



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY



FACULTAD DE
INGENIERÍA
UDELAR

Alternativas para el aprovechamiento del alperujo en Uruguay

TUTOR: Roberto Zoppolo

Co-tutor: Guillermo Rodríguez

Tesista: Juliana Bruzzone

Programa de posgrado en Ingeniería Química

Universidad de la República

Montevideo, Uruguay

OCTUBRE 2023



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY



FACULTAD DE
INGENIERÍA
UDELAR

Alternativas para el aprovechamiento del alperujo en Uruguay

Juliana Bruzzone Pizzorno

Tesis de Maestría presentada al Programa de Posgrado en Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería de la Universidad de la República, como parte de los requisitos necesarios para la obtención del título de Magister en Ingeniería Química

Tutor de tesis: Roberto Zoppolo

Co-tutor: Guillermo Rodríguez

Tutor académico: Verónica Saravia

Contenido

RESUMEN.....	9
INTRODUCCIÓN.....	11
OBJETIVO GENERAL.....	13
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
FUNDAMENTO TEÓRICO	14
1.1 Sector olivícola en Uruguay.....	14
1.1.1 Cultivo de olivos: Ubicación y características	14
1.1.2 Sector Industrial	14
1.1.3 Contexto mundial	14
1.1.4 Consumo y comercialización de aceite de oliva	14
1.2 Elaboración de aceite de oliva.....	14
1.3 Residuos y subproductos generados.....	16
1.3.1 Balances del proceso	17
1.3.2 Alperujo	17
1.3.3 Residuos líquidos.....	18
1.4 Alternativas para la gestión de residuos de las almazaras	19
1.4.1 Residuos sólidos	22
1.4.1.1 Segunda extracción de aceite con solvente orgánico	22
1.4.1.2 Extracción del hueso y “segunda centrifugación” (Repaso)	24
1.4.1.3 Producción de biofertilizante y/o compost a partir del alperujo ...	25
1.4.1.4 Alimentación animal.....	26
1.4.1.5 Energía alternativa.....	27
1.4.1.6 Obtención de compuestos de alto valor añadido	27
1.4.2 Residuos líquidos.....	28
1.4.2.1 Aplicación directa al suelo del alpechín	28
1.4.2.2 Evaporación del alpechín.....	29
1.4.2.3 Concentración del alpechín.....	30
1.4.2.4 Tratamiento anaerobio o biometanización	30
1.5 Reglamentación sobre gestión ambiental en Uruguay	31
1.6 Alternativas propuestas para la valorización de los subproductos en Uruguay.....	33
1.6.1 Compostaje	34

1.6.1.1	Parámetros del compostaje	35
1.6.1.2	Condiciones físico-químicas de los sustratos	38
1.6.1.3	Sistemas para compostaje.....	41
1.6.2	Pirólisis.....	43
1.6.2.1	Productos de la pirólisis	44
1.6.2.2	Tipos de pirólisis	45
1.6.2.3	Factores que afectan la pirólisis de la biomasa	46
1.6.2.4	Producción de BIOCHAR:.....	53
1.6.2.5	Usos del biochar	54
METODOLOGÍA.....		57
2.1	Relevamiento de estado de situación	57
2.2	Caracterización de subproductos de almazaras	58
2.2.1	Materia prima	58
2.2.2	Análisis químicos.....	58
2.3	Diseño de experiencias de compostaje	60
2.3.1	Pre- tratamiento del alperujo	60
2.3.1.1	Sistemas a distintas escalas para reducción de humedad del alperujo	60
2.3.1.2	Tratamiento térmico.....	62
2.4	Estudio de mezclas de alperujo con materias primas auxiliares para compostaje.....	62
2.4.1	Selección y caracterización de materias primas auxiliares.....	62
2.4.2	Escalas utilizadas en los ensayos de compostaje	63
2.4.3	Control del proceso	65
2.4.4	Definición de mezclas.....	66
2.5	Análisis estadístico	69
2.6	Diseño de experiencias de pirólisis.....	70
2.6.1	Montaje de equipo de laboratorio de pirólisis	70
2.6.2	Caracterización del material inicial y productos	71
2.6.3	Análisis termogravimétrico.....	71
2.6.4	Estudio de rendimientos de líquido, sólido en distintas condiciones.	72
PRESENTACIÓN DE LOS DATOS, ANÁLISIS, DISCUSIÓN		73
3.1	Relevamiento de información del sector olivícola.....	73
3.2	Caracterización de la materia prima	74
3.3	Pretratamientos del alperujo.....	76

3.4 Experimentos de compostaje	81
3.5 Pirólisis de alperujo	101
3.5.1 Caracterización del alperujo	101
3.5.2 Estudio de rendimientos del proceso de pirólisis en distintas condiciones	104
CONCLUSIONES	112
BIBLIOGRAFÍA.....	117

Indice de figuras

Figura 1: Distribución geográfica de las principales plantaciones de olivos.....	14
Figura 2: Evolución de la producción de aceite de oliva en Uruguay.....	14
Figura 3: Principales productores mundiales de aceite de oliva en 2018/19	14
Figura 4: Principales exportadores mundiales de aceite de oliva en 2017/18.....	14
Figura 5: Esquema de proceso de producción de aceite de oliva por el sistema de tres fases y el sistema de dos fases.....	16
Figura 6: Esquema de procesos posibles para el tratamiento de biomasa.....	24
Figura 7: Balance de masa de segunda extracción	28
Figura 8: Biochar como tecnología de emisión negativa	58
Figura 9: a) Material inicial, b) Sistema de filtrado a escala de laboratorio, c) Sistema de filtrado en bin, d) Escala de campo.....	64
Figura 10: Escalas utilizadas.....	67
Figura 11: Esquema del equipo y equipo utilizado.....	71
Figura 12: Ubicación y capacidad industrial máxima de almazaras en Uruguay.....	74
Figura 13: Contenido de fenoles en las fracciones líquida y sólida luego del tratamiento térmico.....	79
Figura 14: Contenido de tirosol e hidroxitirosol en las fracciones líquida y sólida luego del tratamiento térmico.....	81
Figura 15: Cromatograma de líquido obtenido TT 121°C a 280 nm	79
Figura 16: Perfil de temperatura para experimento 1 a distinta escala.....	83
Figura 17: Gráfico de variables analizadas por componentes principales	86
Figura 18: Perfil de temperatura para experimento 2 a escala de laboratorio.....	88
Figura 19: Perfil de temperatura para experimento 4.....	89
Figura 20: Proceso de conformación de pila de compostaje a campo	92
Figura 21: Pila a campo en proceso de compostaje	92
Figura 22: Perfiles de temperatura de tratamiento de experimento 4	95
Figura 23: Diagrama de pauta para mejoradores de suelo	96

Figura 24: Diagrama de flujo del proceso completo	100
Figura 25: TGA y DTG a velocidad de calentamiento de 50°C/min	103
Figura 26: TGA a distintas velocidades de calentamiento	104
Figura 27: Rendimiento de biochar en función del porcentaje de humedad inicial del alperujo.	108
Figura 28: Rendimientos de producto de la pirólisis en función del porcentaje de humedad inicial del alperujo.....	106
Figura 29: Rendimiento de productos de la pirólisis en función de las temperaturas de operación utilizadas.....	108
Figura 30: Rendimientos de los productos de la pirólisis en función de la granulometría del alperujo utilizado.....	110

Indice de tablas

Tabla 1: Composición química del alperujo	18
Tabla 2: Composición química de fracción líquida	19
Tabla 3: Rendimientos promedios de pirólisis de madera en distintas condiciones de operación	47
Tabla 4: Origen de los productos de la pirólisis	52
Tabla 5: Número de “almazaras” encuestadas según su ubicación y capacidad de procesamiento.....	58
Tabla 6: Análisis químicos y método de cuantificación.....	59
Tabla 7: Pre-tratamientos térmicos del alperujo realizados	62
Tabla 8: Descripción de escalas utilizadas en el ensayo de compostaje.....	64
Tabla 9: Composición de nitrógeno y carbono para las materias primas.....	66
Tabla 10: Descripción de mezclas evaluadas en experimento 1, 2 y 3	67
Tabla 11: Mezclas usadas como control.....	67
Tabla 12: Mezclas usadas en el experimento 4	69
Tabla 13: Caracterización de alperujo (Temporada 2016 y 2017, cultivar Arbequina, departamento de Canelones).....	76
Tabla 14: Caracterización de agua de alperujo, de cultivar Arbequina ubicada en zona productiva de Canelones	78
Tabla 15: Caracterización de materias primas auxiliares (Escobajo de uva (EU), Orujo de uva (OU), Cama de pollo (CP) Sólidos verdes (SV)).....	82
Tabla 16: Caracterización de las mezclas M1, M2 y M3, utilizadas en el experimento de compostaje a escala de laboratorio: al inicio y final.....	84

Tabla 17: Caracterización de las mezclas M1, M2 y M3, utilizadas en el experimento de compostaje a escala intermedia: al inicio, 60 y 180 días	84
Tabla 18: Caracterización de las mezclas M3, M4, M5 y M6, utilizadas en el experimento de compostaje a tiempo inicial y luego de 40 días de proceso.	88
Tabla 19: Caracterización de la mezcla M4, utilizadas en el experimento de compostaje a escala intermedia: al inicio y luego de 60 días de proceso.....	90
Tabla 20: Caracterización de la mezcla M4, utilizadas en el experimento de compostaje a escala de campo: al inicio y luego de 60 días de proceso.....	91
Tabla 21: Caracterización de la mezclas del experimento 4 utilizando 80 % de alperujo tratado térmicamente (a 65 °C y 121 °C): al inicio y luego de 40 días de proceso.	94
Tabla 22: Caracterización de la mezclas del experimento 4 utilizando 65 % de alperujo tratado térmicamente (a 65 °C y 121 °C): al inicio y luego de 40 días de proceso.	94
Tabla 23: Análisis proximal y elemental del biochar obtenidos por pirólisis de alperujo con distinta humedad inicial	107
Tabla 24: Análisis proximal y elemental del biochar obtenidos por pirólisis del alperujo a distintas temperaturas de operación	109
Tabla 25: Composición de bioaceites obtenidos por pirólisis a distintas temperaturas	110

Índice de abreviaturas

Abreviatura	Significado
CE	Conductividad eléctrica
PCS	Poder calorífico superior
COI	Consejo oleícola internacional
ASOLUR	Asociación de olivicultores del Uruguay
DIEA	Dirección de Estadística Agropecuaria
MGAP	Ministerio de Ganadería y Agricultura del Uruguay
OPYPA	Oficina de Programación y Política Agropecuaria
OPP	Oficina de Planeamiento y Presupuesto de la República
AOVE	Aceite de oliva extra virgen
MVOTMA	Ministerio de Vivienda y Ordenamiento Territorial
DINAMA	Dirección Nacional de Medio Ambiente
PGR	Plan de gestión de residuos
AICA	Agencia Española de Información y Control de Alimentos
PCI	Poder calorífico inferior
CP	Cama de pollo
OU	Orujo de uva
SV	Sólidos de aguas verdes
EU	Escobajo de uva
SUMO	Uso sostenible de la biomasa obtenida del procesado de oleaginosas
TGA	Análisis termogravimétrico
CP1	Componente principal 1
DTG	Derivada de termograma

RESUMEN

La olivicultura en Uruguay ha cobrado importancia en los últimos años, siendo el segundo sector de la fruticultura con mayor superficie en producción. En 2021 la producción total de aceite alcanzó las 1.700 t. Este proceso genera un volumen muy importante de residuos que representa el 80% del total procesado. La gestión correcta de este residuo, el “alperujo”, es un desafío para las empresas, principalmente por su estacionalidad, por sus características semisólidas, su alta carga orgánica y su contenido de fenoles. En este trabajo se estudiaron dos procesos para transformar el alperujo en subproductos con valor agregado para su incorporación al suelo: el compostaje, por ser de fácil implementación y tener bajo costo de instalación, y la pirólisis para obtener biochar. Se realizó la caracterización del alperujo y su lixiviado, obtenidos del cultivar Arbequina. El alperujo presentó una humedad de 80 a 90%, un pH ácido, contenido de fenoles entre 1391–2897mg/kg, 322-417mg/kg hidroxitirosol y 142-165mg/kg tirosol. El alperujo fue tratado para la reducción de su humedad y fue sometido a tratamiento térmico para mejorar el desempeño del compostaje, y para obtener una fracción líquida enriquecida en fenoles. Para el compostaje del alperujo se utilizaron materiales auxiliares de origen agroindustrial, para aumentar el contenido de nitrógeno y mejorar la estructura del material. Se evaluaron varias mezclas, monitoreando la composición en micronutrientes, pH, conductividad eléctrica (CE), y temperatura. Se comenzó a nivel de laboratorio y se escaló a nivel de campo con una mezcla seleccionada: 65% alperujo y 35% orujo de uva. Se completó el trabajo con un Protocolo de valorización del alperujo. En lo que respecta a la pirólisis, se caracterizó el alperujo deshidratado obteniéndose una composición de 57,2% de C, 6,6% de H, 1,2% de N y un poder calorífico superior (PCS) de 21,2MJ/kg. El estudio de producción de biochar a partir de alperujo, permitió caracterizar y estimar su rendimiento. Se pudo indicar que el rendimiento de biochar es afectado por la humedad y granulometría y principalmente por la temperatura obteniéndose para 300°C y 450°C rendimientos de 53% y 27,7%, respectivamente. La pirólisis del alperujo requiere mayor estudio para evaluar su aplicabilidad al sector olivícola, sin embargo, en el caso del compostaje es una alternativa con la que es posible avanzar en su uso industrial.

ABSTRACT

Olive growing in Uruguay has gained importance in recent years, being the second fruit growing sector with the largest area in production. In 2021, total oil production reached 1,700 t. This process generates a very significant volume of waste, representing 80% of the total raw product processed. The proper management of this waste, known as “alperujo”, is a challenge for companies, mainly due to its seasonality, its semi-solid characteristics, and its high organic load. Two processes were studied to transform alperujo into value-added byproducts. Firstly, composting was studied due to its easy implementation and low installation cost. Secondly, pyrolysis was explored to obtain biochar. In this work, the characterization of alperujo and its leachate, obtained from the Arbequina cultivar, was carried out. Alperujo has a moisture of 80 to 90%, an acidic pH, phenol content ranging 1391-2897 mg/kg, 322-417 mg/kg of hydroxytyrosol and 142-165 mg/kg tyrosol. To start, alperujo was treated to reduce its moisture content and subjected to thermal treatment to improve composting performance and obtain a liquid fraction enriched in phenols. Auxiliary materials of agroindustrial origin were used to compost the alperujo. Several mixtures were evaluated, monitoring micronutrient composition, pH, EC, and temperature. The selected mixture, comprising 65% alperujo and 35% grape pomace, was initially tested at laboratory level and then scaled up to the field. The work was completed with an alperujo valuation protocol. Regarding pyrolysis, the dehydrated alperujo was characterized, obtaining a composition of 57.2% C, 6.6% H, 1.2% N and a PCS of 21.2MJ/kg. The study of biochar production from alperujo allowed for characterization and estimation of its yield. It was observed that the biochar yield is affected by moisture, particle size and mainly by temperature. Yields of 53% and 27.7% were obtained for 300°C and 450°C, respectively. Further research is needed to assess the applicability of alperujo pyrolysis in the olive sector, while composting appears to be a viable alternative for industrial use.

INTRODUCCIÓN

La olivicultura en el Uruguay ha crecido exponencialmente en los últimos 15 años, existiendo actualmente 7.161 hectáreas de cultivo y 30 industrias de extracción de aceite de oliva (almazaras) distribuidas en el país. La tecnología utilizada es moderna principalmente con sistema de extracción de dos fases, generando como principal residuo el alperujo (Parras, 2012).

Según el Consejo Oleícola Internacional el alperujo es el “Subproducto constituido por la pasta residual de aceituna, que contiene un porcentaje variable de agua y de aceite en función del sistema de elaboración utilizando centrifugación de fases. El alperujo suele utilizarse por la industria extractora para obtener aceite de orujo de oliva crudo o para otros fines.”

El alperujo representa el 80 % del volumen total de fruta procesada (Alburquerque y col., 2004), lo que resulta en una producción nacional estimada de 12.000 toneladas de alperujo por año, y con perspectivas de crecimiento a medida que todas las plantaciones jóvenes van alcanzando su potencial productivo.

