras obtenidas según dos grandes grupos de análisis: análisis físico-mecánicos y análisis energéticos. Para el análisis de la calidad se sigue la metodología determinada por la norma ISO 17225-2: Especificaciones y clases de combustibles. Las características a analizar son las siguientes: dimensiones (ISO 17829) humedad (ISO 18134-1), densidad a granel (ISO 17828), contenido en finos (ISO 17827-2), cenizas (ISO 18122) y HHV (ISO 18125).

### 7.3.5 Determinación de costos de la producción de pellets

En términos generales la cadena de valor del pellet de madera se compone de tres etapas: abastecimiento de materia prima, producción y logística (Uasuf and Becker 2011). Por lo que una vez terminado el proceso de producción de pellets a nivel de laboratorio se seleccionan las combinaciones de los distintos materiales (Tabla 7.2) que cumplan con la normativa internacional (ISO), luego se identifican los costos por actividad de producción por tonelada más relevantes de estos pellets, tomando una empresa de pellets promedio tanto en producción como en sus costos en el mercado de Chile, por lo que los valores obtenidos resultarían ser extrapolables a otras plantas de producción de pellets del país.

De esta manera, en base a la producción anual de la planta promedio, que corresponde a una planta promedio de pellets en Chile con una producción de 3.000 ton año<sup>-1</sup>, se han determinado los costos totales de producción de acuerdo con cada combinación los que se compararon con los costos de producción actual del pellet tradicional de la planta promedio, seleccionando a aquellos que tengan un costo igual o menor a este con el fin de ver la conveniencia de una posible producción a nivel industrial.

Los costos calculados por tonelada de pellets producido se realizaron en base a la información existente en el mercado en el caso de las materias primas, transporte y, según

**Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

datos suministrados por las empresas colaboradoras en este estudio, en el caso de consumo de energía, costos de secado, mano de obra, administrativos del aserradero y de almacenamiento. De esta manera, según SAPAG (2007) se deben identificar dentro del proceso de fabricación los ítems que corresponden a costos fijos y costos variables (según el nivel de producción).

Los diferentes Ítems tomados en consideración en este documento para los diferentes costos involucrados en la producción de pellets de madera se resumen en la Tabla 7.3.

**Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

**Tabla 7.3.** Ítems por etapa involucrados en la producción de pellets de madera

| Etapas                      | Ítems                 | Descripción   |
|-----------------------------|-----------------------|---|
| Suministro de materia prima | Materia prima         | Corresponde al alperujo y orujo, además de la materia prima tradicional de <i>Pinus radiata</i> y <i>Populus spp.</i> Donde sus características físico-mecánicas y energéticas con que son recibidas en la planta en estudio de cada materia prima son especificadas en la Tabla 7.1. |
|                             | Transporte            | Se realiza a un máximo de 50 km a la planta lo que implica desde 2 a 5 viajes al día durante 4 meses.   |
|                             | Acopio y alimentación | Se necesita disponer de un lugar físico para los residuos de alperujo y orujo, aserrín de <i>Pinus radiata</i> y <i>Populus spp.</i> Además de su traslado dentro de la planta para alimentar al equipo de producción de pellets.   |
| Producción de pellets       | Secado                | El costo energético del secado variará según materia prima y cantidad a secar. Además, se trata de un equipo diferente (tambor rotatorio de secado) al siguiente proceso que es el Pelletizado. En esta etapa el contenido de humedad con que ingresa la materia prima es variable.   |
|                             | Pelletizado           | Implica el costo energético de la empresa en producir pellets incluye molienda, pelletizado, enfriamiento.  |
|                             | Empaquetado           | La máquina de empaquetado comprende bolsas plásticas de 20 kg y requiere de mano de obra constante, siendo un costo fijo para la empresa.   |
| Logística                   | Acopio pellets        | Se necesita disponer de un lugar físico para los pellets producidos.  |
|                             | Administrativo        | Existen costos de servicios básicos entre otros que son agrupados en esta etapa como costos administrativos (costos fijos).   |

Cabe señalar que el costo asociado a la manipulación de materias primas en transformación del material (transformación en aserrín y virutas) y su transporte desde los

**Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

aserraderos a la planta de pellets no se tuvo en cuenta para el cálculo del consumo de energía, pues esta actividad es considerada para el cálculo de costos del producto principal de la empresa que es la producción de pellets en el caso de la empresa productora de pellets. Mientras que como disposición de residuos en el caso del alperujo y orujo de las empresas olivícolas.

Los costos de producción de pellets en una planta promedio se dividen en tres grandes actividades cuyo valor se ha determinado según la información entregada por empresas del sector (Tabla 7.4). Conocer esta distribución debería permitir gestionar de mejor forma los recursos con el fin de disminuir costos de producción relevantes.

**Tabla 7.4.** Identificación de principales costos por etapa en la cadena de valor del pellet.

| Actividades                 | Ítems          | Participación en costos (%) |      |       |
|-----------------------------|----------------|-----------------------------|------|-------|
|                             |                | Pellet tradicional          | ítem | etapa |
| Suministro de materia prima | Materia prima  | 6,2                         | 6%   | 58%   |
|                             | Transporte     | 40                          | 38%  |       |
|                             | Aserradero     | 9,7                         | 9%   |       |
|                             | Acopio aserrín | 6,2                         | 6%   |       |
| Producción de pellets       | Mano de obra   | 4,6                         | 4%   | 35%   |
|                             | Energía        | 6,2                         | 6%   |       |
|                             | Secado         | 7,7                         | 7%   |       |
|                             | Empaquetado    | 18,5                        | 17%  |       |
| Logística                   | Acopio pellets | 2,5                         | 2%   | 7%    |
|                             | Administrativo | 4,6                         | 4%   |       |
| Costo (US\$ t-1)            |                | 106,2                       | --   |       |

Los costos de producción de una planta promedio se concentran incluyéndose en la etapa de suministro y almacenamiento de materia prima en las actividades de acopio y alimentación. En toda la etapa de Producción de pellets, donde necesita de tres operarios en

## **Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

el proceso de producción y en la etapa de Logística principalmente en la actividad de acopio de pellets.

Si bien parte de la metodología es conocer los costos en que incurren actualmente las empresas de la región, separados por etapa y por ítem en toda la cadena de valor del pellets, considerando como materia prima el aserrín de *Pinus radiata* y de *Populus spp*, también se evaluará el alperujo y orujo (residuo de la industria de aceite de oliva), ya que su fin es ser utilizado como materia prima principal o complementaria a la ya tradicionalmente utilizada en la fabricación de pellets.

### 7.3.6 Cálculo de la huella de carbono

El pellet, a pesar de ser considerado carbono neutral, su producción sí emite CO<sub>2</sub> en distintas etapas del proceso como el transporte de materia prima y materiales, secado, triturado y pelletizado, entre otros. Este estudio pretende conocer también la cantidad de kg CO<sub>2</sub>-eq emitido por tonelada de pellets producido bajo distintos escenarios, teniendo en cuenta que la producción del alperujo y orujo no está considerada como contribución en el total de emisiones producidas, ya que corresponde a un residuo resultante de otro ciclo productivo.

El Análisis de Ciclo de Vida (ACV) es una metodología que permite estimar y analizar los impactos ambientales de cualquier sistema o producto. Los resultados obtenidos de esta metodología permiten identificar los puntos críticos para establecer propuestas de mejoras en relación con el objetivo y límite del estudio (Kylili et al. 2012). A partir de esta herramienta, es posible establecer distintas categorías de impacto ambiental, uno de ellos corresponde a la Huella de Carbono que estima la cantidad total de emisiones en equivalentes de CO<sub>2</sub> de un producto (Rebolledo-Leiva et al. 2017).

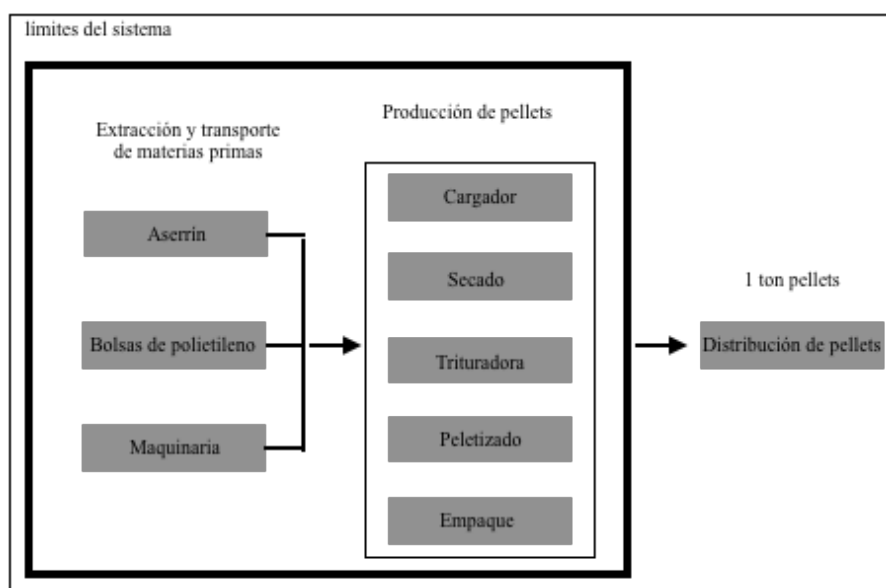
La metodología para la evaluación del impacto del ciclo de vida (LCIA), que establece el vínculo entre los procesos y sus impactos ambientales potenciales, corresponde a ILCD midpoint 2016, a partir de la base de datos Ecoinvent 3.3 (Ecoinvent, 2016). ILCD es una guía referente a las mejores prácticas de ACV elaborada por el Institute for Environment and Sustainability in the European Commission Joint Research Centre (JRC) (JRC, 2018). Esta

**Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

guía recopila los mejores métodos LCIA para lograr un consenso tanto para evaluaciones ambientales de punto medio como de punto final.

La Unidad Funcional (FU), definida como la unidad de referencia considerada para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), corresponde a un kilogramo de pellet producido. El software utilizado para el modelamiento y estimación de la huella de carbono es el software OpenLCA 1.6.3. (OpenLCA, 2017).

En general, una típica cadena de suministro de pellets de madera tiene tres componentes principales: suministro de materia prima, operación de pellets y logística de pellets de madera (Uasuf y Becker 2011). Sin embargo, para este caso de estudio, se define una limitación del sistema de evaluación ambiental correspondiente a cradle-to-gate, es decir, se considera sólo desde la extracción de los recursos (cradle) a la puerta de salida del proceso de fabricación (gate) (ver Figura 7.2).



**Figure 7.2.** Cadena de producción de pellets en evaluación.



**Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

Una vez definido los límites del sistema, se identifican los principales equipos y materiales que componen el inventario de ciclo de vida (ICV) del producto bajo estudio. Estos se pueden observar en la Tabla 7.5.

**Tabla 7.5.** Descripción de materiales y equipos.

| Ítem       | Nombre                                      | Proceso  |
|------------|---|--|
| Equipos    | Camión                                      | Traslado de aserrín, alperujo u orujo. Desde acopio a planta de elaboración de pellet. |
|            | Pala carga o cargadora                      | Carga y traslado de aserrín a Camión   |
|            | Pala carga o cargadora                      | Carga y traslado de aserrín a línea de proceso   |
|            | Máquina de Secado (Trommel)                 | Secado   |
|            | Peletizadora                                | Peletizado   |
|            | Máquina de embalaje                         | Embalaje   |
| Materiales | Bolsas de polietileno de 20 kg de capacidad |  |

Respecto a los procesos de transporte, se considera el transporte marítimo de la máquina peletizadora, tomando en cuenta el traslado desde el puerto Dalian, China hasta el puerto de San Antonio, Chile, el principal puerto de este país (CEPAL, 2016). Posteriormente el transporte terrestre de la máquina peletizadora va desde San Antonio, Región de Valparaíso a Talca, Región del Maule, ciudad donde se encuentra ubicada la planta. Sumado a lo anterior, se considera el transporte de bolsas para el proceso de empaquetamiento el producto, considerando la distancia entre Santiago y Talca, equivalente a 255 kilómetros aproximadamente. También se considera el transporte de orujo y alperujo desde las almazaras a la planta de producción de pellets, con una distancia de 52 km promedio ida y vuelta.

La emisión de ton CO<sub>2-eq</sub> en la obtención de la materia prima para la producción de pellets previo a su llegada a la planta en estudio es cero, ya que la contribución del alperujo corresponde a un desecho del sistema productivo del aceite de oliva que ya incorporan en su huella de carbono. Respecto a la emisión de la especie forestal (*Pinus radiata* y *Populus spp.*) se considera un módulo de producción genérico disponible en la base de datos ecoinvent 3.3.

**Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

Además, se incluye la matriz pedigree para cuantificar la incertidumbre de cada parámetro y la expansión en serie de Taylor para la incertidumbre general del sistema.

## **7.4 Resultados y discusión**

### **7.4.1 Viabilidad técnica de la producción de pellets**

La Tabla 7.6 muestra el resultado experimental de las 12 combinaciones de pellets realizados, describiendo además los parámetros exigidos por la ISO 17225-2 para estos productos, en base a los resultados obtenidos previamente de los distintos análisis realizados durante el desarrollo de esta investigación.