El manejo de este residuo es un tema relevante en todas las almazaras, siendo algunos de los factores que dificultan su tratamiento los siguientes: una generación estacional que acompaña las características del cultivo, con grandes volúmenes en un corto período de tiempo; su consistencia semisólida, lo cual dificulta y encarece su transporte; y su alta carga orgánica que impiden su disposición mediante vertido directo.

Actualmente este residuo no tiene un destino final resuelto para las características industriales y las condiciones agroclimáticas del país. Con el presente estudio se pretende caracterizar este residuo y evaluar alternativas para su aprovechamiento, y su gestión ambientalmente adecuada.

En países tradicionales de producción olivícola, existen industrias que se dedican a extraer el aceite remanente del alperujo, para luego refinarlo y obtener el aceite de orujo refinado, estas industrias se suelen llamar “orujeiras”. De esta forma se trata el alperujo, y se obtiene como principal residuo el orujo ya seco el cual es usado como biocombustible.

En Uruguay al no existir “orujeiras”, el residuo final de la cadena olivícola es el propio alperujo y una alternativa sencilla y de baja inversión para su aprovechamiento podría ser el compostaje. Este es un proceso controlado de transformación biológica aeróbica y termófila de materiales orgánicos biodegradables que da lugar a abonos o enmiendas orgánicas. Otra alternativa de mayor inversión y necesidad de investigación es la pirólisis. Según IUPAC (Unión internacional de Química Pura y Aplicada, de sus siglas en inglés) la pirólisis es un “proceso termoquímico, donde los materiales se descomponen por acción del calor, en una atmósfera deficiente de oxígeno y se transforman en una mezcla líquida de hidrocarburos y agua, gases combustibles y residuos secos de carbón (biochar)”.

Ambas prácticas son alternativas de interés para obtener productos mejoradores de suelo, contribuyendo al desarrollo sustentable del sector olivícola (Fernández-Hernández et al., 2014; García y col., 2014) . Esto se logra tanto con la devolución al suelo de materia orgánica y nutrientes con la incorporación del compost, como con la mejora en las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo con la utilización de biochar.

Los principales desafíos relacionados al compostaje del alperujo son el manejo de sus características semisólidas, que dificultan su manipulación y transporte además de dificultar la aireación, y su bajo contenido de nitrógeno que dificulta la degradación microbiana de la materia orgánica, por no cumplir con la relación C/N necesaria para estos procesos (Alburquerque y col., 2006) . Se recomiendan mezclas con materiales que aporten nitrógeno y le den mayor porosidad al material. Otro punto para considerar es la estacionalidad y la época del año en la cual se genera el material (entre los meses de abril a junio), las bajas temperaturas ambientales y las elevadas precipitaciones pueden retrasar el proceso de compostaje. En este sentido es necesario implementar soluciones locales que minimicen el transporte del material, por tener un costo asociado elevado, y que optimicen el proceso biológico, lo cual podría lograrse mediante el agregado de materiales fácilmente degradables, que aporten energía al mismo.

En cuanto a la pirólisis, este es un proceso que requiere un desarrollo tecnológico mayor para aprovechar su potencial. En este estudio se pretende realizar los

estudios a nivel experimental de pirólisis de alperujo con el objetivo de obtener carbón vegetal (biochar). Desde un punto de vista químico, se trata de un proceso complejo, se lleva a cabo a través de una serie de reacciones en las que influyen muchos factores como por ejemplo la estructura y composición de la materia prima, la tecnología utilizada, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, la velocidad de enfriamiento y la temperatura del proceso. Todos estos parámetros influyen en el rendimiento y en la calidad del biochar obtenido (Balat y col., 2009).

OBJETIVO GENERAL

Mejorar la gestión de residuos de las almazaras en Uruguay, mediante el estudio de alternativas para su valorización, como son el compostaje y la pirólisis.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Relevar el estado de situación actual vinculado a la generación del alperujo (ubicación de almazaras y capacidad industrial, práctica actual de disposición de residuos, y reglamentación vigente).
- 2) Caracterizar los residuos de las almazaras: alperujo y agua de alperujo.
- 3) Evaluar mezclas con materias primas auxiliares para compostaje.
- 4) Implementar y evaluar condiciones adecuadas para obtener biochar a partir de alperujo.

FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 Sector olivícola en Uruguay

1.2 Elaboración de aceite de oliva

El aceite presente en las aceitunas se aloja en las células del mesocarpio, encerrado en su mayor parte en las vacuolas, y disperso, en menor medida, en el tejido coloidal del citoplasma. "Condición indispensable para extraer el aceite por procedimientos mecánicos es "liberarlo" de los tejidos de modo que las minúsculas gotas se reúnan en gotas más grandes hasta formar las llamadas "bolsas", capaces de separarse en una fase líquida continua" (Espínola, 1996). Para lograr este proceso se diseñaron algunos mecanismos industriales de los cuales, a continuación, se detallan los más utilizados en la actualidad.

El proceso industrial comienza con la recepción de la aceituna, seguido por la molienda y la extracción. La molienda ocasiona la ruptura de las células de la pulpa y provoca la salida del aceite de la vacuola, y de esta forma se conforman gotas más gruesas que permiten su separación. Para este proceso se utilizan molinos de martillos principalmente, que deben ser regulados en cuanto a su velocidad y diámetro de perforación de rejilla, porque afectan directamente el rendimiento industrial. Un punto para cuidar es la excesiva molienda que puede generar sabores amargos, y la formación de emulsiones difícil de romper en la etapa siguiente.

El batido de la pasta de aceituna consiste en un removido lento y continuo de la misma, que se realiza en recipientes de acero inoxidable, en ocasiones, previsto de un sistema de calentamiento que no ha de superar los 30°C. Esta operación tiene el objetivo de romper la emulsión aceite/agua y facilitar la unión de las minúsculas gotas de aceite en gotas de diámetro superior, para permitir su separación en fase continua.

Los mecanismos para la extracción del aceite de oliva se han ido modificando desde sus inicios hasta la actualidad, pasando de un sistema tradicional de prensado estático discontinuo, luego en los años sesenta a un sistema continuo de centrifugación de tres fases y por último en los años noventa, a un sistema continuo de centrifugación de dos fases.

Las industrias con procesos de extracción mediante prensado tradicional son muy pocas en la actualidad, ya que es considerada una tecnología obsoleta y produce un aceite final de baja calidad por los procesos oxidativos del sistema.

En el sistema de tres fases (Figura 5) la separación del aceite de la masa se realiza por un mecanismo de centrifugación horizontal con incorporación de agua. Mediante este sistema el proceso de obtención de aceite genera dos subproductos, una parte líquida denominada alpechín y una parte sólida denominada orujo. El alpechín está formado por el agua presente en la composición de la aceituna o agua de vegetación y el agua añadida durante el proceso de extracción. El alpechín está compuesto principalmente por azúcares, pectinas, polialcoholes, lípidos y grandes cantidades de compuestos aromáticos, que son responsables de las propiedades fitotóxicas y antimicrobianas que presenta (Aggoun y col., 2016; Paredes y col., 1999). El orujo contiene una humedad del 45 % y está compuesto por piel, pulpa, hueso y un resto graso. Las ventajas de este sistema comparado con el tradicional son la generación de aceite de mejor calidad, la automatización del proceso y requerir menor espacio para el proceso (Roig y col., 2006). Sin embargo, este proceso genera un volumen considerable de alpechín, con alta carga orgánica, y alta concentración fenólica que dificulta su tratamiento.

El poder contaminante del alpechín se explica por su pH ácido, su contenido de fenoles además de su contenido graso que provoca una capa superficial que limita la correcta oxigenación y paso de luz impidiendo el desarrollo normal de fauna y flora. Esto se suma a su contenido orgánico que contribuye al consumo de oxígeno disuelto y por tanto limita el desarrollo de diversas formas de vida.

Considerando esto y el aumento de las exigencias de la legislación respecto a la correcta gestión de residuos en algunos países referentes en la elaboración de aceite de oliva, se potenció la búsqueda de nuevas tecnologías, y en los años noventa se alcanzó el desarrollo del sistema de dos fases (Alba y col., 1996).

Este nuevo sistema de dos fases permite la extracción del aceite sin la incorporación de agua en el proceso. Se produce un nuevo subproducto semisólido, con elevado contenido de humedad, que es una mezcla del residuo líquido (alpechín) y el sólido (orujo), denominado alperujo. La cantidad de efluentes líquidos en el proceso continuo de extracción ha disminuido desde 1.21

L/kg de aceituna en el sistema de tres fases hasta 0.25 L/kg de aceituna en el sistema de dos fases (Ochando y col., 2013).

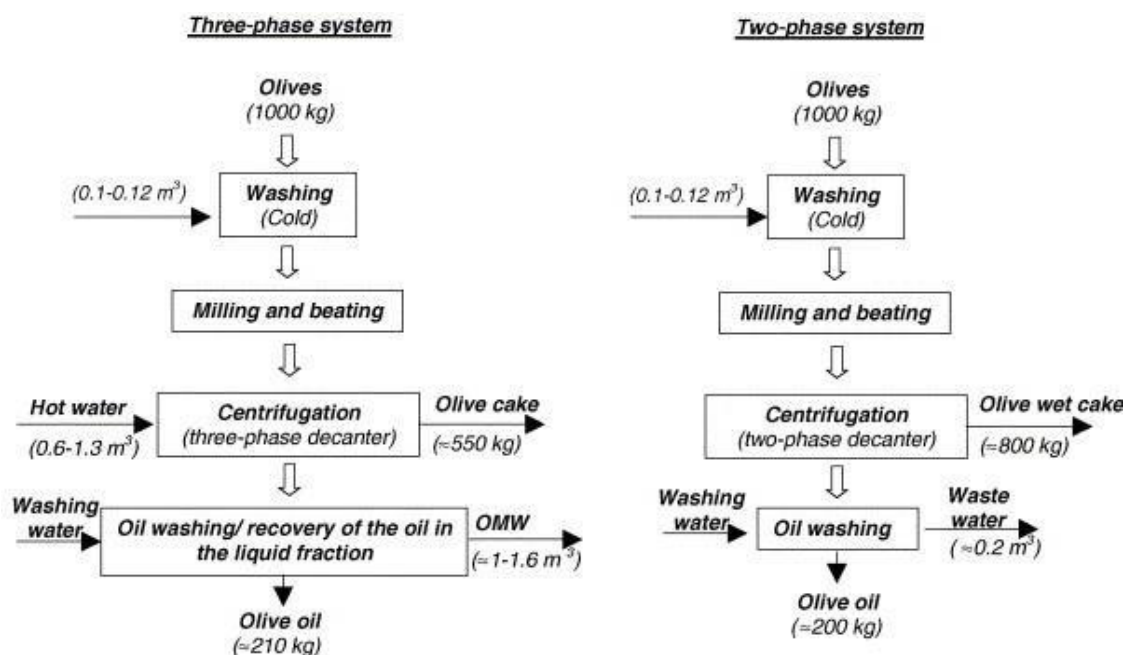


Figura 5: Esquema de proceso de producción de aceite de oliva por el sistema de tres fases y el sistema de dos fases (Albuquerque, 2004)

Además, la capacidad de la centrífuga es superior por no necesitar adicionar agua, la calidad del aceite producido en algunos casos es mayor, y por todo esto el costo de operación es menor (Fernandez y col., 1991). Aunque este sistema es buena solución para las almazaras por la reducción del alpechín, sigue persistiendo la problemática ambiental. El nuevo residuo alperujo, presenta características más contaminantes que el alpechín, debido a su consistencia, sus efectos antimicrobianos y fitotóxicos, por lo que su gestión continúa siendo un desafío para el sector olivícola.

1.3 Residuos y subproductos generados

En este capítulo se profundizará en la caracterización de los residuos y/o subproductos generados en el proceso industrial de dos fases, que es el más utilizado en Uruguay.

1.3.1 Balances del proceso

1.3.2 Alperujo

El alperujo se caracteriza por estar formado por el carozo o hueso de la aceituna (15 % m/m), la pulpa (20 % v/v) y agua de vegetación (65 % v/v). El alperujo contiene una alta humedad, pH ácido, y elevada salinidad característica que se ve reflejada en valores altos de electro conductividad (Ochando y col., 2013). Además, presenta un alto contenido en sustancias orgánicas, siendo los principales componentes la lignina, hemicelulosa y celulosa. Otros componentes orgánicos importantes son las grasas, carbohidratos y proteínas hidrosolubles (Tortosa y col., 2012). El contenido lipídico depende del rendimiento de la extracción.

El alperujo se destaca por su contenido de K y contiene un nivel intermedio de nitrógeno. Su principal micronutriente es el Fe, con valores superiores al Cu, Mn y Zn, los que se encuentran en similar concentración entre ellos (J. Albuquerque, 2004). El contenido de K en el alperujo, es de interés para su uso como mejorador de suelo, siendo este nutriente vital para los cultivos en los procesos de fotosíntesis, la respiración y la activación de enzimas (Kass, 1996).

En cuanto a su composición fenólica, varios estudios comprueban que los principales fenoles del alperujo (hidroxitirosol, tirosol y ácidos fenólicos) tienen efectos protectores en la salud humana (Fitó, 2008; Hassen y col., 2015; Manna y col., 1997).

Es reportado que el contenido de metales pesados del alperujo es menor a 1mg/kg para cada uno de los siguientes: Pb, Cd, Cr y Hg (Madejón y col., 1998). Esto es muy importante porque su uso no implica ningún riesgo de contaminación por presencia de estos elementos.

La composición típica reportada por varios autores se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición química del alperujo (Dermeche y col., 2013)

	Rango
Pulpa (%)	10-15
Hueso (%)	12-18
Ceniza (%)	1,42-4
pH	4,9–6,8
Conductividad eléctrica (dS/m)	1.78–5.24
C total(%)	25.37
Materia orgánica (%)	60.3–98.5
N total (%)	0.25–1.85
P (%)	0.03–0.14
K (%)	0.63–2.9
Na (%)	0.02–0.1
Ca (%)	0.23–1.2
Mg (%)	0.05–0.17
Fe (%)	0.0526–0.26
Cu (%)	0.0013–0.0138
Mn (%)	0.0013–0.0067
Zn (%)	0.0010–0.0027
Lípidos (%)	3.76–18.0
Fenoles totales (%)	0.4–2.43
Azúcares totales (%)	0.83–19.3
Proteínas totales (%)	2.87–7.2
Celulosa (%)	14.54
Hemicelulosa (%)	6.63
Lignina (%)	8.54

El interés por detectar alternativas para el correcto manejo de alperujo, y la búsqueda de tecnología para el agregado de valor al mismo son estudio frecuente actualmente (Dermeche y col., 2013).

1.3.3 Residuos líquidos

Pueden ser generados en el proceso de preparación, si se realiza el lavado del fruto, y en el mismo proceso de extracción. En éste están incluidas las aguas de limpieza del aceite (llamadas aguas de centrifuga vertical), además del agua que puede ser añadida en el proceso de batido.

En el sistema de dos fases se genera una solución líquida en el proceso del centrifugado vertical del aceite, con características contaminantes mucho menores que las del alpechín (residuo líquido del sistema de tres fases). La composición reportada para el alpechín se indica en la Tabla 2. Para la fracción líquida del sistema de dos fases se estima una menor fracción seca aproximada

de 3,25 %, y menor proporción de aceite remanente estimándose en 0,8 % (Fernandez y col., 1991).

Tabla 2: Composición química del alpechín (Roig y col., 2006)

	Rango
Materia seca (%)	6,33 – 7,19
pH	4,2 – 5,17
Conductividad eléctrica (dS/m)	5,5–12,0
Carbono total (g/l)	34,2- 39,8
Materia orgánica (g/l)	46,5–62,1
Nitrógeno total (g/l)	0.62–2,1
Lípidos (g/l)	1.64–12.2
Fenoles (g/l)	0.98–10.7
Carbohidratos (g/l)	1,4–16.1

1.4 Alternativas para la gestión de residuos de las almazaras

La biomasa es cualquier material que directa o indirectamente se obtiene de los vegetales. Esta es una potencial fuente de energía renovable y sustentable además de ser una fuente para la extracción o producción de materiales de interés. La biomasa se ha utilizado como fuente de energía y productos químicos desde hace muchos años.

Existen diferentes formas de procesar la biomasa para obtener energía o productos, que se pueden agrupar en tratamientos físicos, la utilización de procesos bioquímicos y los procesos termoquímicos.

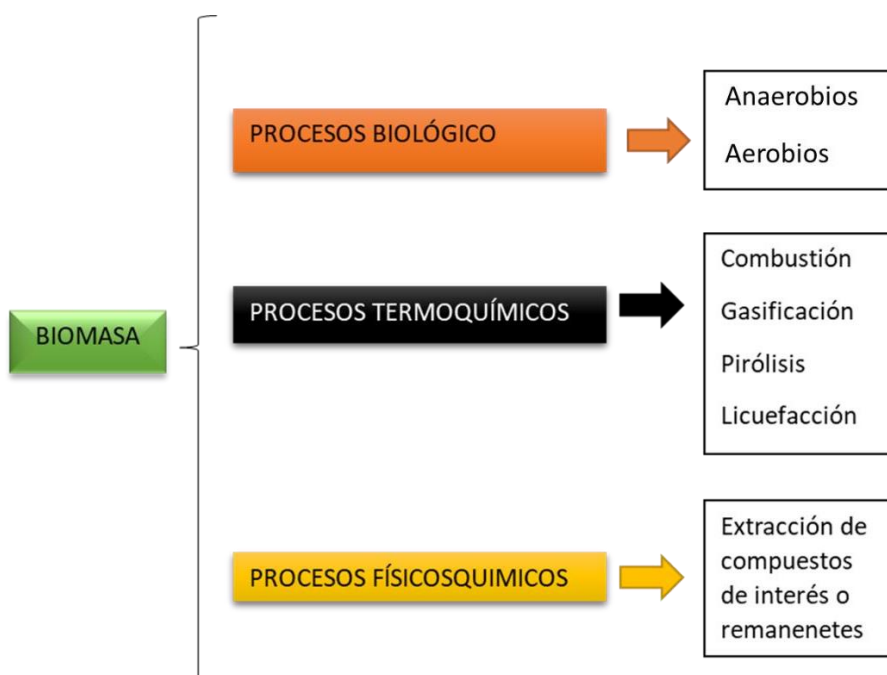


Figura 6: Esquema de procesos posibles para el tratamiento de biomasa.

Los procesos físico-químicos incluyen todos los tratamientos como puede ser la filtración, aplicación de presión, centrifugación, extracción por solventes que permitan la extracción de productos remanentes en la biomasa.

Dentro de los procesos biológicos se incluye:

- Procesos aerobios: descomposición de la materia orgánica mediante la acción de microorganismos que consumen oxígeno y producen calor, generando compost, CO_2 y H_2O .
- Procesos anaerobios: la acción de microorganismos en ausencia de oxígeno da como resultado un gas rico en metano.

Los métodos térmicos más antiguos para la utilización de la biomasa fueron la combustión, la carbonización y la producción de alquitrán (Lewandowski y col., 2020). Dependiendo de la temperatura y cantidad de oxígeno involucrado en la descomposición térmica de la biomasa, se pueden identificar distintos procesos. Dentro de los principales se encuentran los siguientes: combustión, gasificación, secado, torrefacción y pirólisis.

Combustión: La combustión es el proceso mediante el cual la biomasa se transforma en gases calientes, con temperaturas alrededor de 800 -1000°C, al aplicar una energía térmica elevada en presencia de oxígeno. Se produce la oxidación total a CO₂ y H₂O de la biomasa, liberando energía en forma de calor (Lewandowski y col., 2020).

BIOMASA + O₂ (cantidad estequiométrica) → energía térmica + gas de combustión

Gasificación: Es la oxidación parcial de la biomasa con aire, oxígeno o vapor de agua a altas temperaturas (800 -1000 °C), dando lugar a un gas combustible. La presencia de oxidantes debe ser en cantidades inferiores a las estequiométricas necesarias para la oxidación total. Se da lugar a gases de bajo y medio poder calorífico a partir de los cuales se puede obtener metano, metanol y alcoholes superiores, hidrocarburos líquidos, etc. El poder calorífico del gas producido es de 4-6 MJ/Nm³ y puede ser quemado directamente o utilizado como combustible para motores de gas y turbinas. También, puede ser utilizado como gas de síntesis para la producción de productos químicos, por ejemplo, metanol (Dinesh y col., 2006).

BIOMASA + O₂ (limitante) (800 –1000 °C) → gas inflamable

Torrefacción: Los diferentes nombres de torrefacción incluyen carbonización de biomasa, tostado, pirólisis lenta y suave, torrado de leña y secado a alta temperatura. Su mecanismo está basado en la degradación térmica de la hemicelulosa, la lignina y la celulosa mediante el calentamiento paulatino de la biomasa (50 °C/min) en un ambiente limitado en oxígeno, para evitar o minimizar la oxidación, llegando a temperaturas de aproximadamente 200 – 300 °C. La biomasa se mantiene a esa temperatura entre 20 – 180 minutos. Esto da como resultado la degradación completa de su contenido de hemicelulosa y aumento de la densidad energética (Boskovic, 2015).

Biomasa (200 – 300 °C) → 30 % (gases + volátiles) + 70 % biomasa torrefactada

Pirólisis: Es un proceso termoquímico que convierte la materia orgánica en combustibles útiles, con un alto rendimiento, mediante calentamiento a temperatura moderadamente alta (350 – 650 °C) y en ausencia de oxígeno. Los productos obtenidos son biochar, líquidos pirolíticos y gases. Por su capacidad de tratamiento, es el método más eficaz para competir con las fuentes de combustibles no renovables (Chiaramonti y col., 2007).

La descomposición térmica pirolítica de la biomasa es un proceso complejo en el que se superponen las siguientes reacciones: deshidratación, isomerización, deshidrogenación, aromatización, carbonización, oxidación y otras. Estos van acompañados de reacciones secundarias, por ejemplo, vaporización, craqueo, síntesis de gas de síntesis, reacciones de condensación, etc. (Lewandowski y col., 2020).

1.4.1 Residuos sólidos

Considerando las características del residuo de las almazaras en industrias con tecnologías de dos fases (la estacionalidad y concentración en el tiempo de la producción, las características intrínsecas del material, además de la variabilidad de éste con la localización de la almazara, su capacidad y el material procesado) y contemplando que las estrategias de valorización dependen de una serie de factores que van desde aspectos sociales, ambientales y del desarrollo agroindustrial, se han implementado a nivel mundial distintos mecanismos para lograr una gestión adecuada de los residuos. A continuación, se describirán algunas de las alternativas de tratamiento utilizados para los residuos sólidos.

1.4.1.1 Extracción de aceite con solvente orgánico

Las industrias dedicadas a la extracción del aceite remanente en el alperujo se llaman comúnmente “orujeras”. En el comienzo de su desarrollo se consideraba que el aceite remanente presente en el alperujo, no era posible extraerlo por medios físicos por lo que era extractado por medio químico.

Para esto se realiza un secado del material y luego mediante extracción con disolvente orgánico se retira el aceite remanente. El orujillo de oliva es el subproducto sólido que queda luego de este proceso. Se compone de piel, pulpa

y los fragmentos de hueso, y presenta un poder calorífico de 4.100 Kcal/kg (Callejo y col., 2010). Por ello, es utilizado como combustible para la producción de calor para el proceso de extracción y secado (Caputo y col., 2003).

Las orujeras que están hoy presentes en los principales países productores (España, Italia, Grecia) fueron desarrolladas en el momento que se pasó del sistema tradicional discontinuo de prensado, al continuo de tres fases. El residuo generado por el sistema tradicional discontinuo tenía un contenido graso en base seca de 5 a 7 % y un contenido de humedad de 25 a 30 %. Con la incorporación del sistema de tres fases el contenido de humedad del residuo se incrementó a un valor de 35 a 55 %, generando dificultades para su correcto manejo.

Luego con la incorporación del sistema de dos fases que logra un alperujo con menos de 2 % de aceite, y con un 65 a 70 % de humedad, el proceso de extracción de aceite de orujo es cuestionado por los costos de secado muy elevados. Con la amplia utilización del sistema de dos fases, las orujeras tuvieron que realizar un ajuste del sistema de secado (Arjona y col., 1999), elevando la temperatura de este y consecuentemente generando una disminución de la calidad del aceite obtenido luego de la extracción. En 2005 Arjona desarrolla un sistema eficiente para el secado, siendo una alternativa viable actualmente (Arjona y col., 2005).

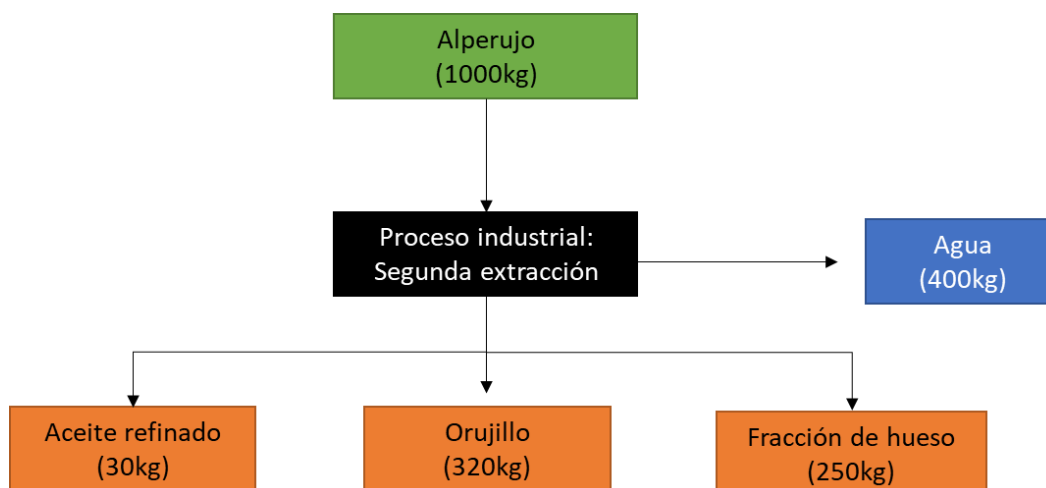


Figura 7: Balance de masa de segunda extracción. Adaptado de “Potencial energético de los subproductos de la industria olivarera en Andalucía” (Callejo y col., 2010).

Además, el costo adicional generado por el cambio de tecnología era soportado porque al principio las almazaras pagaban por retirar el alperujo asumiendo estos costos, y posteriormente el gobierno pagaba la energía producida usando el alperujo seco y sin grasa como biomasa. Gracias a esas subvenciones las orujeras han podido extraer el aceite de orujo y continuar su actividad. Sin embargo, estos apoyos del Estado están desapareciendo por lo que las orujeras están avanzando para poder eliminar la extracción con disolvente gracias al uso de un termo batido por encima de los 45°C y una extracción a través de un decánter de tres fases en el que además del aceite de orujo se obtiene una fracción líquida rica en componentes bioactivos y un sólido con una humedad menor (50-55 %). El sólido es el que seguiría la ruta para su uso en campo o como biomasa. El aceite de orujo obtenido así es de mayor calidad y puede incluso superar las propiedades bioactivas del aceite de oliva virgen por el mayor contenido de fenoles y otros micronutrientes; para lograr esto este aceite debe ser refinado mediante una refinación física suave en la que no se usan agentes químicos y se procura que las temperaturas y presiones de las etapas sean lo más bajo posible para que la pérdida de componentes minoritarios sea mínima.

1.4.1.2 Extracción del hueso y “segunda centrifugación” (Repaso)

En España, cerca del 80 % de las almazaras han incorporado en el proceso de extracción de aceite el “deshuesado”, y un 60 % de las orujeras que reciben el alperujo con hueso realizan el proceso de deshuesado previo al secado o previo a la segunda centrifugación (Jiménez, 2019). Esto permite el aprovechamiento del hueso para la producción de energía térmica, que puede ser usada dentro de la propia empresa o destinada a la venta directa para el uso en otras industrias o uso doméstico. Que el sistema de deshuesado sea de fácil implementación por la propia almazara y tenga un valor comercial en sí mismo, es un inconveniente adicional para las orujeras, porque no les permite hacer uso del hueso en su proceso de calefacción.

La “segunda centrifugación” llamada repaso, también ha sido incorporada por muchas almazaras en España. Este proceso permite extraer parte del aceite remanente del alperujo, mediante una centrifugación luego del decanter con el

uso de calentamiento (35-40°C). Si se utiliza alperujo con hueso el rendimiento es de un 33% a 50 % de recuperación del aceite remanente. Un factor clave es el tiempo que se demora entre que se genera el alperujo y se realiza la segunda centrifugación. Al realizarlo sobre el alperujo deshuesado aumenta la eficiencia. Es importante destacar que el aceite obtenido es de menor calidad que el de las primeras extracciones (Fernández y col., 1991).

1.4.1.3 Producción de biofertilizante y/o compost a partir del alperujo

La caracterización agroquímica muestra que el alperujo tiene un alto contenido de humedad, valores de pH ligeramente ácidos y un contenido muy alto de materia orgánica, compuesta principalmente por lignina, hemicelulosa y celulosa. También tiene una proporción considerable de grasas, proteínas, carbohidratos solubles en agua y una fracción pequeña pero activa de sustancias fenólicas hidrosolubles (Alburquerque, 2004). El alperujo por su alto contenido en carbono y otros nutrientes es un potencial fertilizante orgánico. El problema de emplear el alperujo como fertilizante radica en que se hace necesario un tratamiento previo de degradación, ya que su aplicación directa al suelo genera un impacto negativo en el ambiente. Varios estudios demuestran el efecto negativo a largo plazo en la población microbiana del suelo, también en los ecosistemas acuáticos, además de emisiones de gases contaminantes (DellaGreca y col., 2001). Esto es explicado principalmente por su composición de fenoles, además de su alta demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y su contenido lipídico que podría generar impermeabilización de suelos. También existen varios estudios a corto plazo que no muestran efectos no deseados (Monetta y col., 2012).

El compostaje del alperujo es una alternativa posible de utilización para evitar los problemas antes mencionados además de ser una opción muy promisoría para su aplicación dado sus bajos costes técnicos y de implementación.

El compostaje es un sistema dinámico, aerobio, y en consecuencia termófilo, que para llevarse a cabo necesita una población microbiana inicial, materia orgánica, micronutrientes y las condiciones de temperatura, aireación y humedad óptimas para que se dé el desarrollo microbiano. Por la composición del alperujo (alto contenido de C y bajo de N) para lograr un compostaje adecuado es necesario

complementar la mezcla, de forma de lograr el equilibrio necesario de nutrientes para el desarrollo microbiano. Además, debido a la textura pastosa del alperujo es necesario integrar material adicional que mejore la aireación además de técnicas de mezclado.

Se han realizado diferentes estudios sobre la estabilidad del compost obtenido al mezclar alperujo con diferentes materiales tales como estiércol de ganado, escobajo de uva, o desechos de algodón y olivo durante 40-48 semanas. En todos los casos el proceso del compostaje reduce en un 40-50 % la materia orgánica, reduce la relación C/N, aumenta el pH, hace desaparecer la fitotoxicidad, favorece la formación de material húmico. Los fenoles en el proceso de compostaje disminuyen un 93 %, y son estos los que contribuyen a la síntesis de sustancias húmicas, a medida que aumenta la humificación disminuye la toxicidad de la biomasa (Alburquerque y col., 2006).

Se han estudiado distintas alternativas para disminuir el contenido de fenoles iniciales y así mejorar el tiempo de degradación; uno de ellos es el uso de hongos saprófitos. Se ha comprobado la disminución de toxicidad del alperujo después de 20 semanas de incubación con estos hongos debido a la eliminación de fenoles, sin disminuir el contenido en N y P (Sampedro y col., 2011). Otra alternativa estudiada es la extracción física de los fenoles con el uso de tratamientos térmicos ya que permite reducir el tiempo de esas 20 semanas a 2 semanas tras la extracción de los fenoles (Sampedro y col., 2011).

1.4.1.4 Alimentación animal

El alperujo puede ser utilizado para alimentación de rumiantes (Molina y col., 2008). El inconveniente de su uso podría ser la existencia en su composición de algunos fenoles, que presentan una potente actividad anti nutricional, como por ejemplo los taninos condensados. Existen estudios que indican posibles problemas renales o hepáticos en cabras y ovejas, derivados del suministro de una dieta complementada con alperujo por la presencia de taninos (Yáñez y col., 2007). Molina-Alcaide estudiaron la incorporación de una fracción de alperujo en la dieta y no encontraron variación de la producción, pero sí observaron un efecto en la composición de la leche de cabra, al incluir en su dieta alperujo,

comprobándose un aumento positivo de la concentración de ácido oleico, ácido linoleico y ácidos grasos insaturados (Molina y col., 2010).