**Tabla 7.6.** Análisis físico-mecánico y energético de pellets en diferentes combinaciones de material (los valores de la Norma ISO 17225-1 se refiere a Residuos y subproductos de madera no tratada químicamente excepto A2 (Residuos del corte de troncos de árbol) y B (Productos derivados y residuos de la industria de transformación de la leña).

| Parámetros | Diámetro (mm) | Largo (mm)    | Humedad (%) | Densidad (kg m <sup>-3</sup> ) | Fino (%) | Cenizas (%)      | PC (MJ kg <sup>-1</sup> ) |
|------------|---------------|---------------|-------------|--------------------------------|----------|------------------|---------------------------|
| ISO        | 6 ±1          | 3,15 ≤ L ≤ 40 | ≤ 10        | ≥ 600                          | ≤ 1      | A2 ≤ 1,5 B ≤ 3,0 | ≥ 16,3                    |
| muestras   |               |               |             |                                |          |                  |                           |
| OPR70/30   | 6,0           | 38±0,23       | 9,5±0,27    | 630±0,23                       | 0,5±0,19 | 2,9±0,29         | 19,9±0,16                 |
| OPR80/20   | 6,0           | 38±0,21       | 9,0±0,24    | 622±0,23                       | 0,8±0,18 | 3,4±0,18         | 20,3±0,18                 |
| OPR90/10   | 6,0           | 37±0,18       | 7,5±0,19    | 610±0,23                       | 1,5±0,19 | 3,6±0,19         | 20,8±0,17                 |
| OPS70/30   | 6,0           | 36±0,19       | 9,6±0,19    | 613±0,23                       | 0,6±0,20 | 2,9±0,15         | 21,4±0,16                 |
| OPS80/20   | 6,0           | 38±0,18       | 8,6±0,18    | 607±0,23                       | 0,8±0,23 | 3,1±0,13         | 20,9±0,19                 |
| OPS90/10   | 6,0           | 35±0,21       | 7,3±0,16    | 602±0,23                       | 1,3±0,28 | 3,8±0,14         | 22,9±0,29                 |
| APR70/30   | 6,0           | 34±0,12       | 9,4±0,18    | 628±0,23                       | 0,4±0,27 | 1,5±0,15         | 20,5±0,18                 |
| APR80/20   | 6,0           | 36±0,23       | 8,3±0,20    | 623±0,23                       | 0,6±0,17 | 1,6±0,16         | 21,4±0,23                 |
| APR90/10   | 6,0           | 37±0,19       | 7,6±0,21    | 617±0,23                       | 0,9±0,10 | 1,5±0,18         | 22,0±0,17                 |
| APS70/30   | 6,0           | 38±0,10       | 9,2±0,22    | 618±0,23                       | 0,5±0,18 | 1,2±0,19         | 21,9±0,14                 |
| APS80/20   | 6,0           | 37±0,20       | 8,6±0,24    | 606±0,23                       | 0,6±0,18 | 1,2±0,17         | 22,3±0,16                 |
| APS90/10   | 6,0           | 32±0,22       | 7,8±0,18    | 603±0,23                       | 1,0±0,23 | 1,3±0,19         | 22,5±0,20                 |

## **Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

En la Tabla 7.6, se puede observar que algunas mezclas de orujo con *Pinus radiata* no cumplen con todos los parámetros establecidos por la norma ISO, estas son OPR80/20, OPR90/10, OPS80/20, OPS90/10, ya que sobrepasan la cantidad de finos ( $> 1\%$ ) y los parámetros de calidad (A1, A2 y B) con respecto al porcentaje de cenizas. Si bien OPR70/30, OPS70/30 y APR80/20 cumplen con la normativa, el porcentaje de cenizas en estas tres combinaciones se encuentran en la categoría de menor calidad (B) siendo mayor o igual a 1,5% y menor o igual a 3%. Por lo que la mayoría de las combinaciones (66,7%) son consideradas como aptas para ser usadas como alternativa en la fabricación de pellets de distintas calidades (A2 y B).

Si ponderamos los resultados obtenidos tenemos que la combinación que reúne los mejores indicadores son APR70/30 para la combinación alperujo-*Pino radiata* y APA80/20 para alperujo-*Populus spp.*

Si observamos los resultados en detalle de la Tabla 7.6, podemos comentar que a medida que aumentó la cantidad de alperujo combinado con *Populus spp* y *Pinus radiata*, la humedad de los pellets aumentó. Esta característica puede estar relacionada directamente con lo descrito por Hernández et al. (2014), donde informa que el alperujo posee aún en su estructura aceite (4,0%), llevándonos a concluir que el aumento de aceite en la mezcla producto de la proporción de alperujo incorporado, aumenta la densidad del pellet dado que la densidad del aceite de oliva según lo descrito por Sahasrabudhe et al. (2017) es de 908,7 kg m<sup>-3</sup> a 20 °C.

También se evidencia una directa proporcionalidad entre el contenido de humedad y la densidad, por ejemplo, a medida que aumenta la cantidad de alperujo, en la mezcla de *Pinus radiata* y *Populus spp*, aumenta la densidad, producto especialmente que la densidad del agua a 294 K es de 997,983 kg m<sup>-3</sup> (Wagner et al. 2002), y los pellets en promedio para los 6 casos es de 615,8 kg m<sup>-3</sup>.

Ahora bien si analizamos solo el dato de la densidad, podemos observar un aumento a medida que las proporciones de alperujo y orujo disminuyen con respecto a las especies forestales en estudio, y en mayor medida tratándose aquellas que contienen *Pinus radiata*, lo que puede deberse a que su densidad es superior que la del *Populus spp* con valores de 416

## **Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

kg m<sup>-3</sup> y 370 kg m<sup>-3</sup> respectivamente, tal como lo describen Diaz-Vaz et al. (2009) y Fernández-Puratich et al. (2017), ya que la densidad determinada para alperujo y orujo fue de 1000,5 kg m<sup>-3</sup> en ambos materiales.

Otro valor importante de analizar es el porcentaje de finos, porque este parámetro indica con qué facilidad se destruye el pellet por acciones mecánicas, golpes o fuerzas que se le aplican en el transporte o almacenamiento. Donde a medida que aumenta la cantidad de alperujo ya sea combinada con *Populus spp* y *Pinus radiata*, este valor tiende a aumentar, aunque sin sobrepasar los límites establecidos (máximo de 1%, ISO 18846), lo que se puede deber a que las características mecánicas del material combinados mejoran al existir una menor eliminación de partículas, debido principalmente de la adherencia del material producto de la cantidad de aceite y otros materiales lignocelulósicos que posee estos desechos. Caso similar reporta Fernández-Puratich et al. (2017), para la mezcla de *Zea mays* con *Pinus radiata*, ya que a medida que aumentaba el porcentaje de *Zea mays* en la mezcla aumentaba el porcentaje de fino. Ambas consecuencias pueden ser producto que al poseer una mayor cantidad de corteza hay mayor presencia de lignina, generando como consecuencia un valor  $\leq 1.0$  (Filbakk et al. 2011). Albuquerque et al. (2004), reporta que el alperujo posee 426,3 g kg<sup>-1</sup> en base seca y 121,0 g kg<sup>-1</sup> de grasas, implicando que esta debe ser la consecuencia de los resultados en el porcentaje de finos de las muestras de pellet.

Con respecto a las cenizas, si estos parámetros están muy sobre la norma implica que hay mucha materia inorgánica, lo que no es bueno en un proceso de combustión (Tosacono et al, 2013). En el caso de este estudio se observa que presentan una mayor tendencia al aumento, cuando poseen una mayor cantidad de orujo y alperujo. Caso similar lo reporta Miranda (2012), para mezclas de orujo de aceituna con residuos de *Pyrenean oak*, donde entre más aumentaba la cantidad del desecho de oliva más aumentaban las cenizas de los pellets.

En todos los casos, el PC tiende a aumentar levemente en aquellas mezclas que contienen mayor cantidad de alperujo y orujo (PC promedio de 22,5 y 22,6 MJ kg<sup>-1</sup> respectivamente) que arroja valores similares a los alcanzados por otros autores como Dally y Mullinger (2002); Papaioannou, et al. (2013); Ouazzane et al. (2017); con 22 MJ kg<sup>-1</sup>, 21,4 MJ kg<sup>-1</sup> y 22,3 MJ kg<sup>-1</sup> respectivamente. Además, en las mezclas que contienen *Populus spp*, el PC tiende a ser mayor con respecto a aquellas con *Pinus radiata*, Tabla 7.6, siendo ambos valores ajustados a lo obtenido por otros autores como Geyer et al. (2000); Verlinder et al.

**Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

(2013); Cabrera et al. (2014); con valores de 18,8 Mj kg<sup>-1</sup>, 19,5 Mj kg<sup>-1</sup> y 19,6 Mj kg<sup>-1</sup> respectivamente para *Populus spp*, y para Arteaga-Pérez et al. (2015) y Fernández-Puratich (2017) con valores que de 18,9 MJ kg<sup>-1</sup> y 20,2 MJ kg<sup>-1</sup> para *Pinus radiata*. Estos resultados descritos nos muestran que la combinación de *Populus spp* y alperujo da un mayor PC (22,5 MJ kg<sup>-1</sup> en APS 90/10) con respecto al mayor PC en combinación con *Pinus radiata* y alperujo (APR 90/10 que es de 22,0 MJ kg<sup>-1</sup>). Lo que demuestra que los valores descritos en la Tabla 7.6, para las muestras de APR y APS en todas sus combinaciones y para OPR y OPS en combinación 70/30, están dentro de los valores esperados (ISO 18125).

#### 7.4.2 Viabilidad económica y costos de la producción de pellet

Se estimó el costo de todas las combinaciones de orujo y alperujo en combinación con *Pinus radiata* como *Populus spp* que cumplieron con los parámetros del estándar de la normativa internacional. La metodología realizada respecto de los valores que se indican para cada combinación, están calculados de acuerdo a las proporciones de cada material ocupado respecto de los cotos por ítem especificados en la Tabla 7.4.

**Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

**Tabla 7.7.** Costo (US\$ t<sup>-1</sup>) de la producción de las distintas combinaciones de pellets por actividad

| Actividades                   | Ítems                                  | Pellet tradicional |       | OPS   |       | APR   |       | APS   |       |      |
|-------------------------------|--|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
|                               |  | 70/30              | 80/20 | 70/30 | 80/20 | 70/30 | 80/20 | 70/30 | 80/20 |      |
| Suministro de materia prima   | Materia prima (US\$ t <sup>-1</sup> )  | 6,2                | 3,1   | 5,8   | 4,2   | 4,3   | 4,5   | 5,8   | 4,9   | 4,0  |
|                               | Transporte (US\$ t <sup>-1</sup> )     | 40                 | 10,6  | 12,5  | 7,4   | 8     | 8,6   | 9,2   | 9,2   | 9,2  |
|                               | Aserradero (US\$ t <sup>-1</sup> )     | 9,7                | 4,4   | 4,4   | 4,4   | 2,9   | 1,4   | 4,4   | 2,9   | 1,4  |
|                               | Acopio aserrín (US\$ t <sup>-1</sup> ) | 6,2                | 10,5  | 10,5  | 6,2   | 6,2   | 6,2   | 10,5  | 11,1  | 11,7 |
| Producción de pellets         | Mano de obra (US\$ t <sup>-1</sup> )   | 4,6                | 7,7   | 7,7   | 7,7   | 7,7   | 7,7   | 7,7   | 7,7   | 7,7  |
|                               | Energía (US\$ t <sup>-1</sup> )        | 6,2                | 40,0  | 40,0  | 40,0  | 40,0  | 40,0  | 40,0  | 40,0  | 40,0 |
|                               | Secado (US\$ t <sup>-1</sup> )         | 7,7                | 21,7  | 21,7  | 16,3  | 16    | 15,7  | 18,5  | 18,5  | 18,5 |
|                               | Empaquetado (US\$ t <sup>-1</sup> )    | 18,5               | 6,2   | 6,2   | 6,2   | 6,2   | 6,2   | 6,2   | 6,2   | 6,2  |
| Logística                     | Acopio pellets (US\$ t <sup>-1</sup> ) | 2,5                | 1,1   | 1,1   | 1,1   | 0,8   | 0,4   | 1,1   | 0,9   | 0,4  |
|                               | Administrativo (US\$ t <sup>-1</sup> ) | 4,6                | 4,6   | 4,6   | 4,6   | 4,6   | 4,6   | 4,6   | 4,6   | 4,6  |
| Costo (US\$ t <sup>-1</sup> ) |  | 106,2              | 110   | 115   | 98,1  | 96,7  | 95,3  | 108   | 106   | 104  |

**Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

Según la Tabla 7.7, la distribución de los costos de la fabricación de pellets a partir de las combinaciones de material resultan ser distintas con respecto a la fabricación de pellets tradicional, principalmente en las actividades de Suministro de materia prima y Producción de pellets, debido a que se trata de materias primas que participan en distintas concentraciones en la producción de pellets de cada combinación ensayada y poseen características diferentes como densidad, contenido de humedad, etc., lo que afecta a un ahorro de costos principalmente en el costo del transporte, y un aumento en el costo de los procesos de energía y secado al tener la planta que ajustar sus procesos y calibrar el sistema a la nueva producción. Además, podemos señalar que dentro de la fabricación de pellets se han identificado cuales costos son constantes y cuales varían en relación a ciertas variables, es así como, los ítems de costo de mano de obra, energía, empaquetado y administrativo corresponden a costos fijos, en este caso, son independientes del nivel de producción y de tipo de material de estas fábricas de pellets. Por ende, los costos variables son el costo de materias primas que varía su costo en función del tipo de material y los costos de transporte, aserradero, acopio aserrín, secado y acopio de pellets, que dependen del nivel de producción y de tipo de material a usar en estas fábricas de pellets.

De esta manera, se obtuvo los costos para las ocho combinaciones seleccionadas existiendo tres combinaciones que están por sobre los costos de producir pellets de forma tradicional (OPR 70/30, OPS 70/30, APS 70/30), y las cinco combinaciones restantes que resultan ser de menor costo que producir pellets de forma tradicional. Es así como el pellet a producir de menor costo es el APR 90/10 con US\$95,3  $\text{ton}^{-1}$ , siendo el costo de referencia de producción de pellets tradicional de US\$106,2  $\text{ton}^{-1}$  con un ahorro de US\$10,9  $\text{ton}^{-1}$ .

Conociendo el costo por tonelada tenemos que la Tabla 7.8 muestra para cada combinación el costo de producción al año de una empresa de pellets promedio chilena (producción de 3,000  $\text{ton año}^{-1}$ ).



**Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

**Tabla 7.8:** Costo de producción anual de las distintas combinaciones en una planta de pellets promedio de Chile

| Combinación                  | Costo de producción<br>(US\$) | Ganancia<br>(US\$) | Costo de producción<br>respecto a <i>Pinnus radiata</i> |
|------------------------------|-------------------------------|--------------------|---|
| OPR70/30                     | \$ 352,615                    | -\$ 6,461          | 102%  |
| OPS70/30                     | \$ 366,462                    | -\$ 20,308         | 106%  |
| APR70/30                     | \$ 317,077                    | \$ 29,077          | 92%   |
| APR80/20                     | \$ 312,923                    | \$ 33,231          | 90%   |
| APR90/10                     | \$ 308,769                    | \$ 37,385          | 89%   |
| APS70/30                     | \$ 330,923                    | \$ 15,231          | 96%   |
| APS80/20                     | \$ 322,154                    | \$ 24,000          | 93%   |
| APS90/10                     | \$ 313,385                    | \$ 32,769          | 91%   |
| <i>Pinnus radiata</i> (100%) | \$ 346,154                    | -----              | -----   |

La Tabla 7.8, muestra el costo total final anual de producir las 3,000 ton de pellets por una empresa promedio y un costo actual de producción de pellets de US\$ 346,154 al año con la materia prima tradicional que es 100% *Pinus radiata*, por lo que los costos de producción mayores a este valor son descartados para los siguientes análisis.