1.4.1.5 Energía alternativa

Se han estudiado varios mecanismos de aprovechamiento del alperujo para la generación de energía y su uso en el mismo proceso industrial. Entre ellos la producción de gas sintético con el alperujo ya deshidratado, y la digestión anaerobia del alperujo, logrando un alto rendimiento en la degradación de la materia orgánica y en la producción de metano (Dermeche y col., 2013).

La alta concentración de carbohidratos presente en el alperujo hace que este subproducto se pueda emplear también para producir etanol, utilizando para ello bacterias o levaduras. Los diferentes polisacáridos presentes pueden ser transformados en etanol siendo necesaria la realización de dos etapas. En la primera tiene lugar una hidrólisis que provoca la liberación de los azúcares reductores, y en la segunda que consiste en la transformación de los azúcares reductores en etanol aprovechan el material lignocelulósico presente en el alperujo para producir etanol. Para este fin se puede incorporar un pretratamiento térmico con agitación alcanzándose los niveles máximos de producción de etanol (Dermeche y col., 2013).

1.4.1.6 Obtención de compuestos de alto valor añadido

La recuperación de compuestos con valor agregado presentes en el alperujo, como fenoles y polisacáridos, tiene un gran interés para el sector alimenticio, la cosmética y farmacéutica, áreas en las que dichos compuestos pondrían tener aplicación (Fernández-Bolaños y col., 2006; Rodríguez y col., 2009; Rodríguez y col., 2012).

La extracción de estos ha sido objeto de estudio como alternativa para hacer provechosos los residuos de las almazaras (Fernández-Bolaños y col., 2013; Rubio y col., 2013, 2015).

Los fenoles presentes en el alperujo han demostrado poseer actividad antioxidante, anticancerígena, antiinflamatoria, antiagregante plaquetario,

antiviral, antimoduladora, antitrombótica, antimicrobiana y antifúngica. Algunos de los antioxidantes comerciales encontrados en el alperujo son el tirosol, el hidroxitirosol y en menor concentración la oleuropeína, los cuales pueden ser usados como aditivos alimentarios o cosméticos.

Luego del proceso de extracción de los fenoles queda disponible un sólido que puede ser utilizado como suplemento para alimentación animal o facilitando un proceso de degradación posterior por la eliminación de gran parte de los fitotóxicos (Fernández-Bolaños y col., 2013; Rubio y col., 2013, 2015).

Esta alternativa tiene la limitante en la inversión necesaria en maquinaria y equipamiento para la extracción de los fenoles y posterior purificación.

1.4.2 Residuos líquidos

En el proceso de dos fases los residuos líquidos son las aguas de lavado de aceituna y las aguas de la centrífuga vertical y del sangrado de los decantadores de aceite. Estas aguas son fácilmente depuradas en la misma planta a través de un sistema físico-químico y no suponen ningún problema.

Si bien estos residuos líquidos tienen una composición especial, la misma es muy diferente al alpechín de tres fases y aún más diferente al alperujo. Los componentes ya no constituyen un problema.

Para tener de referencia se mencionan a continuación alternativas desarrolladas y utilizadas para el tratamiento del alpechín líquido con composición similar al alperujo en cuanto a su contenido polifenólico.

1.4.2.1 Aplicación directa al suelo del alpechín

El riego es una alternativa estudiada y aplicada hace muchos años. Muchas investigaciones hacen referencia a los efectos de la aplicación directa al suelo, testeando los efectos positivos y negativos. Como efecto positivo se describe el aumento de la concentración de nutrientes, especialmente K (Rajhi y col., 2018). Como aspecto negativo, la aplicación está asociada con el aumento del contenido de sales minerales, disminución del pH y presencia de compuestos fitotóxicos principalmente fenoles (Paredes y col., 1999).

En caso de ser utilizado como riego se recomienda aplicarlo en ausencia de lluvias, en caso contrario deberá almacenarse en balsas o estanques impermeabilizados. Se recomienda la aplicación de no más de $180\text{m}^3.\text{ha}^{-1}$ por año, valores mayores pueden producir contaminación de las aguas de infiltración (Sierra y col., 2000). Podrá aplicarse en cultivos perennes (en particular olivo, viñas, forestal, frutales), o cultivos anuales (cereales, oleaginosas entre otros). A mayor concentración se constató una mejora en la fertilidad del suelo, sin embargo, hay una inmovilización temporal de nitrato, aumento en la salinidad y concentraciones de compuestos fenólicos (tanto soluble como adsorbido), que puede afectar negativamente la producción de la planta (Sierra y col., 2007).

Al aplicarlo al suelo tanto para riego como para sanitización, las propiedades biológicas del mismo pueden modificarse, aumentando la actividad biológica debido al aporte de materia orgánica lábil y nutrientes (Sierra y col., 2007). Por esto es recomendable realizar un análisis del suelo para poder ajustar esta dosis, y realizar controles de suelo y subsuelo cada dos años.

1.4.2.2 Evaporación del alpechín

La evaporación en lagunas fue el primer tratamiento para la solución del problema de alpechines en España propuesto por la Dirección General de Medio Ambiente en 1980, por su baja inversión y por ser favorables las condiciones ambientales de alta temperatura y escasas precipitaciones (Roig y col., 2006).

Se utilizan lagunas de 60 a 70 cm de profundidad, impermeabilizadas con material plástico y/o con fondos hormigonados para facilitar su limpieza mecánica. El tamaño está relacionado con la capacidad de la almazara.

La principal limitante es el requerimiento de grandes superficies. Además, la ubicación de estas debe ser alejado de centros poblados dada la posible generación de olores y proliferación de insectos además de la posibilidad de infiltración. Además, la capa oleosa superficial interfiere en el proceso de evaporación lo que genera un proceso muy lento. Para mejorar esto se ha incorporado el uso de microorganismos específicos que degradan la materia grasa logrando un mejor desempeño (Cabrera, 2001).

Una alternativa a esta metodología es la evaporación forzada en la que se nebuliza la solución para favorecer la acción de la radiación solar y del viento y así mejorar la eficiencia de la evaporación, pero resulta un sistema más costoso.

1.4.2.3 Concentración

Se trata de la evaporación del alpechín con el uso de evaporadores industriales que permiten obtener un concentrado que se puede usar como combustible o fertilizante, o como agregado de alimento animal. El agua de condensación puede ser vertida a cauces naturales.

Es un sistema adoptado industrialmente por algunas empresas italianas y españolas. Las limitantes del sistema son su alta inversión inicial, justificada únicamente cuando hay una gran producción y se alcanzan importantes volúmenes. Tiene el inconveniente a su vez de generar emisiones atmosféricas que deben ser filtradas, además de su alto consumo energético y de mantenimiento (Cabrera, 2001).

1.4.2.4 Tratamiento anaerobio o biometanización

Este proceso ha sido evaluado en varias oportunidades como alternativa de tratamiento. Es un proceso bioquímico de fermentación en el que las sustancias orgánicas tales como las proteínas, grasas o carbohidratos son degradados por fermentación a productos intermedios, fundamentalmente ácidos y alcoholes. Para alcanzar un alto rendimiento del proceso, estos compuestos intermedios se deben degradar completamente a metano (30 m^3 por cada 100 Kg de DQO (demanda química de oxígeno) de influente) y dióxido de carbono. El metano es utilizado para la calefacción del propio digestor y podría ser usado para otros procesos de las almazaras. La limitante del proceso es la concentración de fenoles y ácidos orgánicos que pueden inhibir el desarrollo microbiano metanogénico (Dermeche y col., 2013).

1.5 Reglamentación sobre gestión ambiental en Uruguay

En 1994 se aprobó la Ley N ° 16.466 denominada “Ley de Prevención y Evaluación del Impacto Ambiental”. Establece como de interés público la protección contra cualquier tipo de depredación, destrucción o contaminación de los recursos naturales.

En el año 2000, se aprobó la Ley N°17.283 de Protección Ambiental con el objetivo de definir valores de políticas ambientales, herramientas de gestión ambiental y designar al Ministerio de Vivienda, Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente (MVOTMA) como coordinador y asesor de los Gobiernos Departamentales.

Respecto a las normas sobre residuos, establece que el MVOTMA aplica las medidas necesarias para regular la generación, recolección, transporte, almacenamiento, comercialización, tratamiento y eliminación de residuos.

En 2005, se aprobó el decreto N ° 349/005 del Reglamento de Evaluación de Impacto Ambiental y Autorizaciones Previas Ambientales, relacionado con la Ley N ° 16.466 mencionada anteriormente. Establece que es necesario solicitar una Autorización Ambiental Previa para cualquier empresa, que debe contener al menos los documentos del proyecto y un Estudio de Impacto Ambiental. Este estudio debe cubrir el proyecto y su posible área de influencia, debe incluir las características del entorno de recepción, la identificación y evaluación de los impactos, la identificación de las medidas de mitigación y un plan de monitoreo y auditoría.

En 2013, el Decreto N°182/013, Reglamento para la gestión ambientalmente adecuada de residuos sólidos industriales y asimilados, se creó para establecer regulaciones para la gestión ambientalmente racional de los residuos sólidos industriales, agroindustriales y de servicios. Incluye, entre otros, la generación, clasificación, almacenamiento, transporte, reciclaje, tratamiento y disposición final de dichos residuos. Este decreto especifica la clasificación de los residuos sólidos según sus características, el alperujo se considera dentro de la CAT II, no peligrosos. Establece que todos los generadores de desechos deben tener

un Plan de Gestión de Residuos (PGR) que incluya acciones para tratar todos los desechos que resultan de su actividad. Si la empresa genera más de 1 tonelada por día (considerando los residuos totales producidos dividido 365 días en caso de zafrales) es necesario presentarlo ante la Dirección Nacional de Medio Ambiente (DINAMA) para su aprobación. En caso contrario la empresa debe contar con el PGR, por cualquier eventual inspección.

El Decreto N ° 182/013 prevé la existencia de una pauta técnica para el uso de residuos como mejoradores de suelo actualmente en etapa de aprobación. Esta establece como mejorador de suelo el producto que resulta de materiales o mezcla de materiales que al ser aplicados al suelo modifican favorablemente o mantienen las propiedades físicas, químicas y/o biológicas del suelo, a través de:

- aportar nutrientes
- mantener o aumentar el contenido de materia orgánica del suelo
- mejorar las propiedades de estructura, drenaje, aireación, retención de agua
- favorecer o regular la absorción de los nutrientes
- corregir determinadas anomalías de tipo fisiológicas, y que en condiciones normales de uso no genere efectos perjudiciales para la salud y el ambiente.

Esta pauta clasifica los residuos sólidos en alternativa A y B, según las características físicas y químicas. La alternativa A, es para aquellos residuos que por sus características tienen un valor adecuado para ser aplicados como mejoradores de suelo y no presentan niveles de contaminación que requieran un control o restricciones sobre la aplicación. La alternativa B es para aquellos residuos que por sus características tienen un valor adecuado para ser aplicados como mejoradores de suelo pero presentan ciertas condiciones o características que requieren un control sobre la aplicación.

El alperujo no es factible de ser aplicado directamente al suelo por no cumplir con las características de la alternativa A ni B, por lo que para su correcta disposición final es necesario realizar un tratamiento del mismo.

En cuanto a la lixiviación de alperujo, existe el Decreto N ° 253/79, creado en 1979 con la modificación de los Decretos 232/88, 698/89 y 195/91, que establece estándares para prevenir la contaminación ambiental mediante el control de la contaminación de las aguas, especificando los estándares a alcanzar por el efluente para no perjudicar la calidad de los cuerpos de agua del cuerpo receptor. El lixiviado del alperujo presenta un pH menor al permitido y un contenido de grasa y fenoles superiores al establecido, por lo que debe ser tratado para poder verter a curso de agua, a colector o infiltrar a terreno.

1.6 Alternativas propuestas para la valorización de los subproductos en Uruguay

Dada las características del sector productivo, en cuanto a su pequeño tamaño y volumen de producción, sumado a la existencia de almazaras entorno a los lugares de producción y a su vez la necesidad de mejoras de la calidad de los suelos donde están implantados los olivares, se plantean dos alternativas para el manejo de los residuos de la industria del aceite de oliva.

Una primera estrategia consiste en aplicar el compostaje del alperujo, teniendo la ventaja de ser un proceso de poca necesidad de equipamiento tecnológico y de fácil implementación a pequeña escala.

El compostaje es un método para preparar abonos orgánicos que representa una opción de reciclaje de residuos para las almazaras de dos fases. La aplicación del compost producido a partir de alperujo con mezcla de otros residuos agroindustriales, en el propio cultivo de olivo ha tenido un resultado alentador luego de la aplicación reiterada durante varios años, logrando un aumento significativo en la disponibilidad de N, P, K y un aumento del contenido de materia orgánica del suelo. También es reportado un aumento significativo en el contenido de aceite de oliva en la fruta (15 % mayor que los tratamientos con fertilización inorgánica)(Fernández-Hernandez y col., 2014).

Otra alternativa más compleja con un desarrollo industrial incipiente, pero con una larga historia de aplicación, es la producción de biochar, mediante pirólisis

del alperujo. Esta alternativa requiere mayor inversión y tecnología más sofisticada, pero se puede lograr un producto con características interesantes para incorporar al suelo, mejorando sus propiedades físicas, químicas y biológicas, lo que se traduce en un aumento de la productividad de los cultivos. Además el biochar, por ser una forma recalcitrante de carbono, actúa como reservorio de larga duración de este elemento, retardando su retorno a la atmósfera como CO₂, situación que contribuye a mitigar el cambio climático (Rebolledo y col., 2016).

1.6.1 Compostaje:

El compostaje es definido como un “Proceso biológico de descomposición de compuestos orgánicos hasta la formación de un producto estable” (Mustin, 1987).

El compostaje proporciona la posibilidad de transformar de una manera segura los residuos orgánicos en insumos para la producción agrícola.

Es un proceso dinámico, biológico y aerobio, que para llevarse a cabo necesita: materia orgánica, población microbiana inicial, y las condiciones para que ésta se desarrolle, logrando alcanzar una multiplicidad de funciones y actividades sinérgicas. Para lograr un óptimo proceso de compostaje deben cuidarse algunos parámetros como ser la composición del material inicial, el aire, la humedad y la temperatura en la pila, a los efectos de generar las condiciones óptimas para el desarrollo microbiano.

Todas estas variables mencionadas deben ser controladas para lograr un proceso eficiente, reducir al máximo las emisiones al ambiente y pérdidas de nutrientes, y lograr un producto final de características adecuadas para su uso como mejorador de suelo.

El proceso de compostaje se considera un proceso natural y de fácil implementación, pero exige condiciones de trabajo que deben cuidarse y señales de alerta que deben saberse interpretar, en caso contrario dejará de ser económico y ecológico (Mustin, 1987).

Temperatura

La evolución de la temperatura condiciona el proceso de compostaje. Se diferencian cuatro fases en el proceso: fase mesófila inicial, seguida por una fase termófila, y luego una fase mesófila, considerándose finalizado el proceso cuando se alcanza la temperatura inicial, y por último la fase de maduración (Moreno y col., 2008):

1. Fase Mesófila: El material de partida comienza el proceso de compostaje a temperatura ambiente y en pocas horas o días, la temperatura aumenta hasta los 45 °C. En esta fase los microorganismos utilizan las fuentes sencillas de C y N generando calor. La descomposición de compuestos solubles, como azúcares, produce ácidos orgánicos y, por tanto, el pH puede bajar.
2. Fase Termófila o de Higienización: Cuando el material alcanza temperaturas mayores a 45 °C, los microorganismos que se desarrollan en esas condiciones, en su mayoría son bacterias termófilas, que actúan facilitando la degradación de fuentes más complejas de C, como la celulosa y la lignina. Estos microorganismos actúan transformando el nitrógeno en amoníaco por lo que el pH del medio sube. En especial, a partir de los 60°C aparecen las bacterias que producen esporas y actinobacterias, que son las encargadas de descomponer las ceras, hemicelulosas y otros compuestos de C complejos. Esta fase puede durar desde unos días hasta meses, según el material de partida, las condiciones climáticas y del lugar, entre otros factores. Esta fase también recibe el nombre de fase de higienización ya que el calor generado destruye bacterias y contaminantes de origen fecal como *Escherichia coli* y *Salmonella* spp. Las temperaturas por encima de los 55 °C eliminan los quistes y huevos de helminto, esporas de hongos fitopatógenos y semillas de malezas que pueden encontrarse en el material de partida, dando lugar a un producto higienizado.
3. Fase Mesófila Final: Agotadas las fuentes de carbono y, en especial el nitrógeno en el material en compostaje, la temperatura desciende nuevamente hasta los 40-45 °C. Durante esta fase, continúa la

degradación de polímeros como la celulosa, y aparecen algunos hongos visibles a simple vista. Al bajar de 40°C, los organismos mesófilos reinician su actividad y el pH del medio desciende levemente, aunque en general el pH se mantiene ligeramente alcalino. Esta fase de enfriamiento requiere de varias semanas y puede confundirse con la fase de maduración

4. Fase de Maduración. Es un período que demora meses a temperatura ambiente, durante los cuales se producen reacciones secundarias de condensación y polimerización de compuestos carbonados para la formación de ácidos húmicos y fúlvicos. Para comprobar que el compost ha entrado en fase de maduración, se puede tener en cuenta que el material aun húmedo no aumenta de temperatura nuevamente a pesar de que se realice un mezclado o volteo del material.