De esta manera, en la tabla anterior (7.7.) las diferencias de costos que se producen al utilizar diferentes combinaciones de materias primas se evidencian en los costos de producción, siendo los mayores costos para OPS 70/30 con US\$ 366,462 y la de más bajo costo es la APR 90/10 con US\$ 308,769 existiendo una diferencia de un 17% en los costos de producción entre ambas alternativas y ahorro potencial de US\$ 37,385 (11% de ahorro en costos de producción de pellets tradicional).

Es así como las mezclas con la materia orujo que cumplieron con la normativa de calidad, en esta etapa son descartadas debido a su mayor costo de producción de pellets principalmente en transporte y secado.

La importancia de determinar el costo de producción queda bien reflejada en lo señalado por Diez y Rosa (2008), quienes indican que la fijación de precios a partir de los

**Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

costos, son los más justos y objetivos, puesto que un productor fijará los precios en función de los costos en los que incurra, pudiendo ofertar los productos a menor precio (bajo las mismas condiciones de margen) solamente aquellos productores o agentes que sean más eficientes en las tareas que realizan. De esta manera este estudio busca la combinación que genere los menores costos de producción posible, obteniendo los resultados especificados en la Tabla 7.8.

7.4.3 Estimación del impacto ambiental de la producción de pellets

La Tabla 7.9, muestra la Huella de Carbono de la producción de pellet bajo los distintos escenarios bajo estudio. Las diferencias de las cuatro propuestas (APR 70/30, APR 80/20, APR 90/10 y APA 90/10) radican en la reducción de las emisiones provenientes de la producción de *Pinus radiata* o *Populus spp*, dada su menor contribución en el pellet elaborado. Además, de la cantidad de materia prima (alperujo y orujo) transportada desde las almazaras hasta la planta de producción de pellet. Es importante destacar también que no hay una diferencia significativa entre estas combinaciones. Por otra parte, estas combinaciones presentan una reducción promedio de 4% respecto a la producción tradicional de pellet.

**Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

**Tabla 7.9.** kg CO<sub>2</sub>-<sub>eq</sub> emitido en la cadena de producción de la tonelada de pellets.

| Proceso               | Emisión kg CO <sub>2</sub> ton <sup>-1</sup> de pellet |                    |               |               |               |               |
|-----------------------|--|--------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                       | <i>Pinus radiata</i>                                   | <i>Populus spp</i> | APR 70/30     | APR 80/20     | APR 90/10     | APA 90/10     |
| Producción de aserrín | 33,79  | 33,50              | 10,08         | 6,82          | 3,26          | 3,26          |
| Transporte de aserrín | 0,53   | 0,53               | 0,11          | 0,10          | 0,06          | 0,06          |
| Transporte alperujo   | -  | -                  | 3,70          | 4,22          | 4,75          | 4,75          |
| Cargador              | 24,89  | 24,89              | 24,89         | 24,89         | 24,89         | 24,89         |
| Secado                | 10,63  | 10,63              | 10,63         | 10,63         | 10,63         | 10,63         |
| Triturar              | 8,86   | 8,86               | 8,86          | 8,86          | 8,86          | 8,86          |
| Peletización          | 473,90   | 473,90             | 473,90        | 473,90        | 473,90        | 473,90        |
| Embalaje              | 3,09   | 3,09               | 3,09          | 3,09          | 3,09          | 3,09          |
| <b>Total</b>          | <b>555,68</b>  | <b>555,38</b>      | <b>535,24</b> | <b>532,50</b> | <b>529,42</b> | <b>529,42</b> |
| Límite superior       | 835,16   | 834,87             | 816,35        | 813,92        | 811,23        | 811,23        |
| Límite inferior       | 369,73   | 369,46             | 350,93        | 348,38        | 345,51        | 345,51        |

Para la Huella de Carbono, es posible identificar que las mayores emisiones corresponden al proceso de producción del pellet (88,0% en promedio), debido principalmente al consumo de electricidad. Esta alta contribución en el proceso de pelletizado también ocurre en Zhang et al. (2010), el cual refleja una contribución destacable del ámbito energético. Esta evaluación sigue mostrando el papel esencial de la electricidad en el perfil ambiental durante todo el proceso de fabricación de pellets (Padilla-Ribera et al. 2017).

Al igual que en Padilla-Rivera et al. (2017), el uso de bolsas plásticas para el packing también fue uno de los factores contribuyentes destacados en las emisiones de CO<sub>2</sub>-<sub>eq</sub> de la empresa analizada. Dada la reducción de procesos involucrados en la elaboración del pellet (no hay producción ni transporte de materia prima) la reducción máxima es a 529,42 kg CO<sub>2</sub> ton<sup>-1</sup> pellet producido, lo cual es similar a los 532 kg CO<sub>2</sub> ton<sup>-1</sup> de pellet indicados por Magelli et al. (2009), para la producción de pellet de aserrín como combustible, y muy menor que las

**Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

emitidas por los combustibles fósiles como fuel con 3,05 kg CO<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup>; gas propano con 2,94 kg CO<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup>; carbón 2,30 kg CO<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup> (Generalitat de Catalunya, 2011), por lo cual su producción se podría considerar amigable con el medio ambiente.

Teniendo en cuenta las plantas de pellets promedio del país (3.000 ton año<sup>-1</sup>), se realizó un resumen general (ver Tabla 7.10) con las combinaciones propuestas en función de sus costos de producción y emisiones, con respecto a la producción tradicional de pellets (100% *Pinus radiata*).

**Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

**Tabla 7.10.** Tabla resumen de pellets seleccionados de análisis cualitativo, de costos y huella de carbono

| Análisis cualitativo           | ISO                                      | Pellets      |           |           |           |
|--------------------------------|--|--------------|-----------|-----------|-----------|
|                                |  | Tradicional* | APR 70/30 | APR 80/20 | APR 90/10 |
| Costos de producción anual     | US\$                                     | 318.600      | 294.300   | 290.100   | 285.900   |
| Ahorro de costos de producción | US\$                                     | -            | 24.300    | 28.500    | 32.700    |
| GEI                            | kg CO <sub>2</sub> -eq ton <sup>-1</sup> | 555,68       | 535,24    | 532,50    | 529,42    |
| GEI evitados                   | kg CO <sub>2</sub> -eq ton <sup>-1</sup> | -            | 20,44     | 23,18     | 26,26     |
| GEI evitados al año            | Kg CO <sub>2</sub> -eq año <sup>-1</sup> | -            | 61.320    | 69.450    | 78.780    |

\*= Estimado según ACHEBIOM, 2016

## **Capítulo 7. Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.**

De esta manera se puede determinar que el pellet que entrega un mayor ahorro de costos con respecto a la producción tradicional es la combinación APR 90/10 con un ahorro de US\$ 32.700 M, y se evitan desde 61.320 a 78.780 ton CO<sub>2</sub> eq<sup>-1</sup> anuales<sup>-1</sup> con respecto a la producción total tradicional anual de una empresa promedio en estudio. Por lo que se puede decir que la combinación que genera mayores ahorros tanto en costos de producción como en emisiones es el pellet APR 90/10.

### **7.5. Conclusiones**

Es importante mencionar que en Chile los desechos de orujo y alperujo aún no tiene una solución industrial que los transforme un producto con valor agregado, es por ello, que esta alternativa es una solución técnica y económicamente viable, ya que para las 12 combinaciones de material estudiadas, el 50% son aptas de producir, tanto por cumplimiento de calidad en cuanto a la normativa internacional ISO, como por tener costos de producción menores a los logrados con la producción tradicional de pellets.

Por otra parte, se puede concluir además que, para la Huella de Carbono, las mayores emisiones corresponden al pelletizado, debido al consumo de electricidad y combustible de esta etapa. Dada la reducción de los procesos necesarios para la elaboración del pellet en la empresa bajo estudio, pues no hay producción ni transporte de materia prima, se emite un 20,2% de una producción tradicional o un 14,9% con el uso de combustibles fósiles, según la literatura. No obstante, el tipo de pellet propuesto reduce su emisión en un 5% respecto a la producción tradicional o un 81% con el uso de combustibles fósiles, esto último según la literatura.

**Capítulo 7.** *Evaluación sostenible de la fabricación de pellets que combinan residuos de las industrias de aceite de oliva y forestal.*

**CAPÍTULO 8**

**CONCLUSIONES GENERALES**





## **8. Conclusiones**

En la actualidad, han sido numerosos los fondos europeos dedicados durante los últimos años a la valorización de los desechos de la industria olivícola para mejorar la competitividad de estas empresas, mediante procedimientos científicos tecnológicos para que entreguen productos con valor económico y no contaminante al medio ambiente. Una de estas iniciativas es la que puso en práctica la Comisión Europea, donde entre los años 2008 y 2012 patrocinó un proyecto que apoyaba a las PYME de la industria olivícola para cumplir con las normas de la UE, respecto de lograr una disposición final de sus desechos de una forma efectiva, lográndose un sistema de tratamiento del alperujo seguido de la extracción y valorización de compuestos fenólicos que contiene. Un segundo proyecto que concluyó en el año 2014, desarrolló ingredientes bioactivos y productos alimenticios saludables a partir de desechos de los olivos, donde se demostró la actividad antioxidante del hidroxitirosol como componente activo de los alimentos enriquecidos. Una tercera iniciativa, desarrolló un proceso integrado de membrana para el tratamiento del agua residual con aceites, reutilización del agua y valorización de subproductos, lográndose remover más del 99% de aceites, sólidos y DQO desde efluentes de distintas industrias.

En Chile dos proyectos directamente relacionados con la industria olivícola fueron aprobados por CORFO durante el año 2013. En el primero, se buscó mejorar las propiedades funcionales del aceite de oliva para incrementar su valorización y diferenciación mediante la adición de polifenoles extraídos desde alpechines. El segundo proyecto, estudia la factibilidad de nuevos productos basados en material lignocelulósico proveniente de la poda de los olivos, para ser utilizados en alimentación humana y animal, así como en actividades farmacológica y cosmética. Además, durante el año 2018 se adjudicó un proyecto que busca desarrollar fermentación acelerada en el alperujo utilizando bioreactores y biorremediadores específicos para valorizarlo, permitiendo generar productos mejoradores de suelo, utilización como alimentación animal y biocida.

Como podemos ver, son diversas las alternativas que se han desarrollado en Chile y en el mundo para dar una solución definitiva a los desechos procedentes del proceso de extracción de el aceite oliva. Sin embargo, a nivel industrial (almazaras) estos proyectos no han presentado el interés esperado que debe salir específicamente de privados, ya que los

gobiernos han aportado los incentivos para investigar, pero la empresa privada no hace la sinergia necesaria para que estos desarrollos se transformen en potenciales negocios de manera que estos desechos puedan salir de los predios agrícolas donde actualmente se encuentran acumulados y que provocan graves problemas ambientales por los malos olores que produce su acopio, como también daños a los suelos, aguas superficiales y subterráneas. Es por ello, que el trabajo aquí presentado muestra como los desechos sólidos del aceite de oliva (alperujo y orujo), aún poseen compuestos valiosos que pueden ser utilizados, generando productos con valor añadido y que pueden generar beneficios ambientales y económicos para las empresas.

En Chile no existen normas vigentes apropiadas que regulen la forma de disponer de estos desechos del aceite de oliva, estos residuos no se han clasificado como peligrosos y no obliga a una disposición en vertedero de residuos industriales. En países como Italia, España y Grecia, se obliga a destinar a un proceso secundario para tratar el alperujo y orujo (extracción de aceite, que es vendido como aceite de segunda categoría o aceite de alperujo, asumiendo un alto costo para la empresa), pues se ha reconocido el alto impacto ambiental que produce su acumulación masiva.

Una de las conclusiones específicas de esta tesis, fue dar a conocer la forma de almacenaje de los desechos de alperujo y orujo, los cuales quedan expuestos a la intemperie, por un período de tiempo (invierno a primavera). En este período las condiciones climáticas (temperatura y humedad) producen cambios en su estructura fisicoquímica, especialmente los ácidos grasos, proteínas y fenoles totales, generando como consecuencia la liberación de COVs, los cuales a medida que pasa el tiempo son más desagradables por los olores que provocan, quedando demostrado que existen períodos críticos de almacenamiento.

Otro aporte importante fue demostrar que, en los desechos de alperujo y orujo, existe crecimiento de hongos y bacterias en el tiempo, lo que puede ser objeto de estudio hacia otras investigaciones en demostrar si estos microorganismos aquí reportados, generan daños a otras especies, por ejemplo, si quieren ser utilizados como alimento animal en forma de pienso (húmedo).

Otro dato interesante de destacar en esta primera parte fue que uno de los parámetros que no cambia en el tiempo mientras el alperujo y orujo es almacenado, es el poder calorífico, lo que significa que energéticamente se mantiene estable y puede ser utilizado como biomasa,

sí es secado adecuadamente. Con esta información se desarrolló a un segundo trabajo, que fue determinar el período más adecuado de secar mecánicamente los desechos del aceite de oliva, sin producir olores desagradables por las altas concentraciones de COVs que se generan y que sobrepasan los umbrales de olor descritos por la literatura, como consecuencia de las altas temperaturas que se aplican en este proceso de secado. Los resultados fueron concluyentes dado que al reducir la humedad de los residuos desde los 55% - 75% que poseen, hasta los 10% - 15% (biomasa útil para ser usada), solo se deben almacenar a la intemperie (condiciones climáticas de invierno a primavera de Chile, región del Maule), como máximo cuatro meses para ser secados, porque posterior a este período el alperujo y orujo producen altas concentraciones de COVs odorantes, que sobrepasan los umbrales de olor límite referidos en la literatura para muchos de estos compuestos. En este segundo trabajo queda demostrado que los residuos de alperujo y orujo, se pueden secar sin cambiar en absoluto sus propiedades energéticas, pero queda abierto a próximas investigaciones que puedan probar otros sistemas de secado, a fin de poder prolongar el tiempo de almacenamiento como también su aporte energético.

Con el alperujo y orujo secos 10% - 15% de humedad, se desarrollo un tercer trabajo para utilizar estos desechos como biomasa (alto poder calorífico) y ser transformados en pellets mezclados con biomasa forestal (*Pinus radiata* y *Populus spp*), que actualmente en Chile son las materias primas utilizadas para este tipo de productos (pellets). Demostrándose aquí, que las combinaciones de alperujo con *Pinus radiata* y con *Populus spp*, como también las combinaciones de orujo con *Pinus radiata* y con *Populus spp*, son técnicamente factibles de realizar y cumplen con la normativa internacional para pellets ISO 17225-1. Además, en este mismo estudio, se analizaron los costos económicos de la producción de pellets combinando los desechos de aceite de oliva con los de biomasa forestal, concluyéndose que es más rentable industrialmente producir pellet mezclando la biomasa forestal con los desechos de aceite de oliva, que producir pellets solo de biomasa forestal (*Pinus radiata*). Finalmente, otro aporte interesante de este estudio es que se determinó que la combinación de biomasa forestal con los desechos del proceso de aceite de oliva, producen menores emisiones de Huella de Carbono, que la producción tradicional de pellets de *Pinus radiata*.

Cabe agregar que los residuos de aceite de oliva (alperujo y orujo), son desechos de un proceso industrial, pero no por ello los debemos despreciar, pues aún poseen un potencial valor, solo que se debe llevar a cabo los procesos adecuados y conocer sus cambios en el

tiempo, ya que al igual que otras materias orgánicas estos son afectados por las condiciones climáticas, produciendo cambios importantes en su composición química, pero no en su aporte energético.



**CAPÍTULO 9**

**TRABAJO FUTURO**





## **9. Trabajos futuros.**

Los resultados alcanzados en esta tesis fueron concluyentes respecto de las consecuencias ambientales que generan cuando son almacenados en el tiempo y a la intemperie los desechos de aceite de oliva, pero además de los tratamientos que se deben dar para ser almacenados secados y utilizados como biomasa para la producción de pellets. Sin embargo, aún quedan estudios que se pueden realizar y que pueden ser beneficios tanto para el ambiente como para extraer otros productos con valor agregados de los desechos de orujo y alperujo.

Con respecto a la evolución de los parámetros físico-químicos, la diversidad microbiana y las emisiones de COVs de los residuos de las almazaras de aceite de oliva expuestos a condiciones ambientales en depósitos abiertos (Capítulo 5), se podrían realizar las siguientes mejoras en futuras investigaciones para mejorar u obtener más información:

- Determinar un proceso económico y simple de como extraer de los desechos de aceite de oliva los polifenoles y ácidos grasos, los cuales tienen grandes beneficios para la salud de las personas y que pueden dar solución a problemas graves de salud existentes actualmente.
- Medir la degradación de la materia orgánica mensualmente en los desechos de aceite de oliva, para visualizar su degradación y comparar estos cambios con el crecimiento de microorganismos que se realizó, esto permite poder saber exactamente si los cambios en los parámetros físicoquímicos fue producto de la acción de los microorganismos o más bien a la degradación natural de los desechos por la acción de los cambios climáticos.

En relación con la producción de COVs en la fase de secado de los desechos de aceite de oliva, realizado en el Capítulo 6, se podrían realizar varias mejoras y que pueden ser motivo de otras investigaciones futuras:

- Generan diferentes temperaturas en la fase de secado a fin de cuantificar específicamente cuales son los COVs odorantes emitidos, esto con el objeto de poder estimar las temperaturas adecuadas y sin mayores emisiones odorantes al ambiente.
- Utilizar otros sistemas de secado a parte del aquí utilizado (tromel), como son secado spryes, microondas y vacío, convección entre otros, a fin de poder visualizar si las emisiones de COVs odorantes cambian de acuerdo con la tecnología de secado utilizado.
- Estudiar un filtro específico y económico para transformar los COVs producidos en la fase de secado como son, aldehídos, ácidos carboxílicos y esterés, con el propósito de poder eliminar estos compuestos para no ser eliminados al ambiente y además prolongar el período de almacenamiento de los desechos.

Finalmente, respecto de la producción de pellets realizada, mezclando los desechos de aceite de oliva con la biomasa forestal, analizada en el Capítulo 7, se podrían realizar las siguientes mejoras:

- Desarrollar los pellets en diferentes períodos de almacenamiento de los desechos de aceite de oliva, esto permitiría saber si la calidad de pellets cambia respecto de la normativa ISO 17225-1, producto de la degradación química de los desechos que sufren en el tiempo y no tomar como único parámetro el poder calorífico como se considero en este capítulo.
- Realizar mezcla de los desechos de aceite de oliva con otros desechos agroindustriales (*Zea mays* y *Pyrenean oak*), como se mencionó en el capítulo 7, a fin de evaluar su calidad, sus costos y no dejar como único paramtero e análisis los desechos forestales (*Pinus radiata* y *Populus spp*).



**CAPÍTULO 10**

**BIBLIOGRAFÍA**



## 10. Bibliografía

- A.O.A.C. 1984. Official Methods of Analysis 13 th Edition.
- AEBIOM 2017. Aebiom Statistical Report. Key Findings.
- Aguilera, M., Monteoliva-Sánchez, M., Suárez, A., Guerra, V., Lizama, C., Bernnasar, A., Ramos-Cormenzana, A. 2001. *Paenibacillus jamilae* sp nov., an exopolysaccharide-producing bacterium able to grow in olive-mill wastewater. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*. 51, 1687-1692.
- Albuquerque, J., González, J., García, D., Cegarra, J., 2006. Effects of bulking agent on the composting of “alperujo”, the solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource Technology*. 91, 195-200.
- Albuquerque, J.A., González, J., García, D., Cegarra, J., 2004. Agrochemical characterization of “alperujo”, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource Technology*. 91, 195-200.
- Alfano, G., Belli, C., Lustrato, G., Ranalli, G., 2008. Pile composting of two-phase centrifuged olive husk residues: Technical solutions and quality of cured compost. *Bioresource Technology*. 99, 4694-4701.
- Altamirano, A., Schlegel, B., Thiers, O., Miranda, A., Pilquinao, B., Orrego, R., Rocha, C., 2015. Biomass stock and potential energy for the dendroenergy development based on native forests of south-central Chile. *Bosque*. 36, N° 2.
- Álvarez-Rodríguez, J., Muñoz, F., Joy, M., 2009. Nutritive value of crude and extracted two-stage olive cakes produced in Aragón. *REDVET. Revista electrónica de Veterinaria*. 10, (3), 1695-7504.
- Alvarez, P., Santamaría, R., Blanco, C., Granda, M., 2005. Termal degradation of lignocellulosic materials treated with several acids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 74, 337-343.
- Angerosa, F., Servili, M., Selvaggini, R., Taticchi, A., Esposto, S., Montedoro, G.F., 2004. Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality. *Journal of Chromatography A*. 1054, 17–31.
- Anor. PNE-EN ISO 17225-2. Biocombustibles sólidos. Especificaciones y clases de combustibles. Parte 2: Clases de pélets de madera. (ISO 17225-2:2014)

- Arjona, R., García, A., Ollero, P., 1999. Drying of alpeorujo, a waste product of the olive oil mill industry. *Journal of Food Engineering*. 41, (3), 229-234.
- Arteaga-Pérez, L., Segura, C., Espinoza, D., Radovic, J., Jiménez, R., 2015. Torrefaction of *Pinus radiata* and *Eucalyptus globulus*: A combined experimental and modeling approach to process synthesis. *Energy for Sustainable Development*. 29, 13-23
- Arzola, N., Gómez, A., Rincón, s., 2012. The effects of moisture content, particle size and binding agent content on oil palm shell pellet quality parameters. *Ingeniería e Investigación*. 32, (1), 24-29.
- Astudillo, C., 2018. Alperujo: Version v1.0. <<http://doi.org/10.5281/zenodo.1295709>>.
- Atkinson, R. 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment*. 34, 2063-2101.
- Baccouri, B., Temime, S.B., Taamalli, W., Daoud, D., M'Sallem, M., Zarrouk, M., 2007. Analytical characteristics of virgin olive oils from two new varieties obtained by controlled crossing on Meski variety. *Journal of Food Lipids*. 14, (1), 19–34.
- Barbanera, M., Lascaro, E., Stanzione, V., Esposito, A., Altieri, R., Bufacchi, M., 2016. Characterization of pellets from mixing olive pomace and olive tree pruning. *Renewable Energy*. 88, 185-191.
- Barletta, B., Meinardi, S., Simpson, I.J., Haider, A.K., Blake, D.R., Rowland, F.S., 2002. Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan. *Atmospheric Environment*, 36, 3429-3443.
- Barrena, R. 2006. Compostaje de residuos sólidos orgánicos. Aplicación de técnicas respirométricas en el seguimiento del proceso. Memoria de tesis, Departament D'enginyeria Química, Universitat Autònoma De Barcelona.
- Bhattacharya, SC. 2003. Biomass Energy and Densification: A global review with emphasis on developing countries. São Paulo: Centro Nacional de Referência em Biomassa.
- Biedermann, M., Bongartz, A., Mariani, C., Grob, K., 2008. Fatty acid methyl and ethyl esters as well as wax esters for evaluating the quality of olive oils. *European Food Research and Technology*. 228, 65–74.

- Biswas, A. K., Yang, W., Blasiak, W., 2011. Steam pretreatment of Salix to upgrade biomass fuel for wood pellet production. *Fuel processing technology*. 92, 9, 1711-1717.
- Borbon, A., Fontaine, H., Locoge, N., Veillerot, M., Galloo, J.C. 2003a. Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air-Part I: source identification. *Atmospheric Environment*. 37, 4051-4064.
- Borja, R., Raposo, F., Rincón, B., 2006. Treatment Technologies of Liquid and Solid Waste from Two-phase Olive oil mills. *Grasas y Aceites*. 5, (1), 32-46.
- Brenes, M., Romero, C., García, A., Hidalgo, F., Ruiz-Méndez, M.V., 2004. Phenolic compounds in olive oils intended for refining: formation of 4-ethylphenol during olive paste storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52, 8177-8181.
- Briggs, J. L., Maier, D. E., Watkins, B. A., Behnke, K. C., 1999. Effect of ingredients and processing parameters on pellet quality. *Poultry Science*. 78, (10), 1464-1471.
- Broderick, B.M., Marnane, I.S., 2002. A comparison of the C2-C9 hydrocarbon compositions of vehicle fuels and urban air in Dublin, Ireland. *Atmospheric Environment*. 36, 975-986.
- Buttery, B. G. Turnbaugh, J. G., Ling, L. C., 1988. *Journal Agricultural Food Chemistry*. 36, (5) 1006-1009.
- Cabrera, A., Tozzini, C., Espinoza, S., Santelices, R., Bonari, E., 2014. Energy balance in a bioenergy plantation of *Populus deltoides* clone Lux in a site with Mediterranean environment. *Bosque*. 35. N° 2.
- Cabrera, F., 1995. The Olive Oil Mili Wastewater: a Mediterranean Problem. *La calidad de las aguas continentales españolas. Spanish inland water quality. Current state and Research*. 84, (67779), -23-9.
- Cabrera, F., Madejón, E., Romero S.A., López R. 2002. Diagnóstico y estudio de alpechines, orujos y alpeorujos. *Jornadas de investigación y transferencia tecnología al sector oleícola*. Córdoba. 195-199.
- Calvo, A., 2013. Gestión integral de residuos de almazara mediante combinación de procesos físico-químicos. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid.
- Camargo, C., Dunoyer, A., García-Zapateiro, L., 2016. The effect of storage temperature and time on total phenolics and enzymatic activity of saponilla (*Achras sapota* L.). *Revista Facultad Nacional de Agronomía*. 69, (2), 7955-7963.



- Caprino, F., Moretti, V., Bellagamba, F., Turchini, G., Busetto, M., Giani, I., Paleari, M., Pazzaglia, M., 2008, Fatty acid composition and volatile compounds of caviar from farmed white sturgeon (*Acipenser transmontanus*). *Analytica chimica acta*. 617, 139–147.
- Caputo, A.C., Scacchia, F., Pelagagge, P., 2003. Disposal of by-products in olive oil industry: waste to energy solutions. *Applied Thermal Engineering*. 23, 197-214.
- Cardoso, S.M., Coimbra, M.A., Lopes da Silva, J.A., 2003. Calcium-mediated gelation of an olive pomace pectic extract. *Carbohydrate Polymers*. 52, 125-133.
- Caro, J., Gallego, M., Montero, Rosa., 2009. Diferentes metodologías para la evaluación de riesgos originados por compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en ambientes laborales”. *Seguridad y medio ambiente*. Andalucía, N° 113, 20-36.
- Carone, M. T., Pantaleo, A., Pellerano, A., 2011. Influence of process parameters and biomass characteristics on the durability of pellets from the pruning residues of *Olea europaea* L. *Biomass and Bioenergy*. 35, (1), 402-410.
- Carrasco-Pancorbo, A., Cerretani, L., Bendini, A., Segura-Carretero, A., Gallina-Toschi, T., Fernández-Gutiérrez, A., 2005. Analytical determination of polyphenols in olive oils. *Journal of Separation Science*. 28, (9–10), 837–858.
- Caserini, S., Giugliano, M., Pastorello, C., 2008. Traffic emission scenarios in Lombardy region in 1998-2015. *The Science of the Total Environment*. 189, (190), 401-407.
- Castells, X., 2005. Tratamiento y valorización energética de residuos. Fundación universitaria iberoamericana. Madrid
- Castro, A., Asencio, E., Ruiz-Méndez, M.V., Romero, C., Brenes, M., 2015. Production of 4-ethylphenol in alperujo by *Lactobacillus pentosus*. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 11, 30–95.
- CENMA, 2011. <http://www.uchile.cl/portal/investigacion/centros-y-programas/otros-programas/39544/centro-nacional-del-medio-ambiente-cenma>. Acceso, 15 enero 2019.
- CEPAL, 2016. Maritime and Logistics Profile of Latin America and the Caribbean. <http://perfil.cepal.org/l/en/start.html>. Acceso, 2 enero 2019.