Cada grupo de microorganismos tiene un intervalo de temperatura óptima en el que su actividad es mayor y más efectiva. En la etapa mesófila se ven favorecidos aquellos microorganismos mesófilos con temperaturas óptimas de crecimiento entre 15 y 40 °C y para la etapa termófila aquellos beneficiados por temperaturas entre 40 y 70 °C. Los microorganismos beneficiados inicialmente a la temperatura ambiente son los que descompondrán inicialmente la materia orgánica del residuo, generando un desprendimiento de calor que hará aumentar la temperatura y favorecerá a otro grupo de microorganismos, los termófilos. El aumento de temperatura está además influenciado por otros parámetros como ser la estructura de la pila o reactor en que se esté realizando el proceso, el tamaño de partícula del material y la composición química del mismo, además del mecanismo y frecuencia de aireación y humedecimiento aplicado (Mustin, 1987).

Con la observación de la temperatura se puede juzgar la eficiencia del proceso y el grado de estabilización del compost, debido a que existe una relación directa entre la temperatura y la magnitud de la degradación de la materia orgánica. Además, es importante considerar que también afecta el tiempo en el que la temperatura ha sido alta, a mayor tiempo mayor degradación (Moreno y col., 2008).

Humedad

Es un parámetro estrechamente vinculado a los microorganismos, ya que, como todos los seres vivos, usan el agua como medio de transporte de los nutrientes y elementos energéticos a través de la membrana celular (Moreno y col., 2008).

La humedad óptima para el crecimiento microbiano está entre 50 y 70 %. Por debajo de 30 % la actividad biológica decrece mucho sin dar tiempo a que se completen todas las fases de degradación, causando que el producto obtenido sea biológicamente inestable. Por encima de 70 % el agua desplaza al aire en los espacios libres, dificultando la transferencia de oxígeno, generando procesos de anaerobiosis y por ende malos olores y disminución de la velocidad del proceso (Moreno y col., 2008). Por esto es bueno implementar sistemas de riego que permitan mantener la humedad en su estado óptimo.

Aireación

El compostaje es un proceso aerobio y se debe mantener una aireación adecuada para permitir la respiración de los microorganismos, liberando a su vez, dióxido de carbono a la atmósfera. Así mismo, la aireación evita que el material se compacte o se encharque.

Las necesidades de oxígeno varían durante el proceso, alcanzando la mayor tasa de consumo durante la fase termofílica. La saturación de oxígeno en el medio no debe bajar del 5 %, siendo el nivel óptimo el 10 % (Mustin, 1987).

Un exceso de aireación provocaría el descenso de temperatura y una mayor pérdida de la humedad por evaporación, haciendo que el proceso de descomposición se detenga por falta de agua. Las células de los microorganismos se deshidratan, algunos producen esporas y se detiene la actividad enzimática encargada de la degradación de los diferentes compuestos. Por el contrario, una baja aireación, impide la suficiente evaporación de agua, generando exceso de humedad y un ambiente de anaerobiosis. Se producen entonces malos olores y acidez por la presencia de compuestos como el ácido acético, ácido sulfhídrico (H_2S) o metano (CH_4) en exceso (Moreno y col., 2008).

La aireación es una variable de operación muy importante y la que más incide en los costos de operación, ya que supone el 32 – 46 % de los costos totales (Mustin, 1987).

1.6.1.2 Condiciones físico química de los sustratos

pH

El pH tiene una influencia directa en el proceso por su incidencia en el desarrollo microbiano.

En la fase mesófila el pH puede disminuir por la acción de los microorganismos sobre la materia orgánica más lábil, produciendo ácidos orgánicos. En la fase termófila, se produce una alcalinización del medio, por la pérdida de los ácidos orgánicos y la generación de amoníaco por la descomposición de proteínas. En las siguientes fases, por la formación de compuestos húmicos con propiedad tampón, vuelve a la neutralidad (Moreno y col., 2008).

El pH define la supervivencia de los microorganismos y cada grupo tiene pH óptimos de crecimiento y multiplicación. La mayor actividad bacteriana se produce a pH 6,0-7,5, mientras que la mayor actividad fúngica se produce a pH 5,5 - 8,0. El rango ideal es de 5,8 a 7,2.

Además, el monitoreo de esta variable podría ser usado como identificador de procesos de anaerobiosis, debido a que la abundancia de ácidos orgánicos generados por este tipo de proceso produce una reducción importante del pH (Moreno y col., 2008).

Tamaño de partícula

La actividad microbiana está relacionada con el tamaño de la partícula, y su relación con la facilidad de acceso al sustrato. Si las partículas son pequeñas, hay una mayor superficie específica, lo cual facilita el acceso al sustrato. Pero si estas son muy pequeñas, puede reducirse demasiado el espacio libre entre partículas y de esta forma limitar la difusión de oxígeno hacia el interior y salida de dióxido de carbono hacia el exterior lo cual puede restringir la actividad microbiana (Moreno y col., 2008).

Conductividad eléctrica

La CE del compost está determinada especialmente por el material inicial. Esta tiende a aumentar durante el proceso de compostaje debido a la mineralización de la materia orgánica, hecho que genera un aumento en la concentración de nutrientes (Moreno y col., 2008).

Es importante tener en cuenta la CE del sustrato, debido a que un exceso de la salinidad del suelo podría dificultar la absorción de agua por las raíces de las plantas, de modo que solo se favorecerían las especies resistentes (Moreno y col., 2008).

Relación Carbono-Nitrógeno (C/N).

Para iniciar el proceso de compostaje es necesario lograr una relación C/N determinada. Se considera que el intervalo de la relación C/N teóricamente óptimo es entre 25 y 35 (Dinesh y col., 2006). Si bien los microorganismos en su composición tienen una relación menor a 10/1 C/N, la recomendación de que el medio tenga una relación entre 25 a 35 C/N es considerando que únicamente una tercera parte del carbono está disponible para su utilización.

El valor C/N inicial influye en la velocidad del proceso y en la pérdida de amonio durante el mismo. Si este valor es mayor a 40 la actividad biológica disminuye y los microorganismos deben oxidar el exceso de carbono, generando un proceso más lento, debido a la baja disponibilidad de nitrógeno para la síntesis proteica. Para eliminar el exceso de carbono, es necesaria la participación de diversas especies microbianas que liberan C mediante su respiración. Al morir dichos microorganismos el N contenido en su biomasa se recicla y así va bajando la relación C/N.

Si la relación C/N es baja el proceso de compostaje es muy rápido, pero el exceso de nitrógeno se desprende en forma amoniacal produciéndose de esta forma una regulación del C/N, pero generando un gas con un considerable efecto invernadero, a la vez de perder valor el compost por su menor aporte nitrogenado.

La relación C/N final recomendada para uso como mejorador de suelo es de entre 12 y 15 (Mustin, 1987).

Materia orgánica y nutrientes

La materia orgánica se considera como el principal factor para determinar la calidad agronómica del compost. Durante el proceso de compostaje la materia orgánica tiende a disminuir debido a su mineralización y a la consiguiente pérdida de carbono en forma de anhídrido carbónico, pudiendo llegar al 20 % en peso de la masa compostada. Esto produce un aumento en la concentración de los distintos nutrientes (Moreno y col., 2008).

La característica química más importante de cualquier sustrato es su composición. En función de las cantidades de nutrientes que necesitan las plantas, ellos se agrupan en macronutrientes primarios (N, P y K) y secundarios (Mg, S, Ca) y micronutrientes (Fe, Zn, Mn, B, Cu, Mb, Cl).

El nitrógeno, N (1 % - 4 % del extracto seco de la planta) es el motor del crecimiento de la planta ya que está involucrado en todos los procesos principales de desarrollo de éstas. Un buen aporte de nitrógeno para la planta es importante también por la absorción de los otros nutrientes. El fósforo, P (0,1% - 0,4% del extracto seco de la planta) juega un papel importante en la transferencia de energía, por lo que es esencial en la eficiencia de la fotosíntesis. El P es deficiente en la mayoría de los suelos naturales o agrícolas o donde el pH limita su disponibilidad, favoreciendo la fijación. El potasio, K (1 % a 4 % del extracto seco de la planta) juega un papel vital en la síntesis de carbohidratos y de proteínas, y por ende en la estructura de la planta. El K mejora el régimen hídrico de la planta y aumenta su tolerancia a la sequía, heladas y salinidad. Las plantas bien provistas con K sufren menos de enfermedades.

Los micronutrientes juegan un papel fundamental en la síntesis de enzimas, en el metabolismo de los microorganismos y en los mecanismos de transporte intra y extra celular.

El alperujo tiene un alto contenido de materia orgánica y con una composición, que lo hace ser un material interesante, desde el punto de vista nutricional, para su uso en procesos de compostaje. Esto es a pesar de tener un alto valor en la relación C/N que, de no corregirse con el agregado de otros materiales, podría generar procesos lentos de degradación y liberación de dióxido de carbono a la atmósfera durante los mismos.

1.6.1.3 Sistemas para compostaje

Existen diversos sistemas de compostaje que se agrupan en sistemas abiertos, semi cerrados, cerrados o en reactores. En Uruguay el sistema abierto es el mas utilizado.

Sistema abierto: Pilas o hileras volteadas.

Alternativa simple y económica. Es el sistema más utilizado, generalmente se colocan hileras y/o pilas de sección triangular o trapezoidal, el ancho y la altura dependen del material que se esté mezclando, si éste tiene mayor estructura se podrá llegar a alturas mayores. Se suele tener una base de 3 a 4 metros como máximo y una altura de 2 a 2, 5 metros con una longitud diversa (Moreno y col. 2007).

Es necesario contar con un programa de volteos y riego con la suficiente frecuencia o condicionado a la medida de la temperatura y oxígeno y/o humedad en el interior de la pila. Debe asegurarse la adecuada homogeneización del material logrando su higienización al pasar todo el material por la zona central de la pila que mantiene la temperatura más elevada. Es común el uso de pala volteadora, siendo esta la maquinaria más costosa requerida para la implementación de este sistema de compostaje.

El tamaño de la pila, en especial la altura, afecta directamente al contenido de humedad, de oxígeno y la temperatura. Pilas de baja altura y de base ancha, a pesar de tener buena humedad inicial y buena relación C:N, hacen que el calor generado por los microorganismos se pierda fácilmente, de tal forma que los pocos grados de temperatura que se logran, no se conservan (Moreno y col., 2008).

Al ser un sistema con continuas oscilaciones en temperatura, humedad y oxígeno, por el sistema de volteo mecánico, no es un sistema óptimo para una degradación biológica homogénea de la pila, ocasionando procesos más lentos sobre los bordes y más completos hacia el centro de la misma. A pesar de tener un programa de volteo y riego adecuado, generalmente requiere de 100 a 120 días para lograr un material estabilizado.

Sistema abierto: Pilas estáticas aireadas.

Es un sistema más sofisticado que el mencionado anteriormente. En este sistema se coloca el material sobre tubos perforados conectados a un sistema que aspira o insufla aire a través de la pila. La aireación forzada suministra oxígeno, enfría la pila y elimina vapor de agua, CO₂ y otros productos de descomposición. Una vez que se conforma la pila no se debe voltear hasta que la etapa activa haya finalizado (Moreno y col., 2008).

Una particularidad de este sistema es que utiliza una capa base de un material con elevada porosidad, y una capa exterior que recubre toda la pila de compost maduro, que aísla la tubería, y separa los insectos del material a compostar, además de ayudar a retener los olores.

Sistemas semicerrados: Canales o túneles estáticos.

El sistema de túneles estáticos o canales implica la construcción de contenedores de hormigón de 3 m de alto por 4 o 5 m de ancho y 20 o 30 m de largo o fondo. El contenedor cuenta con un sistema de aireación forzada normalmente a través de ranuras en el suelo, y sistemas de control de temperatura y oxígeno. Además, es necesario contar con sistemas de recolección de lixiviado, el que es utilizado para riego del material si es necesario.

Sistemas cerrados o reactores.

La tecnología de los reactores rotatorios se realiza en cilindros de unos pocos metros de diámetro, que puede girar en su eje principal. Los reactores se colocan con una leve inclinación y la rotación puede ser de forma continua o intermitente, logrando el volteo del material en su interior. Estos sistemas pueden ser continuos o discontinuos (Moreno y col., 2008).

La rotación expone al material al aire y permite el intercambio de oxígeno liberando calor y gases del proceso de descomposición, además de lograr una homogeneidad de la aireación y de la temperatura del material, consiguiendo de esta forma una mayor garantía en la higienización, y menores tiempos de proceso.

1.6.2 Pirólisis

La pirólisis es un proceso termoquímico, donde los materiales se descomponen por acción del calor, en una atmósfera deficiente en oxígeno y se transforman en una mezcla líquida de hidrocarburos y agua, gases combustibles, y residuos secos de carbón (Encinar y col., 2008).

Desde un punto de vista químico, la pirólisis es un proceso complejo, donde la biomasa en una atmósfera inerte con suministro de calor se descompone en volátiles condensables y no condensables y un sólido carbonoso. Las proporciones de los rendimientos relativos de los productos tienen gran dependencia del material y las condiciones de pirólisis, entre ellas la estructura y composición de la materia prima, la velocidad de calentamiento, el tamaño de partícula, la presión, la temperatura de reacción y el tiempo de residencia en el reactor.

El tiempo de residencia se puede definir como el tiempo que los productos de pirólisis permanecen en la cámara del reactor antes de ser retirados. Este afecta los productos de pirólisis, debido a que un aumento en el tiempo de retención puede conducir a diversas reacciones secundarias afectando los rendimientos de reacción.

La atmósfera inerte se puede generar con los siguientes gases de arrastre N_2 , He o Ar bajo condiciones específicas de velocidad de calentamiento, temperatura, presión y tamaño de partícula, y sirve además para retirar volátiles de la región caliente.

Se pueden identificar tres etapas en el proceso de pirólisis:

1. La primera ocurre entre la temperatura ambiente y 180 °C. En esa etapa la biomasa absorbe el calor, liberando la humedad en forma de vapor de agua. Entre 110 y 180 °C ocurren reacciones de deshidratación que involucran los grupos $-OH$ presentes en las moléculas de los polisacáridos.
2. La segunda etapa ocurre entre 180 y 370 °C, cuando comienzan las reacciones propiamente de pirólisis. Entre 180 y 290 °C ocurre la degradación de la hemicelulosa y, parcialmente, de la celulosa y lignina.

A partir de los 250 °C, las reacciones que absorbían calor (endotérmicas) pasan a liberarlo (exotérmicas) y a los 290 °C es alcanzada la máxima tasa de degradación de la hemicelulosa. Entre 290 y 370 °C ocurre la total degradación de la celulosa, cuya tasa máxima es alcanzada a 370 °C. En esa fase ocurre la ruptura de los ligamentos glicosídicos de los polisacáridos, dando lugar a una gran emisión de volátiles, compuestos por vapores orgánicos y altas concentraciones de CO, H₂, CH₄ y CO₂, verificándose gran formación de ácido acético, metanol y acetona. El alquitrán comienza a volverse predominante con el aumento de la temperatura.

3. La tercera etapa se desarrolla por encima de 370 °C, cuando se completa la degradación de la lignina, que es responsable por la formación de cerca de un 50 % del carbono fijo del material sólido.

La pirólisis es un proceso flexible, que permite, mediante el uso de la tecnología adecuada, favorecer la producción de gases, líquidos o aceites y biochar, y se ha utilizado para la producción comercial de un amplia gama de combustibles y productos químicos a partir de materias primas de biomasa.

1.6.2.1 Productos de la pirólisis:

La pirólisis de biomasa genera como productos un sólido denominado biochar, o carbón vegetal, líquidos llamados alquitranes y gases incondensables.