- Cert, A., Moreda, W., Perez-Camino, M.C., 2000. Methods of preparation of fatty acid methyl esters (FAME). Statistical assessment of the precision characteristics from a collaborative trial. *Grasas y Aceites*. 51, (6), 447–456.
- Chileoliva. <https://www.chileoliva.cl/es/principal>. Acceso, 15 de septiembre 2017.
- Chimi, H., Rahmani, M., Collard, J., Collard, P., 1990. Rôle des Composés phénoliques. *Revue française des corps gras*. 37, 363–367.
- Choe, E., Min, D., 2006. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 5, (4), 169–186.
- Christoforou, E., Fokaidis, P., 2016. A review of olive mill solid wastes to energy utilization techniques. *Waste Management*. 49, 346–363
- Christoforou, E., Kylili, A., Fokaidis, P., 2016. Technical and economical evaluation of olive mills solid waste pellets. *Renewable Energy*. 96, 33–41
- Civantos López-Villalta, L., 2008. *Obtención del Aceite de Oliva*. 3a Edición. Editorial Agrícola Española, S.A. Madrid.
- CNE (2010a). *Balances energéticos*. Comisión Nacional de Energía. <http://www.cne.cl/estadisticas/balances-energeticos>. Acceso, 15 de septiembre 2018.
- Codex alimentarius, 1981. Standard for olive oils and olive pomace oils codex stan 33-1981, Adopted in 1981. Revision: 1989, 2003, 2015. Amendment: 2009, 2013.
- Coma, J., Bonet, J., 2004. *Producción ganadera y contaminación ambiental*. XX Curso de especialización FEDNA. Grupo Vall Companys. Barcelona. Departamento de construcción y vías rurales de la E.T.S.I. Agrónomos de la Universidad Politécnica de Madrid. <http://www.cvr.etsia.upm.es>. Acceso 12 octubre 2018.
- Dalai, A., Schoenau, G., Das, G., Adapa, P., 2006. Volatile Organic Compounds emitted during High-temperature Alfalfa Drying. *Biosystems Engineering*. 94, (1), 57–66.
- Dally, D.B., Mullinger, A.P., 2002. *Utilization of Olive Husks for Energy Generation*; Department of Chemical Engineering, Australia; 1999-2000
- De la Casa, J., Castro. E., 2014, Recycling of washed olive pomace ash for fired clay brick manufacturing. *Construction and Building Materials*. 61, 320–326.
- De la Casa, J., Romero, I., Jiménez, J., Castro, E., 2012. Fired clay masonry unit production incorporating two-phase olive mill waste (alperujo). *Ceramics International*. 38, (6), 5027–5037.

- De la Torre, A., 2015. Aceite de oliva virgen. calidad nutricional y propiedades saludables. Tesis doctoral. Universidad de Granada, España.
- Dexter, J., Siemers, D., Head, J., Miller, D., 1998. Multi-zonemethodfor controlling wocand nox emissions ina flatline conveyorwafer drying system. Patent Number: 5,749,160.
- Díaz-vaz, J., Ananías, R.A., Rodríguez, S., Torres, M., Fernández, A., Poblete, H., 2009. Compression wood in *Pinus radiata* II: Density and chemical composition. Maderas, Ciencia y tecnología. 11, (2), 139-151
- Díez, E., Rosa, I., “Gestión de Precios”, España, Quinta edición, 2008.
- Dorado, A., Husni, S., Pascual, G., Puigdemlivil, C., Gabriel. D., 2014. Inventory and treatment of compost maturation emissions in a municipal solid waste treatment facility. Waste Management. 34, 344–351.
- Ecoinvent, 2016. Ecoinvent 3.3 <https://www.ecoinvent.org/database/ecoinvent-33/ecoinvent-33.html>. Acceso 31 mayo 2018).
- ECOTEC, 2013 <http://portal.mma.gob.cl/wp-content/uploads/2017/06/ECOTEC-Ingenieria.pdf>. Acceso 22 enero 2019.
- EEA, Agencia Europea de Medio Ambiente (2007). EMEP/CORINAIR Atmospheric Emission Inventory guidebook-2007. <http://www.eea.europa.eu/publications/EMEPCORINAIR5>. Acceso, 20 de septiembre 2018.
- Eida, M.F., Nagaoka, T., Wasaki, J., Kouno, K., 2011. Evaluation of cellulolytic and hemicellulolytic abilities of fungi isolated from coffee residue and sawdust composts. Microbes and Environments. 26, 220–227.
- Elías, X., 2003. Emisiones a la atmosfera y correcciones. Tipo de Hornos.
- EN 13.725:2003, 2003 “Air quality - Determination of odour concentration by dynamic olfactometry”. <https://shop.bsigroup.com/ProductDetail/?pid=000000000030148994>. Acceso, 12 de diciembre 2018.
- Escobar, J., Weil, E., 2018. Identificación de la Cadena Productiva de Elaboración de Pellets de Madera. CORFO, Chile.
- Espionola, L., 1997. Evolución de costes para la determinación de la capacidad de producción de una almazara. Grasas y aceites. 48, 25-29.

- Fagernäs, L., Brammer, J., Wilén, C., Lauer, M., Verhoeff, F., 2010. Drying of biomass for second generation synfuel production. *Biomass and Bioenergy*. 34, (9), 1267-1277.
- Fan, L.T., Gharpuray, M.M., Lee, Y.H., 1987. In *Cellulose Hydrolysis*. Biotechnology Monographs, New York, NY: Springer-Verlag.
- FAO, 1986. Food and Nutrition Paper 14, 7, Roma.
- Fazzalari, F A., 1978. Editor, Compilation of Odor and Taste Threshold Data, ASTM Data Series DS 48<sup>a</sup>.
- Fernández-Bayo, J.D., 2008. Valoración de la efectividad de vermicomposts de residuos vitivinícolas y oleícolas en el control de plaguicidas en suelos. Tesis doctoral. Universidad de Granada. España.
- Fernández-Puratich H., Hernández, D., Lerma Arce, V., 2017. Characterization and cost savings of pellets fabricated from *Zea mays* waste from corn mills combined with *Pinus radiata*. *Renewable Energy*. 114, 448-454.
- Fernández-Puratich, H., Oliver-Villanueva, J.V., Lerma-Arce, V., García, M.D., Raigón, M.D., 2017. Estudio de *Paulownia* spp. como cultivo forestal de rotación corta para fines energéticos en condiciones mediterráneas. *Madera y Bosques*. 23, (3), 15-27.
- Fernández, A., 2014. Transformación de subproductos y residuos de agroindustria de cultivos templados, subtropicales y tropicales en carne y leche bovina. Ediciones INTA. Primera edición.
- Fiestas Ros de Ursinos, J., 1986. Current status and technology concerning the problem posed by vegetation water. Proc. International Symposium on Olive By-products Valorization. FAO, UNDP, Sevilla, 11-15.
- Filbakk, T., Jirjis, R., Nurmi, J., Høibø, O., 2011. The effect of bark content on quality parameters of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) pellets. *Biomass and Bioenergy*. 35, 3342-3349.
- Font, X., Artola, A., Sánchez, A., 2011. Detection, composition and treatment of volatile organic compounds from waste treatment plants. *Sensors (Basel)*. 11(4), 4043-4059.
- Franke, M., & Rey, A., 2006. Pelleting quality. *World Grain*, 78-79.

- Galli, C., Visioli, F. 1999. Antioxidant and other activities of phenolics in olives olive oil, typical components of the mediterranean diet. *Lipids*. 34, 23-26.
- Gautrois, M., Koppmann, R. 1999. Diffusion technique for the production of gas standards for atmospheric measurements. *Journal of Chromatography A*. 848, 239-249.
- Generalitat de Catalunya, 2011. Comisión Interdepartamental del Cambio Climático. Guía Práctica para el Cálculo de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI).
- Geyer, W.A., De Wyke, J., Walawender. W.P., 2000. Biomass and gasification properties of young populus clones. *Wood and Fiber Science*. 32, (3), 375-384.
- Gharby, S., Harhar, H., Guillaume, D., Haddad, A., Charrouf, Z., 2012. The origin of virgin argan Oil's high oxidative stability unraveled. *Natural product communications*. 7, 621–624.
- Giannoutsou, E.P., Meintanis, C., Karagouni, A.D., 2004. Identification of yeast strains isolated from a two-phase decanter system olive oil waste and investigation of their ability for its fermentation. *Bioresource Technology*. 93, 301–306.
- Gómez de la Cruz, F., Casanova-Peláez, P., Palomar-Carnicero, J., Cruz-Peragóna, F., 2017. Characterization and analysis of the drying real process in an industrial olive-oil mill waste rotary dryer: A case of study in Andalusia. *Applied Thermal Engineering*. 116, 1-10.
- Gómez-Alonso, S., Mancebo-Campos, V., Salvador, M.D., Fregapane, G., 2007. Evolution of major and minor components and oxidation indices of virgin olive oil during 21 months storage at room temperature. *Food Chemistry*. 100, 36–42.
- Grover, P.D., Mishra, S.K., 1996. Biomass briquetting: technology and practices: Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Guenther, A., 2002. The contribution of reactive carbon emissions from vegetation to the carbon balance of terrestrial ecosystems. *Chemosphere*. 49, 837–844.
- Guillen, R., Heredia, A., Felizón, B., Jiménez, A., Montano, A., Fernández- Bolaños, J. 1992. Fiber fraction carbohydrates in *Olea-Europaea* (Gordal and Manzanilla Var). *Food Chemistry*. 44, 173-178.
- Guner, O., Demirkol, A., Karagul Yuceer, Y., Ozmen Togay, S., Isleten Hosoglu, M., Elibol, M., 2017. Production of flavor compounds from olive mill waste by

- Rhizopus oryzae and Candida tropicalis. Brazilian journal of microbiology. 4, (8), 275–285.
- Gunesser, O., Demirkol, A., Karagul Yuceer, Y., Ozmen Togay, S., Isleten Hosoglu, M., Elibol, M., 2017. Production of flavor compounds from olive mill waste by Rhizopus oryzae and Candida tropicalis. Brazilian journal of microbiology, 4, (8), 275–285.
  - Gysling, J., Soto, D., 2017. Industria Forestal primaria en Chile. Registro de propiedad intelectual: 280220. ISBN: 978-956-318-130-2.
  - Hachicha, S., Sallemi, F., Medioub, K., Hachicha, R., Ammar, E., 2008. Quality assessment of composts prepared with olive mill wastewater and agricultural wastes. Waste Management. 28, 2593-2603.
  - Hakola, H., Tarvainen, V., Laurila, T., Hiltunen, V., Hellén, H., Keronen, P. 2003. Seasonal variation of VOC concentrations above a boreal coniferous forest. Atmospheric Environment. 37, 1623-1634.
  - Haluk, J.P., Trojanowski, J., 1986. Delignification du bois de peuplier par ozonolyse en milieu aqueux. Holzforschung. 40, 237-248.
  - Hamilton, T.J., Dale, B.E., Ladisch, M.R., Taso, G.T. 1984. Effect of ferric tartrate/sodium hydroxyde solvent pretreatment on enzyme hydrolysis of cellulose in corn residue. Biotechnology and Bioengineering. 26, 781-787.
  - Harley, R.D., Deschard, G., Keene, A.S. 1985. Effect of ammonia on the phenolics and other chemical constituents of cell walls cereal straws in relation to wall biodegradability and digestion by ruminants. En “New approaches to research on cereal carbohydrates”. Ed. Hil, R.D., Munck, L. Elsevier science. Amsterdam. 319-321.
  - Hermoso, M., Uceda, M., García-Ortiz, A., Morales, J., Frías, L., Fernández, A., 1991. Elaboración de aceite de oliva de calidad. Comunicación I+D Agroalimentaria 5/91. Junta de Andalucía. Sevilla.
  - Hernández, D., Astudillo, C.A., Fernández-Palacios, E., Cataldo, F., Tenreiro, C., Gabriel, D., 2018. Evolution of physical-chemical parameters, microbial diversity and VOC emissions of olive oil mill waste exposed to ambient conditions in open reservoirs. Waste Management. 79, 501–509).

- Hernández, D., Astudillo, L., Gutiérrez, M., Tenreiro, C., Retamal, C., Rojas, C., 2014. Biodiesel production from an industrial residue: alperujo. *Industrial Crops and Products*. 52, 495-498.
- Holtzapfle, J., 1984. The effect of organosolv-pretreatment on the enzymatic hydrolysis of poplar. *Biotechnology and Bioengineering*. 26, 670-676.
- Hortal, M., López, C., Calero, M., Ferreira, B., Espí, J., 2008. *Guía de tecnologías limpias en el ambiente de olores*. INTENE.
- <http://gb.oversea.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=CN104724783A&dbcode=SCPD>. Acceso, 18 de noviembre de 2018
- <http://portal.mma.gob.cl>. Acceso, 28 de octubre 2018.
- [http://www.aoac.org/aoac\\_prod\\_imis/AOAC/Publications/Official\\_Methods\\_of\\_Analysis/AOAC\\_Member/Publications/OMA/AOAC\\_Official\\_Methods\\_of\\_Analysis.aspx](http://www.aoac.org/aoac_prod_imis/AOAC/Publications/Official_Methods_of_Analysis/AOAC_Member/Publications/OMA/AOAC_Official_Methods_of_Analysis.aspx). Acceso, 15 de octubre 2018.
- <http://www.din.de/de>. Acceso, 20 de septiembre 2018.
- <http://www.energia.gob.cl>. Acceso, 14 de septiembre 2018.
- <http://www.fao.org/3/I7034ES/i7034es.pdf>. Acceso, 10 de septiembre 2018.
- <http://www.infoagro.com>. Acceso, 2 de octubre 2018.
- <https://patents.google.com/patent/EP0718397A2/fr>. Acceso, 15 de noviembre 2018
- <https://patents.google.com/patent/EP0718397A3/en29>. Acceso, 16 de noviembre de 2018
- <https://patents.google.com/patent/EP2789598A1/en>. Acceso, 15 de noviembre 2018
- <https://patents.google.com/patent/US20090023815/de>. Acceso, 16 de noviembre 2018
- <https://patents.google.com/patent/WO2014155141A2/en>. Acceso, 16 de noviembre de 2018
- [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en\\_EP&FT=D&CC=CN&NR=107986370A&KC=A](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&CC=CN&NR=107986370A&KC=A). Acceso, 19 de noviembre 2018
- <https://www.chileoliva.cl/es/principal/>. Acceso, 5 de octubre 2018.
- <https://www.corfo.cl/sites/cpp/home>. . Acceso, 6 de octubre 2018.
- <https://www.eltiempo.es>. Acceso, 14 de octubre 2016.
- <https://www.iso.org/standard/59456.html>. Acceso, 29 de noviembre 2018.
- <https://www.odourthreshold.com>. 10 de noviembre 2018.

- [https://www.prochile.gob.cl/wpcontent/uploads/2018/03/pmp\\_pellet\\_madera\\_italia.pdf](https://www.prochile.gob.cl/wpcontent/uploads/2018/03/pmp_pellet_madera_italia.pdf). Acceso, 28 de octubre 2018.
- IEA. 2008. International energy outlook 2008. International Energy Agency and Organization for Economic Cooperation and Development, Paris, France. Acceso, 20 de septiembre 2017.
- Instituto Nacional de Normalización, NCh 1245
- Instituto Nacional de Normalización, NCh 841 of 78
- International Olive Council, <http://www.internationaloliveoil.org/>. Acceso, 5 de octubre 2018
- Jauhiainen, J., Martin-Gullon, I., Conesa, J., Font, R., 2005. Emissions from pyrolysis and combustion of olive oil solid waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 74, 512–517.
- Jiménez, A., Rodríguez, R., Fernández-Caro, I., Guillen, R., Fernández-Bolaños, J., Heredia, A. 2001. Olive fruit cell wall: Degradation of pectic polysaccharides during ripening. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 49, 409-415.
- Kalua, C.M., Allen, M.S., Bedgood, D.R., Bishop, JrA.G., Prenzler, P.D., Robards, K., 2007. Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: A critical review. *Food Chemistry*. 10, 273-286.
- Kamikawa, D., Kuroda, K., Inoue, M., Kubo, S., Yoshida, T., 2009. Evaluation of combustion properties of wood pellets using a cone calorimeter. *Journal of Wood Science*. 55, (6), 453-457.
- Kapellakis, I.E., Tsagarakis, K.P., Crowther, J.C., 2008. Olive oil history, production and by-product management. *Environmental Science and Biotechnology*. 7, 1-26.
- Kavdir, Y., Killi, D., 2008. Influence of olive oil solid waste applications on soil pH, electrical conductivity, soil nitrogen transformations, carbon content and aggregate stability. *Bioresource Technology*. 99, (7), 2326–2332.
- Kawashima, H., Minami, H., Hanai, Y., Fushimi, A., 2006. Volatile organic compound emission factors from roadside measurements. *Atmospheric Environment*. 40, 2301-2312.
- Kelly, T.J., Holdren, M.W., 1995. Applicability of canisters for sample storage in the determination of Hazardous air pollutants. *Atmospheric Environment*. 29, 2595-2608.



- Kesselmeier, J., Staudt, M., 1999. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 33, 23-88.
- Kiritsakis, A., 1992. *El aceite de oliva*. Ed. A. Madrid Vicente Ediciones. Madrid.
- Kylili, A., Christoforou, E., Fokaides, P., 2016. Environmental evaluation of biomass pelleting using Life Cycle. *Biomass and bioenergy*. 84, 107-117.
- Landines, P.M.A., Zambrano, N.J.A., 2009. La oxidación lipídica en la cadena de producción acuícola. *Revista de Investigación Agraria*. 1, 13–22.
- Langarica-Fuentes, A., Zafar, U., Heyworth, A., Brown, T., Fox, G., Robson, G.D., 2014. Fungal succession in an in-vessel composting system characterized using 454 pyrosequencing. *FEMS Microbiology Ecology*. 88, 296–308.
- Laumbach, R., Kipen, H., 2012. Respiratory health effects of air pollution: update on biomass smoke and traffic pollution. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*. 129, 3–11.
- Lehtikangas, P., 2000. Storage effects on pelletised sawdust, logging residues and bark. *Biomass and Bioenergy*. 19, (5), 287-293.
- Li, Ya Dong., Liu, H., 2000. High-pressure densification of wood residues to form an upgraded fuel. *Biomass and Bioenergy*. 19, (3), 177-186.
- Lin, T., Sree, U., Tseng, S., Chiu, H., Wu, C., Lo, J., 2004. Volatile organic compound concentrations in ambient air of Kaohsiung petroleum refinery in Taiwan. *Atmospheric Environment*. 38, 4111-4122.
- Liu, Y., Shao, M., Fu, L., Lu, S., Zeng, L., Tang, D., 2008a. Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I. *Atmospheric Environment* 42, 6247-6260.
- López, M., Nichols, N., Dien, B., Moreno, J., Bothast, R. 2004. Isolation of microorganisms for biological detoxification of lignocellulosic material. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 64, 125-131.
- Lyu, S.W., Blum, U. 1990. Effects of ferulic acid, an allelopathic compound, on net P, K, and water-uptake by cucumber seedlings in a split-root system. *Journal of Chemical Ecology*. 16, 2429-2439.

- Lyu, S.W., Blum, U., Gerig, T.M., Obrien, T.E. 1990. Effects of mixtures of phenolic-acids on phosphorus uptake by cucumber seedlings. *Journal of Chemical Ecology*. 16, 2559-2567.
- Madrid, F., De la Rubia, T., Martínez, J., 1996. Effect of *Phanerochaete flavido-alba* on arom. *Toxicological and Environmental Chemistry*. 51, (1-4), 161-168.
- Mani, S., Tabil, L. G., Sokhansanj, S., 2006. Effects of compressive force, particle size and moisture content on mechanical properties of biomass pellets from grasses. *Biomass and Bioenergy*, 30, (7), 648-654.
- Manna, C., Della Ragione, F., Cucciolla, V., Borriello, A., D'Angelo, S; Galletti, P., Zappia, V., 1999. Biological effects of hydroxytyrosol, a polyphenol from olive oil endowed with antioxidant activity. *Advances in Experimental Medicine and Biology*. 472, 115- 130.
- Markou, D., Georgakakis, Plagou, K., Salakou, G., Christopoulou, N., 2010. Balanced Waste Management of 2- and 3-Phase Olive Oil Mills in Relation to the Seed Oil Extraction Plant. *Terrestrial and Aquatic Environmental Toxicology Global Science Books*.
- Marra, R., Vinale, F., Cesarano, G., Lombardi, N., D'Errico, G., Crasto, A., Mazzei, P., Piccolo, A., Incerti, G., Woo, S.L., Scala, F., Bonanomi, G., 2018. Biochars from olive mill waste have contrasting effects on plants, fungi and phytoparasitic nematodes. *PLoS One*. 13, 1–24.
- Martín, J., Sampedro, I., García-Romera, I., García-Garrido, J.M., Ocampo, J.A., 2002. Arbuscular mycorrhizal colonization and growth of soybean (*Glycine max*) and lettuce (*Lactuca sativa*) and phytotoxic effects of olive mill residues. *Soil Biology and Biochemistry*. 34, 1769-1775.
- Martínez, L., 1994. *Tecnologías complementarias en la industria alimentaria*, 175-207. ISBN: 84-88218-24-9.
- Martinsson, L., Österberg, S., 2004. *Pelletising Using Forest Residues and Salix as Raw Materials—A Study of the Pelletising Properties*. Report 876 Värmeforsk, Stockholm, Sweden. Swedish. Summary in English.
- Masghouni, M., Hassairi, M., 2000. Energy applications of olive-oil industry by-products: I. The exhaust foot cake. *Biomass Bioenerg*. 18, 257-262.

- McClenney, W.A., Colon, M. (1998). Measurement of volatile organic compounds by the US Environmental Protection Agency Compendium Method TO-17 Evaluation of performance criteria. *Journal of Chromatography A*. 813, 101-111.
- Middelhoven, W.J., 2002. Identification of yeasts present in sour fermented foods and fodders-Protocol. *Molecular Biotechnology*. 21, 279–292.
- MINAGRI, 2018. Ficha nacional de políticas agrarias (ODEPA).
- Miranda, T., Arranz, J., Montero, I., Román, R., Rojas, C.V., Nogales, S., 2012. Characterization and combustion of olive pomace and forest residue pellets. *Fuel Processing Technology*. 103, 91-96
- Molina, E., Nefzaoui, A., 1996. Recycling of olive oil by-products: possibilities of utilization in animal nutrition. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 38, 227-235.
- Molina, E., Yañez, D.R., Moumen, A., Martín, A.I., 2003. Rumial degradability and in vitro intestinal digestibility of sunflower meal and in vitro digestibility of olive by-products supplemented with urea or sunflower meal: comparison between goats and sheep. *Animal Feed Science and Technology*. 110, 3-15.
- Montgomery, J., 1995, *Groundwater Chemicals Desk Reference*, 3rd Edition,
- Morales, M. T., Rios, J. J., Aparicio, R., 1997. Changes in the Volatile Composition of Virgin Olive Oil during Oxidation: Flavors and Off-Flavors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 45, 2666–2673
- Morales, M.T., Luna, G., Aparicio, R., 2005. Comparative study of virgin olive oil sensory defects. *Food Chemistry*. 91, 293–301.
- Morata, D., 2011. *Energía geotérmica en Chile: un desafío urgente para el país*, Santiago. <http://www.elmostrador.cl/opinion/2011/03/27/energia-geotermica-en-chile-un-desafio-urgente-para-el-pais/>. Acceso, 17 de Mayo 2018.
- Moreno-López, M., Martín-Domínguez, I., Alarcón-Herrera, M., 2011. Pellets de desechos madereros: Un combustible alternativo viable en México. Conference paper. 3er Congreso Internacional de Energías Alternativas CINEA. Instituto Politécnico Nacional, At Queretaro, Qro. Mexico.
- Munson, M.S.B., Field, F.H., 1966. Chemical Ionization Mass Spectrometry. I. General Introduction. *Journal of the American Chemical Society*, 88, 2621-2630.

- Murphy, C. F., Allen, D.T., 2005. Hydrocarbon emissions from industrial release events in the Houston-Galveston area and their impact on ozone formation. *Atmospheric Environment*. 39, 3785-3798.
- Na, K., Kim, Y.P., Moon, K., Moon, I., Fung, K., 2001. Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea. *Atmospheric Environment*. 35, 2747-2756.
- Nagata, Y., 2003. Odor Measurement Review, Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method. Ministry of Environmental Government of Japan. 122–123.
- Niaounakis, M., Halvadakis, C., 2006. Olive Processing Waste Mangement, 2ª edición, 23-60.
- Nielsen, N.P.K., Gardner, D.J., Poulsen, T., Felby, C., 2009. Importance of temperature, moisture content, and species for the conversion process of wood residues into fuel pellets. *Wood and Fiber Science*. 41, (4), 414-425.
- Ntougias, S., Zervakis, G., Ehaliotis, C., Kavroulakis, N., Papadopoulou, K., 2006. Ecophysiology and molecular phylogeny of bacteria isolated from alkaline two-phase olive mill wastes. *Research in Microbiology*. 157, 376–385.
- Oliver, A., Khanna, M., 2017. Demand for biomass to meet renewable energy targets in the United States: implications for land use. *Bioenergy*. 9, 1476–1488
- Oliver, A., Khanna, M., 2017. Demand for biomass to meet renewable energy targets in the United States: implications for land use. *Bioenergy*. 9, 1476–1488.
- OpenLCA., 2017. <http://www.openlca.org/>. Acceso, 20 de noviembre 2018
- Organic S.A. 2009. Artículo publicado en la web: [http://organicsa.net/relacion- cn-en-el-compost.html](http://organicsa.net/relacion-cn-en-el-compost.html). Acceso, 20 de septiembre 2018
- Ouazzane, H., Laajine, F., El Yamani, M., El Hilaly, J., Rharrabti, M-Y. Amarouch, D. Mazouzi, Y., 2017. Olive Mill Solid Waste Characterization and Recycling opportunities: A review. *Journal of Materials and Environmental Sciences*. 8, (8), 2632-2650.
- Padilla-Rivera, A., Barrette, J., Blanchet P., Thiffault E. 2017. Environmental Performance of Eastern Canadian Wood Pellets as Measured Through Life Cycle Assessment. *Forests*. 8, 352.

- Papaioannou, E.H., Patsios, S.I., Karabelas, A.J., Philippopoulo, N.A., 2013. Characterization of condensates from an indirect olive oil pomace drying process: The effect of drying temperature. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1, (4), 831-837.
- Paul, D., Jacopian, V., Tiersch, B., Philpp, B., 1986. Morphological changes in sugar cane bagasse by mild alkali treatment. *Cellulose Chemistry and Technology*. 20, 357-367.
- Pellet@las, 2009a. Development and promotion of a transparent European Pellets Market Creation of a European real-time Pellets Atlas Pellet market country report, SPAIN ETA Florence Renewable Energies, srl.
- Pérez-Camino, C., Moreda, W., Rateos, R., Cert, A., 2002. Determination of esters of fatty acids with low molecular weight alcohols in olive oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 50, 4721–4725.
- Peterson, B., Carl, P., Boudt, K., Bennett, R., Ulrich, J., Zivot, E., Dries, C., Eric, H., Lestel, M., Balkissoon, K., Wuertz, D., 2014.: R Package ‘PerformanceAnalytics’, <[http:// r-forge.r-project.org/projects/returnanalytics/](http://r-forge.r-project.org/projects/returnanalytics/)>. Accessed 10 de octubre 2018.
- Pietsch, W., 2002. Agglomeration technologies. *Agglomeration Processes: Phenomena, Technologies, Equipment*, 133-138.
- Pozzi, M., Filippín, A., Matías, C., Hammann, A., 2010. Posibilidad de uso del Alpechín en Fertilización de Tierras Agrícolas. *Información Tecnológica*. 21, (4), 117-123.
- Puente, C., Ramarason, R., 2006. Medición y análisis de los compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera: últimas técnicas, aplicabilidad y resultados a nivel europeo. *Revista ION. Bucaramanga*, 9, (1), 43 - 47.
- Ramos-Cormenzana, A., Monteoliva-Sánchez, M. 2000. Potencial biofarmacéutico de los residuos de la industria oleícola. *Ars Pharma*.
- Rappert, S., Müller, R., 2005. Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industries. *Waste Management*. 25, 887– 907.
- Ras, M.R., Borrull, F., Marcé; R.M., 2008. Sampling and preconcentration techniques to the determination of volatile organic compounds in air samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 28, 347-361.