Sólido carbonoso: Se refiere al sólido que queda después de la pirólisis, es también llamado carbón vegetal o biochar. Este tiene también en cuenta el material orgánico, cenizas y alguna fracción de material volátil cuando se presenta pirólisis incompleta. Algunos autores definen el residuo que queda tras la pirólisis como la suma de la fracción de biomasa sin reaccionar más la fracción de sólido de pirólisis (Lédé y col., 2007). En este caso el sólido de pirólisis es un material compuesto principalmente de carbono.

El biochar fue considerado desde mucho tiempo atrás como un material para la mejora de los suelos, tribus indígenas ya utilizaban este material con tal fin. Los usos y beneficios de aplicación de biochar son detallados en 6.2.4.

Líquido de pirólisis: Este líquido se produce por la condensación de los vapores generados en el proceso de calentamiento. El líquido es de color marrón oscuro, puede fluir libremente y es un derivado de materiales orgánicos. El líquido de pirólisis no es en realidad un aceite vegetal o combustible fósil de petróleo, ya que contiene alrededor de 25 % de agua en su composición y tiene un poder calorífico superior a 17 MJ/kg. El líquido de pirólisis se forma rápida y simultáneamente por la polimerización y fragmentación de la celulosa, hemicelulosa y lignina luego de un incremento rápido de temperatura. Tras la pirólisis, un enfriamiento rápido permite conservar productos que de otra forma continuarían con reacciones de degradación, condensación y unión con otras moléculas si el tiempo de residencia de los volátiles en la zona caliente del sistema de reacción se alarga (Dinesh y col., 2006). Esto hace que el líquido de pirólisis contenga muchos compuestos que pueden experimentar reacciones posteriores. El líquido de pirólisis puede reemplazar el combustible fósil tradicional en muchas aplicaciones tales como calderas, hornos, motores y turbinas. El líquido de pirólisis también sirve como precursor de productos químicos, que incluyen resinas, fertilizantes, condimentos alimenticios, entre otros (Bridgwater, 2011). El combustible líquido 2,5-dimetilfurano es obtenido directamente de la biomasa y en el futuro podría reemplazar a los productos derivados del petróleo.

Gases no condensables: La fracción de gases corresponde a especies químicas con masas molares menores a 100 g/mol. Varias investigaciones han determinado la composición del gas producto de la pirólisis y las especies generalmente detectadas principalmente por su poder combustible son CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₂ y C₂H₆ (Itabiyi y col., 2015).

1.6.2.2 Tipos de pirólisis

Dependiendo de las condiciones de operación, el proceso de pirólisis se divide en tres subclases: pirólisis convencional o lenta, pirólisis rápida y pirólisis instantánea (Balat y col., 2009).

Pirólisis convencional o lenta: Tiene lugar con una velocidad de calentamiento lenta de 0,1 a 1 K/s, alcanzando una temperatura máxima entre 275 a 675 °C.

En estas condiciones, se obtienen tres productos: sólidos, líquidos y gases, en proporciones significativas. Este proceso se asocia con la obtención de un alto contenido de carbón (Balat y col., 2009).

Pirólisis rápida: Es el proceso por el cual el material se calienta rápidamente a una velocidad de 10 a 200 K/s, hasta temperaturas de 575 a 975 °C. Se utiliza sobre todo para la producción de bio-aceites ya que los rendimientos en peso de esta fracción son muy superiores a los que se obtienen en la pirólisis convencional, si se utilizan temperaturas bajas (Bridgwater, 2003). La velocidad de calentamiento elevada junto con un enfriamiento rápido provoca que la condensación de la fracción líquida se produzca sin que se lleven a cabo las reacciones de craqueo de los compuestos de elevado peso molecular, y estos pasan a formar parte de los gases no condensados. Si se utilizan temperaturas altas se favorece el craqueo y una mayor proporción de gas no condensable.

Pirólisis instantánea: Se da con tiempo de residencia del sólido menores a los 0,5 segundos, velocidad de calentamiento mayores a 725 °C/s, hasta temperaturas de 775 a 1025 °C. Es una ruta prometedora con respecto a la producción de productos sólidos, líquidos (bio-aceite) y gaseosos como posibles fuentes alternativas de energía. La conversión de la biomasa a bio-aceite puede llegar a un 70 %, y éste puede ser utilizado en motores y turbinas. La dificultad de su uso es su inestabilidad térmica y corrosividad (Balat y col., 2009).

1.6.2.3 Factores que afectan la pirólisis de la biomasa

Los rendimientos de sólido, líquido y gas dependen esencialmente de las características físicas y químicas de la biomasa y de las condiciones específicas de pirólisis, que incluyen el tamaño de las partículas, la temperatura, la presión, el tiempo de retención, la tasa de calentamiento, la atmósfera circundante.

La temperatura y velocidad de calentamiento

Esta es una de las condiciones de operación que da origen a la clasificación en los distintos tipos de pirólisis antes mencionados. La temperatura final es uno de los principales determinantes en el proceso térmico. Por ejemplo, a temperaturas bajas casi no se da la formación de alquitrán. A medida que aumenta la

temperatura comienza a disminuir la formación de sólido y aumenta la formación de líquido y gas.

En la Tabla 3 se presentan los rendimientos de referencia obtenidos en distintas condiciones de operación de pirólisis para madera, se observa el mayor rendimiento de biochar para la pirólisis lenta y menor para las condiciones de gasificación. Además, a mayor tiempo de residencia del vapor, entendiendo este como el tiempo de permanencia del vapor dentro del reactor de pirólisis, el rendimiento de la fracción líquida es menor y aumenta la fracción de Gas.

Tabla 3: Rendimientos promedios de pirólisis de madera en distintas condiciones de operación (Balat y col., 2009).

Tipos de pirólisis	Condiciones	Rendimiento		
		% Líquido	% Sólido	% Gas
Rápida	Temperatura moderada 450 °C, 1 seg el tiempo de residencia del vapor	75	12	13
Intermedia	Temperatura moderada 450 °C, entre 10 y 20 seg el tiempo de residencia del vapor	50	20	30
Lenta (carbonización)	Baja temperatura 400 °C, Tiempo de residencia largo para el sólido	30	35	35
Gasificación	Alta temperatura 800 °C, Tiempo de residencia del vapor alto	5	10	85

Es reportado que a mayores velocidades de calentamiento se favorece la producción de líquidos y gases, si ésta es mayor a 30 °C/s. Pero los resultados dependen también de la temperatura final de operación, si ésta es alta el efecto de la velocidad de calentamiento puede aumentar o disminuir la producción de líquido y gas (Oladeji y col., 2015).

Características de la biomasa

Uno de los factores que definen el desempeño de la pirólisis en cuanto al rendimiento y calidad de los productos, es su composición y sus características estructurales. Existe gran variedad de tipos de biomasa y su estructura y composición determinan los productos y el desempeño de la pirólisis (Oladeji y col., 2015). A continuación se describen los principales elementos a tener en cuenta.

Tamaño de partícula

El área superficial de las partículas sometidas al proceso pirolítico tiene una influencia considerable en la eficiencia de la conversión termoquímica y en el tiempo de reacción. Se ha reportado una disminución del rendimiento en biochar cuanto menor es el tamaño de partícula en pirólisis de madera. Es probable que el tamaño más pequeño de las partículas de biomasa provoca una mayor transferencia de calor, lo que genera mayores rendimientos de gases y volátiles (Oladeji y col., 2015).

En biomásas más densas donde las partículas son de menor tamaño se dificulta el efecto del flujo de gas de barrido, prolongando el tiempo de permanencia del gas en la zona de reacción, lo que permite reacciones secundarias a través de craqueo térmico, repolimerización y recondensación. Esto, a su vez, da una descomposición adicional de volátiles de mayor peso molecular a producto gaseoso con reducción en la cantidad de producto líquido y aumento del biochar (Oladeji y col., 2015; Tripathi y col., 2016).

Composición

La composición mayoritaria de los residuos agrícolas, son la hemicelulosa, celulosa, y lignina, y en menor proporción lípidos, proteínas, azúcares simples, almidones, agua, hidrocarburos, cenizas y otros compuestos.

La hemicelulosa son polisacáridos complejos, constituidos por una cadena lineal con numerosas ramificaciones formada por varias unidades de azúcares diferentes, D-xilosa, L-arabinosa, D-glucosa, D-galactosa, D-manosa, ácido glucurónico, que se unen en diferentes proporciones y al azar en una estructura amorfa (Yang y col., 2007).

La celulosa es el componente más abundante, siendo un polisacárido con un peso molecular promedio en el rango de 300–500 °C y al contrario que en la hemicelulosa, está constituida por estructuras cristalinas (altamente ordenadas) y otras amorfas (desordenadas). La celulosa es un homopolisacárido lineal, sin ramificaciones, formado por unidades de β -D (+) glucosa en forma piranosónica unidas entre sí por un enlace β -1,4. Las cadenas lineales se colocan de forma antiparalela y ordenada formando microfibrillas que favorecen la formación de enlaces y puentes de hidrógeno tanto extra moleculares como intermoleculares que dan una mayor rigidez y estabilidad térmica a la molécula de celulosa que a la de hemicelulosa (Yang y col., 2007).

La lignina es una molécula polifenólica, física y químicamente heterogénea, amorfa y formada completamente por anillos aromáticos ramificados a partir de la polimerización y deshidrogenación de monómeros de fenilpropanoides, coniferílico, sinapílico y alcoholes cumarínicos. La base estructural de la lignina es el fenil-propano, teniendo enlazado al anillo bencénico un número variable de grupos hidroxílicos y metoxílicos formando radicales químicos bien definidos. Esta heterogeneidad, otorga a la molécula de lignina una gran estabilidad térmica (Yang y col., 2007).

La hemicelulosa, la celulosa y la lignina se entrelazan para formar la pared celular de las células. Su estructura y composición química van a determinar las propiedades químicas, mecánicas y físicas de la biomasa y por lo tanto, los rendimientos y la composición de las fracciones obtenidas en los procesos de descomposición térmica (Lv y col., 2010).

Humedad de la biomasa

La presencia de agua influye en el desempeño de la pirólisis. Si el contenido de agua en la biomasa es elevado, puede haber problemas en la ignición y se necesitarán mayores tiempos de residencia para el secado previo a la pirólisis. El contenido de humedad de la biomasa es un factor determinante para la elección del método de tratamiento: en materiales con alto contenido de humedad, superior al 40 % se aconseja utilizar métodos biológicos como la fermentación o digestión anaeróbica; y en materiales con menor humedad se prefieren los métodos termoquímicos (Gassner y col., 2009).

Composición elemental

El análisis elemental incluye la determinación del contenido de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y cloro. La composición de C, H, O manifiestan el potencial de la biomasa como combustible, altos contenidos de carbono contribuyen al uso del material con fines energéticos. Analizar los porcentajes de N, S y Cl ayuda a valorar el impacto ambiental de la biomasa, generalmente estos están en proporciones menores al 1% (Curto y col., 2017).

Composición proximal

Es la determinación de la materia volátil, carbón fijo, humedad y cenizas. La materia volátil de un combustible sólido es la parte liberada en forma de gas, que también incluye la humedad al ser calentada en atmósfera inerte. Por otro lado, el contenido de carbono fijo es la masa que permanece después de la liberación de los compuestos volátiles, con exclusión de las cenizas y el contenido de humedad. Una alta cantidad de materia volátil en el material ofrece muchas ventajas como materia prima para los procesos de termo descomposición (Curto et al., 2017).

Las cenizas son la parte inorgánica de un combustible que permanece después de la combustión completa del mismo. En las biomásas, las cenizas provienen de dos fuentes diferentes, una que es inherente a la biomasa y otra debido a la posibilidad de adherencia de tierra, polvo, piedras u otras impurezas a la biomasa, en las diferentes etapas de su manipulación. Los principales elementos, en la composición de la ceniza producida de la biomasa, que se encuentran habitualmente son: Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Ca, K, S y P (Curto et al., 2017).

Poder calórico

Es una expresión del contenido de energía o cantidad de calor que es liberado al hacer reacción del material y da la medida del contenido de energía por unidad de masa. El poder calórico está directamente relacionado con el contenido de carbono fijo (Okoroigwe y col., 2012). El poder calórico usualmente es expresado como poder calorífico superior (PCS) o poder calórico inferior (PCI). PCS es el contenido total de energía liberada cuando el combustible se quema en

presencia de aire, e incluye el calor latente contenido en el vapor de agua y, por lo tanto, representa la máxima cantidad de energía potencialmente recuperable de una fuente de biomasa. En la práctica, el calor latente contenido en el vapor de agua no se puede utilizar con eficacia y, por lo tanto, el PCI es el valor apropiado que representa la energía disponible para su uso posterior (Demirbaş, 1997).

Efecto de la composición de la biomasa en los productos de pirólisis

En la Tabla 4 se muestra cómo los diferentes constituyentes de la biomasa aportan a la formación de los productos de pirólisis. Los productos primarios de la pirólisis de la celulosa y hemicelulosa generan volátiles condensables y gases. La lignina es el principal responsable de la producción de biochar si bien también contribuye a la formación de líquido y gas (Yang y col., 2007). Los extractivos, que son aquellos compuestos con carácter apolar presentes en la biomasa, contribuyen a la formación de líquido y gas. Los minerales en general permanecen en el producto sólido y se conocen como ceniza.

Tabla 4: Origen de los productos de la pirólisis adaptado de Brown y col., 2009.

Constituyentes	Producto
Extractivos	Líquidos orgánicos
	Gases no condensables (CO, CO ₂ , H ₂ , CH ₄)
Hemicelulosa	Líquidos orgánicos
	Gases no condensables (CO, CO ₂ , H ₂ , CH ₄)
	Agua
Celulosa	Líquidos orgánicos
	Gases no condensables (CO, CO ₂ , H ₂ , CH ₄)
	Agua, sólidos carbonosos
Lignina	Líquidos orgánicos
	Gases no condensables (CO, CO ₂ , H ₂ , CH ₄)
	Agua, sólidos carbonosos
Materiales inorgánicos	Cenizas

La cantidad de compuestos volátiles presentes en la biomasa afecta la cantidad de vapores que se producen en la pirólisis. Se obtiene mayor rendimiento de líquido cuando mayor es la cantidad de volátiles (Chiaramonti y col., 2007).

Los volátiles representan la mayor fracción másica en las biomásas, donde pueden llegar hasta 90 % en base sólida. El tipo y cantidad de gases generados, así como las otras fracciones obtenidas en la pirólisis (gases condensables y carbono fijo), dependen de la temperatura y velocidad de calentamiento durante la pirólisis y del tamaño de partícula. Gracias al elevado contenido de volátiles presente en las biomásas, la ignición de estas resulta ser sencilla en comparación con otros combustibles sólidos de menor contenido de volátiles, como el carbón mineral por ejemplo. Los volátiles pueden ser subdivididos en gases como hidrocarburos livianos, monóxido de carbono, hidrógeno y

alquitranes. La cantidad de materia devolatilizada durante la pirólisis está relacionada con el contenido elemental de C, H y O. Cuanto mayor sea la razón entre H y C, mayor es el contenido de volátiles, y éste último disminuye cuanto mayor sea la razón entre O y C.

Otro aspecto para considerar es que un rendimiento de cenizas alto es una desventaja para la biomasa porque se hacen necesarios sistemas de remoción de sólidos en el proceso para mitigar las emisiones de partículas al ambiente. Además, a una mayor proporción de ceniza menor es el valor calórico del combustible. Otro problema, relacionado con las cenizas son las bajas temperaturas de fusión de éstas, las cuales provocan incrustaciones, dificultan la transferencia de calor y obstruyen las tuberías lo que eleva los costos por mantenimiento de las instalaciones. La presencia de altos contenidos de álcalis (potasio) y silicio normalmente da como resultado una baja temperatura de fusión en las cenizas mientras que la presencia de Mg y Ca pueden aumentarla (Oberberger y col., 1997).

1.6.2.4 Producción de biochar

Demirbas en el 2000 sugiere que los mecanismos/etapas de formación de biochar durante la pirólisis implican una primera etapa en que se produce la eliminación de agua de la biomasa y una cierta volatilización de compuestos. Una etapa intermedia donde se produce el biochar primario que se origina tras una rápida volatilización de los compuestos orgánicos. Y una tercera etapa donde el biochar primario se descompone lentamente formando sólidos residuales con un alto contenido en carbono fijo, este residuo, se reordena formando el biochar final (Demirbaş, 2000).

Las variables de operación que más afectan el rendimiento en peso del biochar, son la temperatura final y la composición de la biomasa. Este rendimiento disminuye rápidamente con el aumento de la temperatura y la velocidad de calentamiento de la biomasa, al favorecerse de este modo la generación de gases y la formación de un carbón muy reactivo, de alta porosidad, que evoluciona hacia la formación de compuestos volátiles (Demirbas, 2004).