- Rasmussen, J.A., Einhellig, F.A. 1977. Synergistic inhibitory effects of para- coumaric and ferulic acids on germination and growth of grain-sorghum. *Journal of Chemical Ecology*. 3, 197-205.
- Rastrelli, L., Passi, S., Ippolito, F., Vacca, G., Simone, F., 2002. Rate of Degradation of r- Tocopherol, Squalene, Phenolics, and Polyunsaturated Fatty Acids in Olive Oil during different storage conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 50, 5566–5570.
- Rebolledo-Leiva, R., Angulo- Meza, L., Iriarte, A., González-Araya, M. 2017. Joint carbon footprint assessment and data envelopment analysis for the reduction of greenhouse gas emissions in agriculture production. *Science of The Total Environment*. (593–594), 36-46.
- Reiners, J., Grosch, W., 1998. Odorants of virgin olive oils with different flavor profiles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 46, (7), 2754–2763.
- Reissell, A., MacDonald, C., Roberts, P., Arey, J., 2003. Characterization of biogenic volatile organic compounds and meteorology at Azusa during the SCOS97-NARSTO. *Atmospheric Environment*. 37, 181-196.
- Reynolds, T., 1989. Comparative effects of heterocyclic-compounds on inhibition of lettuce fruit germination. *Journal of Experimental Botany*. 40, 391-404.
- Rincón, B., Bujalance, L., Feroso, F.G., Martín, A., Borja, R., 2014. Effect of Ultrasonic Pretreatment on Biomethane Potential of Two-Phase Olive Mill Solid Waste: Kinetic Approach and Process Performance. *Scientific World Journal*. 648624.
- Rivera, J., Lima, J., 2018. Análisis del costo de sustituir consumo de leña por gas natural, gas licuado de petróleo, kerosene o pellets. Intelis, Universidad de Chile.
- Rodríguez, G., Rodrigues, R., Jimenez, A., Guillén, R., Fernández-Bolaños, J., 2007. Effect of steam treatment of on the composition, enzymatic saccharification, and in vitro digestibility of alperujo. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55, 136–142.
- Roig, A., Cayuela, M. L., Sánchez-Monedero, M. A., 2006. An overview on olive mill wastes and their valorization methods. *Waste Management*. 26, 960-969.

- Romero del Rio, I., 2015. Evaluación de indicadores de la calidad del aceite de oliva virgen: fortalezas, debilidades y oportunidades. Universidad de Sevilla, Tesis Doctoral.
- Ryan, D., Antolovich, M., Prenzler, P., Robards, K., Lavee, S., 2002. Biotransformations of phenolic compounds in *Olea europea*. *Scientia Horticulturae*. 92, 147-176.
- Ryan, D., Robards, K., 1998. Phenolic compounds in olives. *Analyst*. 123: 31R- 44R.
- Sahasrabudhe, S., Rodriguez-Martinez, V., O'Meara, M., Farkas, B., 2017. Density, viscosity, and surface tension of five vegetable oils at elevated temperatures: Measurement and modeling. *International journal of food properties*. 20, 1965–S1981
- Sáiz-Jiménez, C., De Leeuw, J.W. y Gómez-Alarcón, G., 1987. Sludge from the waste water of the olive processing industry: a potential soil fertilizer. *Science of the Total Environment*. 62, 445-452.
- Sáiz, C., De Leeuw, J., Gomez, G., 1987. Sludge from the waste water of the olive processing industry: a potential soil fertilizer. *Science of the Total Environment - Journal - Elsevier*. 62, 445-452.
- Sampedro, I., D'Annibale, A., Ocampo, J.A., Stazis, S.R., García-Romera, I., 2005. Bioconversion of olive-mill dry residue by *Fusarium lateritium* and subsequent impact on its phytotoxicity. *Chemosphere*. 60, 1393–1400.
- Sampedro, I., Romero, C., Ocampo, J.A., Brenes, M., García-Romera, I., 2004a. Removal of monomeric phenols in dry mill olive residue by saprobic fungi. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52, 4487-4492.
- Sánchez-Monedero, M., Roig, A., Paredes, C., Bernal, M.P., 2001. Nitrogen transformation during organic waste composting by the Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures. *Bioresource Technology*. 78, 301-308.
- Sanchez, José y Andrés, Alcantara 2007. Compuestos orgánicos volátiles en el medio ambiente. *Contaminación y Salud*. Madrid: 375 - 401.
- Sapag, N., 2007. Proyectos de Inversión formulación y evaluación. Segunda edición. Pearson. Chile.

- Siles, J.A., Rachid, C.T.C.C., Sampedro, I., García-Romera, I., Tiedje, J.M., 2014. Microbial diversity of a Mediterranean soil and its changes after biotransformed dry olive residue amendment. *PLoS One*, 9.
- Soto, G., Núñez, M., 2008. Manufacturing pellets of charcoal, using sawdust of *Pinus radiata* (D. Don), as a binder material. *Maderas: Ciencia y Tecnología*, 10, (2), 129-137.
- Soto, N., 2017. Generación de pellets y compost a partir de residuos agrícolas. Memoria de título. Universidad de Valparaíso.
- Ståhl, M., Berghel, J., 2011. Energy efficient pilot-scale production of wood fuel pellets made from a raw material mix including sawdust and rapeseed cake. *Biomass and Bioenergy*, 35, (12), 4849-4854.
- Steel, H., Buchan, D., De Neve, S., Couvreur, M., Moens, T., Bert, W., 2013. Nematode and microbial communities in a rapidly changing compost environment: how nematode assemblages reflect composting phases. *European Journal of Soil Biology*. 56, 1–10.
- Stockberger, P., 1993. An overview of near-commercial and commercial solvent-based pulping processes. *Tappi Journal*. 76, 71-74.
- Strezov, B., Evans, T., 2014. *Biomass Processing Technologies*. s.l. : CRC Press.
- Sultana, A., Kumar, A., Harfield, D., 2010. Development of agri-pellet production cost and optimum size. *Bioresource Technology*. 101, 5609–5621
- Sun, J., Mao, F., Sun, X., Sun, R., 2004. Comparative study of hemicelluloses isolated with alkaline peroxide from lignocellulosic materials. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 24, 239-262.
- Sung, wen-chieh., 2013. Volatile constituents detected in smoke condensates from the combination of the smoking ingredients sucrose, black tea leaves, and bread flour. *Journal of food and drug analysis*. 21, 292-300.
- Telmo, C., Lousada, J., 2011. Heating values of wood pellets from different species. *Biomass and bioenergy*. 35, (7), 2634-2639.
- Thomas, M., Vliet, T., Van, P., Van der. A.F.B., 1998. Physical quality of pelleted animal feed. 3. Contribution of feedstuff components. *Animal Feed Science and Technology*. 70, (1/2), 59-78.



- Tortosa, G., Castellano-Hinojosa, A., Correa-Galeote, D., Bedmar, E.J., 2017. Evolution of bacterial diversity during two-phase olive mill waste (alperujo) composting by 16S rRNA gene pyrosequencing. *Bioresource Technology*. 224, 101–111.
- Toscano, G., Riva, G., Pedretti, E. F., Corinaldesi, F., Mengarelli, C., Duca, D., 2013. Investigation on wood pellet quality and relationship between ash content and the most important chemical elements. *Biomass and Bioenergy*. 56, 317-322.
- Uasuf A., & Becker, G., 2011. Wood pellets production costs and energy consumption under different framework conditions in Northeast Argentina. *Biomass and Bioenergy* 1357-1366.
- Úbeda Sánchez, Y., 2008. Jornada de aplicación de la olfatometría al control y solución de la problemática ambiental por olores. Centro de tecnologías Limpias (CTL) Valencia.
- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos. 1994. Method 18 - Measurement of Gaseous organic compound emissions by gas chromatography. Text of Test Method 18, 40 CFR Part 60, Appendix A - VOC by GC. <http://www.epa.gov/ttn/emc/methods/method18.html>. Acceso, 10 octubre 2018.
- USEPA. Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos. 2009a. Code of Federal Regulations. Title 40--Protection of Environment. Chapter I-Environmental Protection Agency. Part 51—Requirements for preparation, adoption and submittal of implementation plants. 51.100. Definitions. [http://www.epa.gov/ttn/naaqs/ozone/ozonetech/def\\_voc.htm](http://www.epa.gov/ttn/naaqs/ozone/ozonetech/def_voc.htm). Acceso, 10 octubre 2018.
- Velasco, J., Dobarganes, C., 2002. Oxidative stability of virgin olive oil. Version of record online. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 104, 661–676.
- Verlinden, M.S., Broeckx, L.S., Van den Bulcke, J., Van Acker, J., Ceulemans, R., 2013. Comparative study of biomass determinants of 12 poplar (*Populus*) genotypes in a high-density short-rotation culture. *Forest Ecology and Management* .307 101–111.
- Vichi, S., Pizzale, L., Conte, L.S., Buxaderas, S., Lopez-Tamames, E., 2003a. Solid-phase microextraction in the analysis of virgin olive oil volatile fraction:

- modifications induced by oxidation and suitable markers of oxidative status. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51, (22), 6564-657.
- Vilar, J., Enrique, J., La olivicultura internacional difusión histórica, análisis estratégico y visión descriptiva. 2018. Fundacion Caja Rural de Jaén, España
  - Wagner, W., Pruss, A., 2002. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *Journal of Physical & Chemical Reference Data*. 31, (2), 387-536.
  - Werkelin, J., Skrifvars, B.J., Zevenhoven, M., Holmbom, B., Hupa, M., 2010. Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels. *Fuel*. 89, (2), 481-493.
  - Williams, J., 2004. *Organic Trace Gases in the Atmosphere: An Overview*. *Environmental Chemistry*. 1, 125-136.
  - www. <http://portal.mma.gob.cl>. Acceso, 5 de octubre 2018.
  - www. <http://www.energia.gob.cl> . Acceso, 6 de octubre 2018.
  - www.wolframalpha.com derivadas. 15 de noviembre 2018.
  - Yassaa, N., Meklati, B.Y., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Ciccioli, P., 2001. Polar and non-polar volatile organic compounds (VOCs) in urban Algiers and saharian sites of Algeria. *Atmospheric Environment*. 35, 787-801.
  - Yassi, A., Kjellstrom, T., Dekok, T., Guidotti, T., 2002. *Salud ambiental básica*. México DF: Programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente, oficina regional para América Latina y El Caribe.
  - Zhang, Y., McKechnie, J., Cormier, D., Lying R., Mabee, W., Ogino, A., MacLean, H. 2010. Life Cycle Emissions and Cost of Producing Electricity from Coal, Natural Gas, and Wood Pellets in Ontario. *Canada Environmental Science and Technology* 44, (1), 538-544.
  - Zhu, H., Wang, S., Shoemaker, C., 2016. Volatile constituents in sensory defective virgin olive oils. *Flavour and Fragrance Journal*. 31, 22-30.
  - Zielinska, A., Nowak, I., 2014. Fatty acids in vegetable oils and their importance in cosmetic industry. *CHEMIK*. 68, 103-110.



## CURRICULUM

Diógenes Antonio Hernández Espinoza

[dHernández@utalca.cl](mailto:dHernández@utalca.cl); [dHernándeze@gmail.com](mailto:dHernándeze@gmail.com)

---

Profesional con capacidad de trabajo en equipo, con vocación docente y por la investigación, De Profesión Químico industrial, Profesor de Química con Magíster y candidato a Doctor. Con trabajos de investigación orientados a la química teórica y experimental (química ambiental y didáctica de la química). Posee gran realización en el trabajo con alumnos de enseñanza media y pre-grado de las carreras de ingeniería. Posee presentaciones en conferencias internacionales y publicaciones ISI y SCOPUS. Los proyectos trabajados han sido financiados por FONDEF, EXPLORA, CEAP, Gobierno Regional (FIC-R), MINENERGÍA entre otros, además en proyectos con diferentes empresas de la región para implementar soluciones energéticas a partir de desechos, subproductos de desechos, uso de biomasa, fabricación y análisis de pellet, plantas de tratamiento y caracterización de RILES y RISES, asesor científico en proyectos CONICYT-EXPLORA, profesor guía de más de 15 memorias de alumnos de pre-grado y con un alto dominio instrumental de laboratorio de química y biomasa, diversas técnicas analíticas cualitativas y cuantitativas.

### EXPERIENCIA LABORAL

- Abr2007 al presente** Académico de química teórica y experimental y encargado de Laboratorio de química, biomasa y ambiental.  
Instituto de Química y Recursos Naturales, Facultad de Ingeniería-Campus Los Niches, Universidad de Talca.
- May2000 a Mar2007** Encargado y Analista Químico de la sección Química Bromatológica y Ambiental.  
Laboratorio Ambiental Regional, SEREMI de salud, VII región del Maule.

## ANTECEDENTES ACADEMICOS

- Candidato, Doctorado en Ciencias y Tecnologías Ambientales, Universidad Autónoma de Barcelona
- Magíster en Educación de las Ciencias mención en Química, Universidad de Talca.
- Licenciado en Educación, Universidad Católica del Maule
- Profesor de química, Universidad de Antofagasta.
- Profesor en Educación Técnico Profesional para la Especialidad de Laboratorio Químico, por la Universidad Católica del Maule.
- Químico Industrial, Corporación Santo Tomás
- Diplomado en educación superior basado en competencias, Universidad de Talca

## PROYECTOS CIENTIFICOS

- Hernández D., Director e investigador; Hinojosa J., Cataldo F., Marican A., Investigadores del proyecto (2018-2020). “Uso de ozono para el tratamiento de aguas en Berries”. Financiado por FIC-R.
- Hernández, D. Investigador, (2017-2024) “Centro interdisciplinario para la productividad y construcción sustentable”, Proyecto CORFO.
- Hernández, D. Investigador, (2018-2019) “Valorización de desechos reciclajes a través de la creación de nuevos materiales para la fabricación de productos comercializables”. FIC-R Maule, Código: BIP N° 30.481.945
- Hernández, D. Director e investigador; Cataldo F., Investigador (2016-2017) “Pellet aromático fabricado a partir de biomasa forestal (pino radiata), utilizando escancias de otras plantas aromáticas”. Financiado por CORFO (VOUCHER) con la Sociedad maderera y transportes 3 volcanes Ltda.
- Hernández, D. Director e investigador; Cataldo F., Bottner E., investigadores del proyecto (2017-2018) “Aplicación de Realidad Aumentada para Laboratorios de Química”. Financiado por Vicerrectoría de Pregrado (Universidad de Talca)
- Hernández, D. Director e investigador; Cataldo F., Tenreiro C., investigadores del proyecto (2016-2017) “Levantamiento de información y Caracterización por GC/MS de emisiones odoríferas en la región del Maule para el desarrollo de tratamientos de las fuentes”. Financiado por CORFO (ingeniería 2030).

- Hernández D., Director e investigador; Cataldo F., Hinojoza J., Retamal C., Investigadores del proyecto (2016-2017). “Diseño de prototipos para la generación de ozono a partir de energía fotovoltaica, para la descontaminación de alimentos y agua en habitantes de los sectores rurales.”. Financiado por MINENERGIA.
- Hernández D., Director e investigador; Vergara R., Cataldo F., Candía O., Investigadores del proyecto (2015-2016). “Desarrollo de alimentos de bajo costo para los rumiantes a partir de residuos y subproductos agroindustriales, para los productores pecuarios de la Región del Maule”. Financiado por FIC-R.
- Retamal C., Director e investigador; Hernández D., director alterno e investigador; Gutiérrez M., Araneda J., investigadores del proyecto, (2015-2017). “Diseño e implementación de un laboratorio científico móvil para desarrollar habilidades científicas, valoración del entorno en ciencias y tecnología por medio de didácticas especializadas para los Establecimientos de Educación Media de la Región del Maule”. Financiado por MINEDUC.
- Retamal C., Director e investigador; Hernández D., director alterno e investigador; Cataldo F., Gutiérrez M., Araneda J., investigadores del proyecto, (2013-2015). “Descubriendo y Desarrollando Talentos Científicos”. Financiado por FIC-R.
- Hernández D., Investigador del proyecto (2014- 2017). “Programa de investigación en química y bioorgánica de recursos naturales (piei-quim-bio)”. Financiado por el programa PIE.
- Hernández D., Investigador del proyecto, (2014-2015). “Enseñanza, capacitación y fomento en el uso e implementación de sistemas de energía, en base a energía solar en la Región del Maule” GIZ, Ministerio de energía”. Financiado por Ministerio de energía – GIZ.
- Cataldo, F. Director e investigador; Hernández, D., Investigador del proyecto. (2015). “Método Experimental para la Enseñanza de la Química en Ingeniería”. Financiado por la vice-rectoría de pregrado U. Talca
- Cataldo, F. Director e investigador; Hernández, D., Investigador del proyecto. (2015). “Generador Eólico para Autopistas”. Financiado por la empresa Ruta del Maipo Sociedad Concesionaria S.A.
- Hernández D., Director e Investigador; Paredes R., director alterno. del proyecto, (2013). “Descubriendo Talentos Científicos”. Financiado por EXPLORA-CONICYT.

- Hernández D., Director alterno e investigador del proyecto, (2012-2013). “Desarrollo y experimentación de combustor de astillas de madera”, financiado por el Programa IDEA I Concurso Ciencia Aplicada, FONDEF.
- Hernández D., Director e investigador del proyecto, Cataldo F., Investigador del proyecto (2013). “Producción de alimento de cerdo a partir del Alperujo”. Financiado por CEAP-CONICYT.
- Hernández D., Director e investigador del proyecto, Cataldo F., Investigador del proyecto (2013). “Caracterización físico-química del desecho de manzana de la empresa Surfrut, y la generación de subproductos, para usos en la industria agropecuaria nacional.”. Financiado por CEAP-CONICYT.
- Cataldo F., Director e investigadores del proyecto, Hernández D., Director alterno e investigador del proyecto, (2013). “Estudio químico físico y su aplicación en fabricación de paneles y de los posibles usos del aceite extraíble de los residuos carozos de cerezas”. Financiado por CEAP-CONICYT.
- Hernández D., Asesor Científico en Proyecto, (2008). “Prevención, educación y soluciones a los plaguicidas y agroquímicos”. Escuela la Obra F-24- Universidad de Talca, Explora CONICYT.
- Hernández D., (2006). Participación en el rediseño del proceso de eliminación de RILES en la empresa helados GIGY,), financiado por CORFO.
- Hernández D., (2006). Participación en rediseño del proceso en eliminación de ácido sulfhídrico y RILES, en la empresa CURTA, financiado por CORFO.

#### ARTÍCULOS PUBLICADOS EN REVISTAS INDEXADAS

- D. Hernández, H. Quinteros-Lamas, C. Tenreiro, D. Gabriel. (2019). Assessing Concentration Changes of Odorant Compounds in the Thermal-Mechanical Drying Phase of Sediment-Like Wastes from Olive Oil Extraction. *Applied sciences*. 9 (3), 519
- D. Hernández, C.A. Astudillo, E. Fernández-Palacios, F. Cataldo, C. Tenreiro, D. Gabriel. (2018). Characterizing the evolution of sediment like wastes exposed to ambient conditions in open reservoirs. *Revista internacional de contaminación ambiental*. 34, 227-232.
- D. Hernández, C.A. Astudillo, E. Fernández-Palacios, F. Cataldo , C. Tenreiro , D. Gabriel. (2018). Evolution of physical-chemical parameters, microbial diversity and

VOC emissions of olive oil mill waste exposed to ambient conditions in open reservoirs. *Waste Management*. (79) 501–509.

- Zaragoza, E., Freitas, R., Díaz, S., Hernández, D., Villalobos, R., Olmos, L., Orozco, E., González, R., Villalobos, C., Ocegueda, M., (2017). Estrategias didácticas en la enseñanza- aprendizaje: lúdica y retroalimentación en el estudio de Química conceptual en alumnos de la Escuela Preparatoria Regional de Atotonilco. *Amazônia, Revista de Educação em Ciências e Matemática*. 13 (26) 69-79.
- Fernández-Puratic, H., Hernández, D., Lerma Arce, V., (2017). Characterization and cost savings of pellets fabricated from *Zea mays* waste from corn mills combined with *Pinus radiata*. *Renewable Energy* (114). 448- 454.
- Zaragoza E., Orozco, L., Macías, J., Núñez, M., Gutiérrez, R., Hernández, D., Navarro, C., de Alba, M., Villalobos, R., Gómez, N., Cerda, R., Gutiérrez, A., Pérez, K., (2016). Estrategias didácticas en la enseñanza-aprendizaje: lúdica en el estudio de la nomenclatura química orgánica en alumnos de la Escuela Preparatoria Regional de Atotonilco, *Educación Química*, 27, 43-51
- Fernandez-Puratic H. Hernández, D, Tenreiro, C. (2015) “Analysis of energetic performance of vine biomass residues as an alternative fuel for Chilean wine industry”, *Renewable Energy*. (83)1260-1267
- Hernández, D., Astudillo, L., Gutiérrez, M., Tenreiro, C., Retamal, C., Rojas, C. (2014) “Biodiesel production from an industrial residue: alperujo”, *Industrial Crops and Products*, (52) 495-498.
- Hernández, D., Astudillo, L. (2014) “Titulación ácido base utilizando software”, *Educación Química*, México, 25(1) 42-45.
- Hernández, D., Astudillo, L. (2013), Conociendo los números cuánticos, *Educación Química*, 24(núm. Extraordd. 2), 485-488.

#### ARTÍCULOS EN CONGRESOS Y CONFERENCIAS

- Hernández D., Astudillo C.A., Fernández-Palacios E., Cataldo F., Tenreiro C., Gabriel D. “Characterizing the evolution of sediment-like wastes exposed to ambient conditions in open reservoirs”. 6th International Symposium on Sediment Management. San Cristóbal de Las Casas, Chiapas, Mexico. 19 to 23, 2018.



- Hernández, D., Fernández Puratich H., Cataldo F., Candía O., Muñoz, N., 2015. Bioetanol, un biocombustible a partir de desechos agroindustriales de la manzana. IX, Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica, la Habana, Cuba.
- Hernández D., Fernández-Puratich H., González J., Cataldo, F., Candía O., 2015. Tableros de partículas en base a desechos de guinda (*Punus avium*). IX, Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica, la Habana, Cuba.
- Hernández, D. (2014), “Combustibles alternativos de residuos agroindustriales, una solución ambiental a la demanda de energía”, I Congreso Internacional de Petroquímica y Ambiente, Porto Viejo, Ecuador.
- Hernández, D. (2014), “Demanda energética en el siglo XXI, un desafío para la química verde”, I Congreso Internacional de Petroquímica y Ambiente, Porto Viejo, Ecuador.
- Hernández, D., Astudillo, L., Gutiérrez, M., Tenreiro, C., Retamal, C., Rojas, C. (2012) “Producción de biodiesel a partir del alperujo de la aceituna” VIII, Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica, la Habana, Cuba.
- Hernández, D., Cataldo, F., Retamal, C., González, C. (2012) Producción alimento animal a partir del alperujo de la aceituna” VIII, Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica, la Habana, Cuba.
- Hernández, D., Astudillo, L. (2011) “Conociendo los números cuánticos”, V Congreso de Formación de Profesores de Ciencia, Bogotá, Colombia.
- Hernández, D., Astudillo, L. (2011) “Titulación ácido base utilizando software”, ”, V Congreso de Formación de Profesores de Ciencia, Bogotá, Colombia.
- Hernández, D., Astudillo, L. (2011) “Producción de biodiesel un aporte a la química orgánica”, V Congreso de Formación de Profesores de Ciencia, Bogotá, Colombia.
- Hernández, D., Astudillo, L. (2010) “Los números cuánticos” X Seminario Internacional de Didáctica de las Ciencias Naturales, la Matemática y la Tecnología; XII Encuentro Chileno de Educación Química, Santiago, Chile.

## TESIS DIRIGIDAS DE PREGRADO

- Jaime Leiva (2015-2016) “Estudio de la factibilidad técnica para la extracción de agua en la Pomasa”, Ingeniero Civil Industrial.

- Juan Pérez (2015-2016) “Diseño de un sub proceso dentro de la empresa “Imprema Ltda” para fabricar briquetas de aserrín a partir de los residuos forestales generados en sus procesos”, Ingeniero Civil Industrial.
- Alonso Vázquez (2015) “Desarrollo experimental de un recubrimiento para pisos de hormigón fresco que contribuya a evitar el ataque químico y microbiológico de agresiones determinadas, a base de la ceniza de la cascara de arroz, sales de cobre y otros componentes”, Ingeniero constructor.
- Fantobal Alexis (2014) “Fabricación de paneles de construcción mediante el reciclaje de materiales termoplásticos y reforzados con fibra de la cascara de arroz y el chip de la madera, además de la determinación de sus propiedades físicas y mecánicas”, Ingeniero Constructor.
- González, Javier (2014) “Diseño experimental de tableros de construcción en base al cuesco de la cereza” Ingeniero Constructor.
- Salas, José (2014) “Evaluación técnica del diseño y construcción de ventanas aislantes, con materiales alternativos, como solución más económica que termopanel”, Ingeniero Constructor.
- Gaete, Jonathan (2013) “Viabilidad de la fabricación de ladrillos a base de biosólidos”, Ingeniero Constructor.
- Fuentes, Oscar (2012) “Estudio de la elaboración de pintura resistente a la ignición del fuego a partir de las cenizas del alperujo”, Ingeniero Constructor.
- Morelli Fernando, (2012) “Análisis de la aislación térmica de tabiques con aislación de bloques de adobe-desechos de madera y su impacto en el ahorro energético”, Ingeniero Constructor.
- Tapia Irma, (2011) “Estudio sobre la cantidad de biomasa disponible para combustión directa proveniente de la agroindustria del arroz, aceituna, durazno y cereza, disponible en la región del Maule”, Ingeniero Civil Industrial.
- González Constanza, (2011) “Evaluación técnica, económica y ambiental de la elaboración de alimento para cerdo a partir del orujo de aceituna desechado del proceso de elaboración de aceite de oliva”, Ingeniero Civil Industrial.
- Rojas Carla, (2011) “Factibilidad técnica, económica y ambiental de obtener biodiesel a partir de los residuos de aceituna”, Ingeniero Civil Industrial.

- Sandoval Luis, (2009) “Diseño técnico y evolución económica de la generación y utilización de ozono como desinfectante de una planta de tratamiento de la empresa nuevo sur S.A.”, Ingeniero Civil Industrial.
- Rojas Juan, (2008) “Análisis técnico del uso de la energía solar en la producción de etanol.”, Ingeniero en ejecución mecánica.

## MANEJO Y DOMINIO DE TÉCNICAS INSTRUMENTALES DE LABORATORIO QUÍMICO

- Cromatografía líquida (HPLC): Determinación de edulcorantes, preservantes, antioxidantes e histaminas.
- Cromatografía gaseosa (GC): Determinación de plaguicidas clorados y fosforados, hidrocarburos y ácidos grasos.
- Espectrometría de masa (GC-MS): Determinación de plaguicidas clorados y fosforados.
- Espectrometría de masa acoplado a desorbedor térmico (TD-GC/MS), determinación de COVs.
- Absorción atómica (A), Determinación de metales en aguas
- Espectrofotómetros: Determinación de concentraciones en diferentes parámetros y matrices
- phmetría y potenciometría
- Calcinaciones y humedad; Muflas y hornos
- Determinación de nitrógeno Kjeldhal
- Determinación de fibras en diferentes matrices
- Digestiones para análisis de metales y pesticidas; Digestores
- Fermentadores
- Otros equipos y técnicas convencionales de laboratorio.

## DATOS PERSONALES

- Casado
- Fecha de nacimiento: 16 Mayo 1977
- Educación Media: Instituto Parral, Parral, Chile

Diógenes Antonio Hernández Espinoza

13.207.851-3