Otro de los factores que afecta al rendimiento en biochar es la proporción entre los componentes de la biomasa (hemicelulosa/celulosa/lignina). El rendimiento en peso del biochar es menor en maderas con contenidos altos de celulosa, esto se atribuye al comportamiento de la celulosa durante la degradación térmica que casi no deja residuo carbonoso. Por el contrario, a mayores contenidos de lignina en la biomasa inicial mayor será el rendimiento en peso del biochar debido a la gran estabilidad térmica que presenta. El tamaño de partícula también afecta: siendo estas más pequeñas aumentan la velocidad de calentamiento, lo que da como resultado una disminución del rendimiento del biochar (Demirbas, 2004; Tripathi y col., 2016).

Por lo tanto, bajas temperaturas de proceso, velocidad de calentamiento lenta y mayor contenido en lignina son los tres factores fundamentales que favorecen la producción de biochar en un proceso de pirólisis de biomasa.

1.6.2.5 Usos del biochar

Se ha estudiado ampliamente el biochar como mejorador de la fertilidad del suelo, de la capacidad de retención de agua del suelo y el rendimiento de los cultivos, además de lograr el secuestro de carbono y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (Sohi y col., 2010).

El biochar es conocido como una de las tecnologías de emisiones negativas de gases de efecto invernadero, de bajo costo. Su uso en la agricultura como mejorador del suelo contribuye a su vez a la mitigación del cambio climático. Gracias al poder recalcitrante (es decir, resistentes a la degradación química y biológica), se convierte en un sumidero potencial de carbono (Cheng y col., 2008). Y debido a que una parte significativa de este no se descompone, el biochar evita que el carbono de la biomasa retorne a la atmósfera como CO₂, y logra que permanezca capturado en el suelo durante largos periodos (Dinesh y col., 2006). El potencial de secuestro de carbono que presenta el biochar en equivalencias de CO₂ supera las 20 GtCO₂eq por año, valor muy significativo para la reducción de las grandes cantidades de GtCO₂ emitidas por las actividades antropogénicas que superan los 40 GtCO₂eq por año (Pariona y col., 2020).

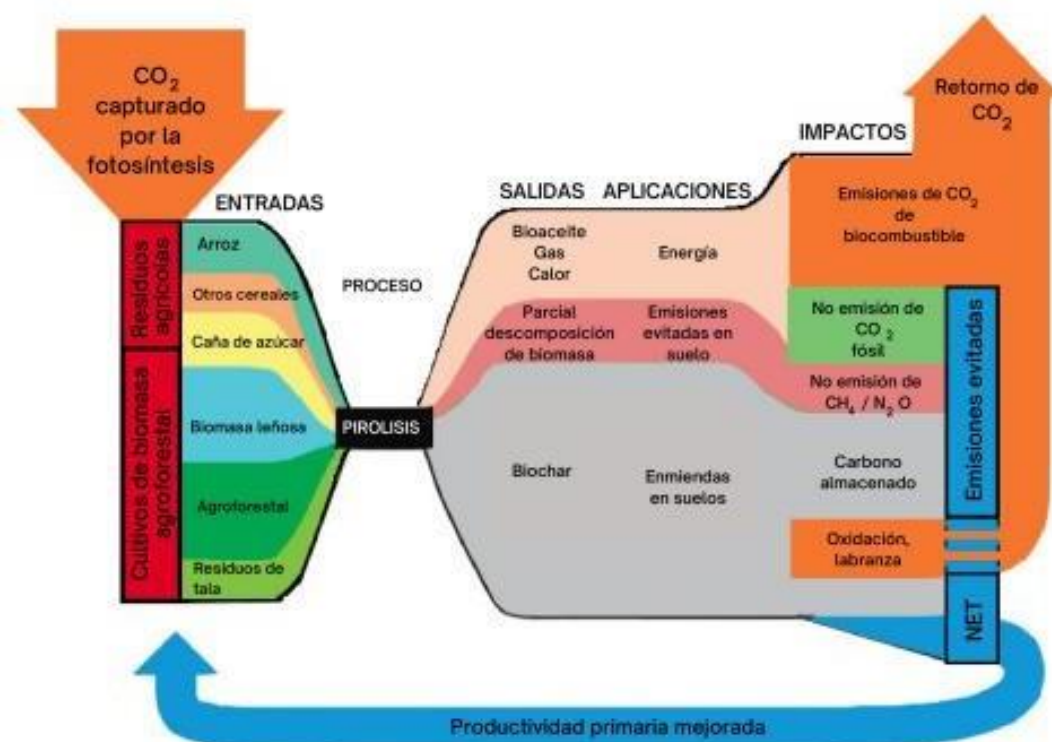


Figura 8: Biochar como tecnología de emisión negativa (Pariona y col., 2020).

El uso del biochar como estrategia para la mitigación frente al cambio climático ha demostrado ser una tecnología exitosa y sostenible. A diferencia de otras tecnologías de emisiones negativas, esta produce los menores impactos en el ambiente (Pariona y col., 2020).

Si bien las propiedades fisicoquímicas del biochar varían dependiendo de la materia prima con la que se obtiene, son por lo general alcalinas, con una gran superficie porosa, cargas variables y varios grupos funcionales (Sun y col., 2014). Por ello, la adición de biochar al suelo puede modificar sus propiedades químicas como los cambios de pH, la conductividad eléctrica, la capacidad de intercambio catiónico y niveles de nutrientes. Además, pueden estabilizar metales pesados, mediante interacciones electrostáticas, intercambio iónico y la unión específica de iones metálicos (Beesley y col., 2014).

Son reportadas posibles razones por las cuales el biochar puede influir en los microorganismos del suelo. Uno de ellos es debido a que su porosidad genera una estructura capaz de “refugiar” a los microorganismos dándoles lugares abundantes para su crecimiento, desarrollo y multiplicación. El biochar tiene nutrientes e iones absorbidos en su superficie que pueden ser usados por los

microorganismos del suelo y estimular su crecimiento. Además, como ya fue mencionado el biochar modifica las propiedades del suelo, permitiendo una mejor aireación, contenido de agua, potencial redox y pH que favorece el crecimiento de más comunidades microbianas.

Existe investigación que respalda el efecto beneficioso del uso de biochar en suelos poco fértiles, produciendo el aumento de la capacidad de retención de P y la disminución en la lixiviación de N (Zhang y col., 2016). También, se han encontrado evidencias que la adición de biochar contribuye a la biodisponibilidad del N en los suelos agrícolas y, potencialmente su aplicación, puede disminuir la demanda de fertilizantes nitrogenados, para el crecimiento de los cultivos (Zhang y col., 2016) Existen estudios que comprueban que mejora la capacidad de retención de agua y la capacidad de intercambio catiónico en suelos arenosos y arcillosos (Itabiyi y col., 2015).

La productividad y fertilidad del suelo es lograda principalmente con el uso de biochar acompañado de fertilizantes. Otros estudios, sin embargo, han demostrado que las enmiendas frescas de biochar no mejoran constantemente las condiciones del suelo y pueden causar fitotoxicidad (Gwenzi y col., 2015).

METODOLOGÍA

Para facilitar la comprensión de la metodología utilizada se presenta a continuación un esquema donde se identifica el camino lógico de las diferentes experiencias realizadas.



2.1 Relevamiento de estado de situación

En una primera instancia se realizó un relevamiento y recopilación de información general, para la ubicación de almazaras y su caracterización primaria.

Luego buscando conocer las prácticas actuales en cuanto a disposición de residuos, preocupación y perspectivas futuras, de todos los tipos de empresas involucradas en el sector olivícola, se elaboró una encuesta. Ésta fue contestada por 15 empresas, las cuales fueron agrupadas por su capacidad y zona de ubicación (Tabla 5).

Tabla 5: Número de “almazaras” encuestadas según su ubicación y capacidad de procesamiento: Chica menos de 250 kg/h, Mediana entre 250 y 700 kg/h y Grande más de 700 kg/h.

Departamento	Chica	Mediana	Grande
Florida y Canelones	3	1	-
Colonia	1	1	1
Salto y Paysandú	-	1	1
Rocha, Maldonado y Lavalleja	1	1	4

2.2 Caracterización de subproductos de almazaras

2.2.1 Materia prima

Para la realización de los ensayos se seleccionó alperujo del cultivar “Arbequina”, por ser el más plantado en el país, proveniente del Establecimiento Verde Oliva ubicado en el departamento de Canelones. El establecimiento Verde Oliva cuenta con una almazara de la marca Oliomio de dos fases, con una capacidad de 250 kg/h, actualmente procesa por temporada en promedio 100 toneladas de aceituna.

Los años de estudio fueron 2016 y 2017, en ambas temporadas se tomó muestra para su caracterización que fueron conservadas refrigeradas a -80 °C hasta el momento del análisis.

Para la realización de los ensayos de compostaje diseñados en el correr del año, se guardaron 1.500kg aproximadamente de alperujo en cámaras de frío a 5 °C, con el objetivo de minimizar las variaciones del material inicial.

2.2.2 Análisis químicos

Se determinó C, N, P, K, Ca, Mg, CE, pH, en el laboratorio de suelos de INIA Las Brujas y % de lípidos y humedad, fenoles totales y contenido de hidroxitirosol y tirosol en el laboratorio de poscosecha de INIA las Brujas, según los métodos que se mencionan en la Tabla 6.

Tabla 6: Análisis químicos y método de cuantificación

	Método analítico	Referencias	Matriz
C	Análisis Elemental (norma EN15104) y Estimación por cenizas	International Standard, – International Standard, ISO 10694:1995(E). Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis). International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland.	Alperujo, Compost
N	Análisis Elemental (norma EN15104) y kjheldal	Official Methods of Analysis (2012) 19th Ed., AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg, MD. Protein (crude) in animal feed, forage (plant tissue), grain and oilseeds. 16th ed. AOAC International	Alperujo, Compost
P	Digestión ácida y determinación colorimétrica molibdovanadato	Official Methods of Analysis (2012) 19th Ed., AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg, MD, Method 962.02 Phosphorus (Total) in Fertilizers	Alperujo, Compost
K	Espectrometría de absorción atómica de llama	AOAC Official Method 965.09 (a) Nutrients (Minor) in Fertilizers Atomic Absorption Spectrophotometric Method	Alperujo, Compost
Ca	Espectrometría de absorción atómica de llama	AOAC Official Method 965.09 (a) Nutrients (Minor) in Fertilizers Atomic Absorption Spectrophotometric Method	Alperujo, Compost
Mg	Espectrometría de absorción atómica de llama	AOAC Official Method 965.09 (a) Nutrients (Minor) in Fertilizers Atomic Absorption Spectrophotometric Method	Alperujo, Compost
CE	Conductividad eléctrica	Section 2350 - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation. APHA-AWWA-WEF, Washington, DC -	Alperujo, Compost, Lixiviado de alperujo
pH	Concentración hidrogeniónica en solución	Section 4500 - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation. APHA-AWWA-WEF, Washington, DC	Alperujo, Compost, Lixiviado de alperujo
Fenoles totales*	Método colorimétrico Folin Ciocalteu (expresado como Ac. Galico)	WATERHOUSE, Andrew Ainsworth, E. A., & Gillespie, K. M. (2007). Estimation of total phenolic content and other oxidation substrates in plant tissues using Folin–Ciocalteu reagent. Nature protocols, 2(4), 875-877.	Alperujo, Compost, Lixiviado de alperujo
Lípidos *	Método extracción con hexano Soxhlet	AOAC Official Method 2003.05, Crude Fat in Feeds, Cereal Grains, and Forages, in Official Methods of Analysis of AOAC International, 18th edition (2006), Chapter 4, pp. 40-42, AOAC International, Arlington, VA.	Alperujo

Humedad	Secado 70±5°C, 48hs, hasta peso constante	AOAC Official Method 934.01. Loss on Drying (Moisture) Action 1934. Final Action	Alperujo, Compost, Lixiviado de alperujo, Biochar
PCS¹ (material seco)	PEC. FOREST 017 Utilizando Bomba calorimétrica		Alperujo, Biochar
Hidroxitirosol*	HPLC	Rubio-Senent 2015a Técnica de referencia Instituto de la grasa, Sevilla	Alperujo, Lixiviado de alperujo
Tirosol*	HPLC	Técnica de referencia Instituto de la grasa, Sevilla	Alperujo, Lixiviado de alperujo

*Ver en anexo descripción de la técnica utilizada

Para el lixiviado del alperujo se realizó ensayo de fitotoxicidad por el método de determinación del índice de germinación propuesto por Zucconi y col. en 1985, empleando semillas de lechuga (*Lactuca sativa*) y un (1) mL del extracto acuoso de 5 g del material orgánico (Zucconi y col., 1985).

2.3 Diseño de experiencias de compostaje

2.3.1 Pre-tratamiento del alperujo

2.3.1.1 Sistemas a distintas escalas para reducción de humedad del alperujo

Por el alto contenido de humedad del material inicial (83 %) se implementó un sistema sencillo de filtrado, para lograr disminuirla y mejorar el desempeño de este material en el proceso de compostaje. Se realizaron los ensayos en tres escalas (Figura 9).

A escala de laboratorio se colocó 1.5 kg de alperujo en recipientes, conteniendo una malla de 80 % de densidad (tamaño de poro estimado en tensión 1mm²), para el filtrado del agua libre. Se dejó drenar el material durante 24 horas.

Escalando el proceso se colocaron 500 kg de alperujo en un bin de madera de 1m x 1,2 m x 1m, forrado con la misma malla descrita, y con una pequeña inclinación para facilitar el drenado. Se dejó reposar en un lugar cerrado durante 7 días.

¹ PCI se calculó en base a la humedad del material y la composición elemental.

La escala piloto se realizó a campo, colocando 1500 kg de alperujo inicial en un recinto de 6,25 m² y de 0,40 m de alto forrado con nylon bicapa impermeable, dispuesto con una pendiente del 5 % para facilitar el drenaje a un tanque de 200 L enterrado y con la boca al ras del suelo. El recinto fue tapado para evitar el ingreso de agua de lluvia.

De todas las pruebas a distinta escala, se obtuvieron dos fracciones una sólida “Alperujo reducido en humedad” y otra líquida denominada “Agua de alperujo”. El alperujo reducido en humedad, fue almacenado y refrigerado a 5 °C para mantener sus características y composición durante los ensayos.

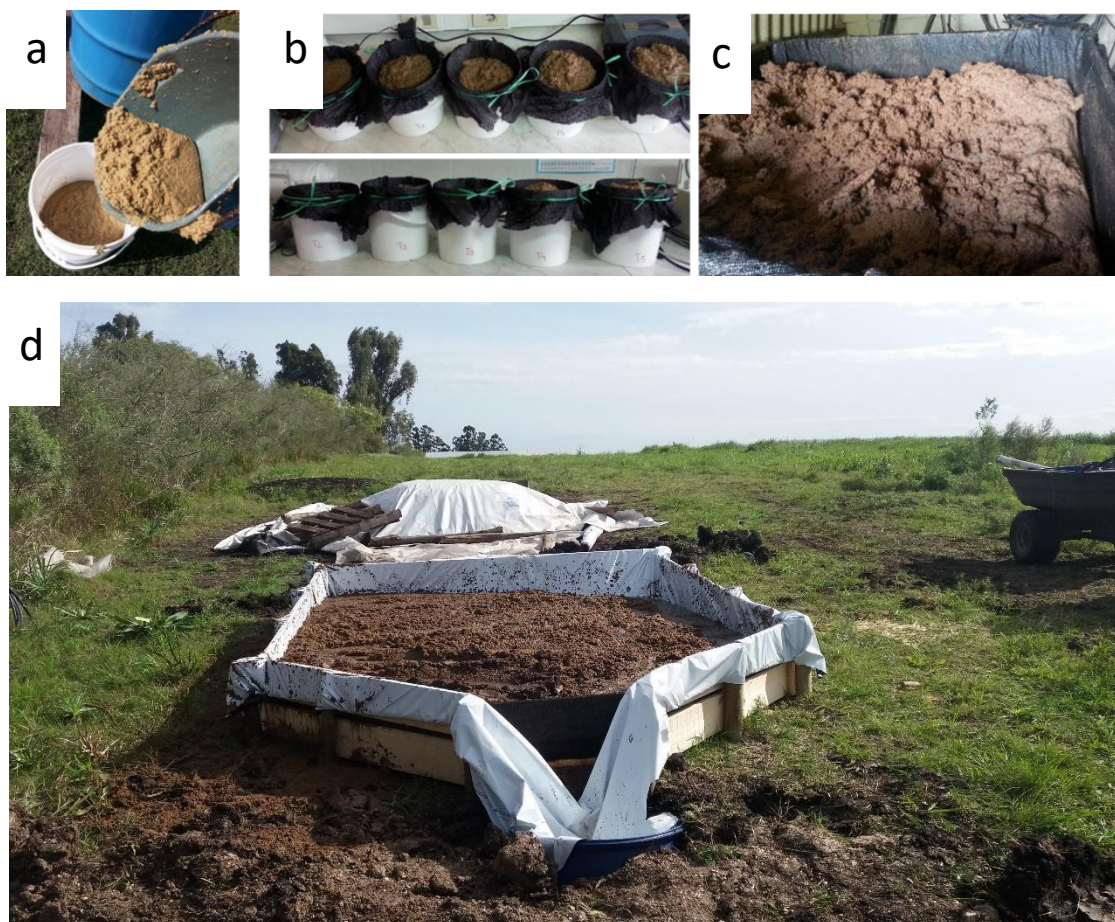


Figura 9: a) Alperujo en su estado inicial, b) Sistema de filtrado a escala de laboratorio, c) Sistema de filtrado en bin, d) Sistema de filtrado para la escala de campo.

2.3.1.2 Tratamiento térmico

El tratamiento térmico del alperujo inicial fue una de las alternativas utilizadas como pretratamiento, con el objetivo de mejorar el desempeño en los procesos de degradación, y además obtener luego del drenado un líquido enriquecido en fenoles.

El calentamiento se realizó en autoclave a 65 °C y 120 °C, durante 1 hora, luego del mismo se realizó el proceso de drenado a escala de laboratorio, detallado en 2.3.1.1, obteniendo las fracciones sólidas y líquidas correspondientes a cada tratamiento. Se utilizó 3 kg por tratamiento, y se realizó un duplicado del mismo.

Tabla 7: Pre-tratamientos térmicos del alperujo realizados

Tratamiento	Condiciones
1	22 °C Control
2	65 °C, 1 hora
3	121 °C, 1 hora

Se cuantificó y caracterizó las fracciones sólidas y líquidas según los análisis de la Tabla 6.

2.4 Estudio de mezclas de alperujo con materias primas auxiliares para compostaje

De acuerdo con las características del alperujo y teniendo en cuenta las zonas de producción de olivo, se seleccionaron otros residuos industriales auxiliares para realizar mezclas que mejoren el proceso de compostaje. Se conformaron mezclas con una relación C/N entre 25 – 35% y una textura que permita la aireación. El proceso evaluado fue la fase termófila del compostaje, considerada crítica para obtener un proceso eficiente y un producto de buena calidad.

2.4.1 Selección y caracterización de materias primas auxiliares

En Uruguay la producción de pollo parrillero se encuentra concentrada en Montevideo y Canelones y genera 103.000 toneladas en base seca/año (Proyecto Biovalor, 2018a) de residuos llamados “cama de pollo” (CP). Este material fue seleccionado como auxiliar para el estudio, por su alto contenido de nitrógeno necesario para complementar las mezclas con el alperujo que presenta bajo contenido de este componente.

El segundo material auxiliar seleccionado fue uno de los residuos generados en la industria cárnica, denominado sólidos de aguas verdes (SV) que se genera en el lavado de estómago e intestinos de los animales, así como de la limpieza de los corrales y salas de espera del establecimiento. Estos se componen principalmente de estiércol y de material semi-procesado durante la digestión del animal (contenido ruminal). Se estima una generación de 15.288 ton bs/año. concentrado en su mayoría en el Sur del país.

Otra industria de relevancia en la zona sur y este del país con cercanía a las industrias olivícolas, son las industrias vitivinícolas llamadas “bodegas”, estas tienen como residuo el orujo de uva (OU) que incluye la piel, semilla y restos de pulpa, y el escobajo de uva (EU) que es el raquis del racimo de uva. Estos residuos actualmente no tiene un destino concreto, y se estima una producción de 2.000 toneladas bs/año de orujo y 1166 toneladas bs/año de escobajo (Proyecto Biovalor, 2018b).

Los materiales auxiliares seleccionados fueron caracterizados por la metodología citada en la Tabla 6 determinándose los siguientes parámetros: C, N, P, K, Ca, Mg, humedad, pH y CE. Estos materiales fueron conservados refrigerados a 5 °C durante todo el periodo de ensayo, con el objetivo de minimizar las variaciones del material inicial.

2.4.2 Escalas utilizadas en los ensayos de compostaje

Se definieron las escalas de la Tabla 8, para el estudio del proceso de compostaje:

Tabla 8: Descripción de escalas utilizadas en el ensayo de compostaje

Nivel	Tamaño	Características
Escala de laboratorio	Bioreactores de 2,5 kg de capacidad	Aislados térmicamente, aireados por flujo de aire forzado a través del lecho
Escala intermedia	Tanques de 50 kg	Estática con rotación/aireación manual
	Bioreactor de 50 kg	Paleta rotatoria para su agitación y aireación
Escala de campo	Pila de 1,5 m * 1,2 m * 0,5 m de alto	Aireación por volteo

El sistema utilizado para los ensayos a escala de laboratorio fue similar al reportado por G.Lashermes, quien valida la realización de ensayos de degradación aerobia de material sólido en volúmenes menores a 10L (Lashermes y col., 2012).



Figura 10: Escalas utilizadas para el estudio del proceso de compostaje. Biorreactores escala laboratorio (a), biorreactor a escala intermedia (b y c), escala de campo (d).

2.4.3 Control del proceso

El proceso comienza con la preparación de la mezcla y la colocación en los reactores correspondientes.

Durante todo el proceso la variable monitoreada fue la temperatura, colocando sensores en el centro del volumen de material a compostar y en algunas experiencias se midió de forma manual periódicamente. Siguiendo las recomendaciones para lograr un proceso adecuado de compostaje, cuando la temperatura superaba los 60 °C se realizó la mezcla del material. Se consideró finalizada la etapa termófila de compostaje luego que la temperatura se estabilizara por lo menos 5 días después de realizado el proceso de aireación.

La humedad fue monitoreada de forma visual y mediante determinación gravimétrica en algunos puntos del proceso. En caso de humedades por debajo

de 40 % se procedió a la corrección de la misma humedeciendo la mezcla. A escala de laboratorio, haciendo circular aire húmedo a través del sólido, y a escala intermedia y campo incorporando agua directamente.

Se realizó aireación una vez cada 3 días en la escala de laboratorio, una vez por semana en la escala intermedia, y una vez cada 15 días a escala de campo.

En el primer ensayo a escala de laboratorio también se monitoreó el oxígeno presente dentro de los bioreactores, por ser esta variable posible limitante del proceso.

La composición elemental y valores de pH, CE, contenido fenólico y humedad se determinó al inicio del proceso y al final de la fase activa.

2.4.4 Definición de mezclas

Para la definición de las mezclas, se tomó como punto de partida la composición en N y C determinadas de los materiales auxiliares seleccionados, y teniendo de referencia la recomendación de un valor para la relación C/N entre 25 y 35 (Mustin, 1987), además de las características estructurales de cada material para lograr una mezcla que permitiera mantener una aeración adecuada.

Tabla 9: Composición de nitrógeno y carbono para las materias primas

	N (%)	C (%)
Alperujo	1,0	54,0
Cama de pollo (CP)	2,5	37,7
Orujo (OU)	1,9	51,7
Sólidos verdes (SV)	1,7	51,0

En base a esto y considerando que la CP es la principal fuente de nitrógeno para lograr la relación C/N recomendada, se definió partir con dos niveles de alperujo de 65 % y 80 %, complementando la mezcla únicamente con CP en un 35 % y 20 % respectivamente.

El OU y el SV por su composición, similar a la del alperujo, no fue posible incorporarlos como único material auxiliar, por lo que se conformó una mezcla de éstos con la CP en partes iguales para lograr la relación C/N recomendada.

Tabla 10: Descripción de mezclas evaluadas en experimento 1, 2 y 3; y escala utilizada: Laboratorio (Lab), Intermedia (Int) y Estática.

	Mezclas	Escala
M1	65 % de alperujo	35 % de CP
M2		35 % de Mezcla SV y CP
M3		35 % de Mezcla OU y CP
M4		35 % OU + Urea*(0.4%)
M5	80 % de alperujo	20 % de CP
M6		20 % OU + Urea*(0.7%)

*Urea granulada

Tabla 11: Mezclas usadas como control.

	Mezclas control
M7	92 % de Alperujo 8% de EU (escobajo de uva)
M8	92 % de Alperujo 8% hojas de olivo y Urea

Experimento 1

En el primer ensayo experimental de compostaje se evaluaron las mezclas indicadas en la Tabla 10 y 11: M1, M2, M3 y M7, utilizando el alperujo reducido en humedad. Se realizaron por triplicado a escala de laboratorio (2,5kg) y a escala intermedia en recipiente estático (50kg). La mezcla M7 se consideró el tratamiento testigo, por ser una mezcla de únicamente alperujo y escobajo como agente estructurante, de forma de poder valorar el aporte de los demás residuos en el proceso de compostaje.

Experimento 2

El objetivo de este ensayo fue la sustitución de la fuente de nitrógeno CP por una fuente química de fácil acceso. Se sustituyó el nitrógeno aportado originalmente por la CP por una cantidad igual suministrada bajo la forma de urea. Además, se incluyeron dos mezclas con aumento en la proporción de alperujo a 80%.

Se seleccionó únicamente el OU como material auxiliar por tener mejor desempeño en comparación con el SV en el experimento 1 en cuanto a su consistencia y estructura.

En el segundo experimento se evaluaron las mezclas M4, M5 y M6, con alperujo reducido en humedad . Y se utilizó como referencia del proceso el tratamiento M3 ya realizado en la experiencia anterior y como testigo el tratamiento M8. Este ensayo fue realizado a escala de laboratorio (2,5kg) cada mezcla por triplicado.

Experimento 3

Se selecciona el tratamiento M4 del tercer ensayo y se realizó a escala intermedia con el uso de un reactor rotatorio (50kg de mezcla) y alperujo reducido en humedad, con el objetivo de verificar el comportamiento a nivel de laboratorio. Este ensayo se realizó por triplicado y posteriormente se escaló a nivel de campo.

Se utilizaron 1500 kg de alperujo reducido en humedad, y mediante la realización de capas en el suelo se fue intercalando el alperujo, orujo y urea, para facilitar el mezclado manualmente.

Se monitoreó la temperatura en el centro de la pila, y dos veces al mes se realizó un volteo para mejorar la aeración. La humedad se mantuvo en un rango de 45 a 60 %.

El proceso activo de compostaje se mantuvo durante 6 meses.

Experimento 4

En el cuarto experimento se seleccionaron las proporciones de las mezclas M4 y M6 y se realizaron utilizando el sólido obtenido del pretratamiento térmico detallado en el ítem 2.3.1.2. Se realizó la experiencia a escala de laboratorio, por duplicado.

Tabla 12: Mezclas usadas en el Experimento 4

	MEZCLAS		Escala
M4´	65 % de alperujo PT 65 °C	35 % OU + Urea	Lab
M4"	65 % de alperujo PT 121 °C	35 % OU + Urea	Lab
M4	65 % de alperujo PT 22 °C	35 % OU + Urea	Lab
M6´	80 % de alperujo PT 65 °C	20 % OU + Urea	Lab
M6"	80 % de alperujo PT 121 °C	20 % OU + Urea	Lab
M6	80 % de alperujo PT 22 °C	20 % OU + Urea	Lab

2.5 Análisis estadístico

Para comparación de tratamientos se realizó el análisis de varianza (ANOVA), utilizando el test de Tukey ($p < 0.05$) para comparación de medias, utilizando software estadístico InfoStat, 2008 (Di Rienzo J.A. y col. , 2008).

Para comparación de metodología laboratorio e intermedia se utilizó el análisis por componentes principales.

2.6 Diseño de experiencias de pirólisis

2.6.1 Montaje de equipo de laboratorio de pirólisis

Para el diseño del equipo se utiliza material resistente a 500 °C. El recipiente principal donde se colocará el alperujo debe ser de cierre hermético, no permitiendo el ingreso de oxígeno ni salida de humos por la junta. La salida de humos se produce exclusivamente por el orificio de salida que direcciona el humo por un refrigerante. El refrigerante funciona en contracorriente con agua a 15 °C, la parte condensable es recogida dentro de un matraz que se encuentra sumergido en un baño de hielo, para asegurar la condensación completa de los vapores (Figura 11).

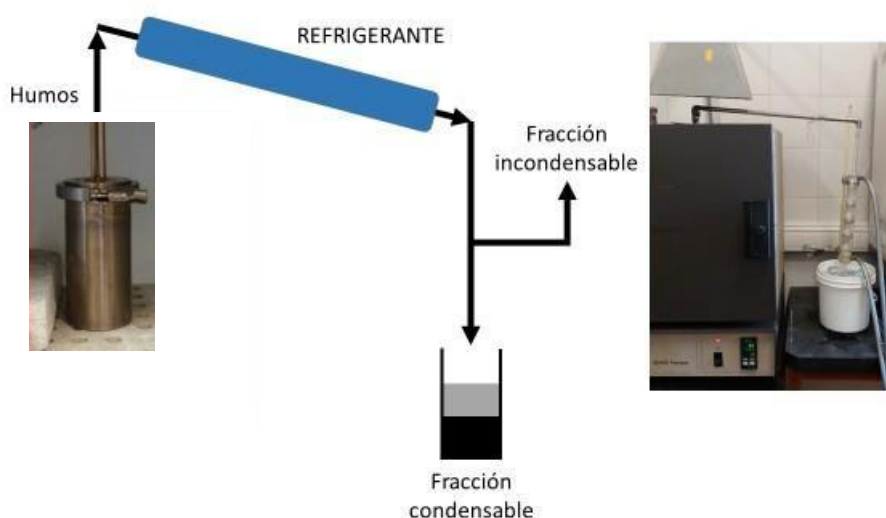


Figura 11: Esquema del equipo utilizado para el estudio de pirólisis a escala de laboratorio

Para lograr un calentamiento homogéneo del material, el recipiente es colocado dentro de una mufla con una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto, pudiendo seleccionarse la temperatura final en un rango de 100 a 900 °C.

El proceso comienza en primera instancia con el calentamiento del material, luego se produce su deshidratación, para luego comenzar la degradación térmica de complejos de celulosa y hemicelulosa entre otros componentes, es en este momento que comienza a salir humo, parte condensable y parte incondensable.

Los productos finales obtenidos son una fracción sólida denominada bio carbón (biochar), dos fracciones líquidas (una acuosa y otra oleosa) y una fracción gaseosa.

Con este procedimiento, es posible cuantificar la fracción sólida, y las fracciones líquidas, y por un balance de masa se determina la fracción gaseosa incondensable.

2.6.2 Caracterización del material inicial y productos obtenidos.

Se determinan componentes elementales C H N O y S, PCS, sólidos volátiles y fijos, materia orgánica y cenizas. En el caso de productos obtenidos se realizó una única determinación por condición de operación del pirolizador, por lo que no se cuenta con duplicados de resultados.

2.6.3 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que consiste en aumentar gradualmente la temperatura de una muestra en un horno midiendo su variación de peso en una balanza analítica. Se implementa según un programa de temperatura controlada, a velocidad de calentamiento determinada y atmósfera inerte, reductora u oxidante (vacío, argón, helio, aire o aire e hidrógeno). Como resultado de este análisis se obtiene una curva de pérdida de masa en función de la temperatura o del tiempo de ensayo.

Se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) del alperujo deshidratado a distinta velocidad de calentamiento (5, 10, 15, 20 °C/min) en atmósfera inerte, por parte del Centro de Valorización de Residuos de Portugal. La participación de este Centro se enmarca en el proyecto SUMO (Uso sostenible de la biomasa obtenida del procesamiento de oleaginosas, en el que participaron Chile, Argentina, Uruguay, Portugal, Alemania y España en 2016-2018) que ofició de marco y facilitó la ejecución de este trabajo.

Los análisis fueron realizados en un equipo SDT 2960 Simultáneo DSC-TGA, de TA Instruments, existente en el Laboratorio de Metalurgia de la Universidad de Minho, ubicado en el Campus Azurém.

2.6.4 Estudio de rendimientos de líquido, sólido en distintas condiciones

Utilizando el sistema detallado en 2.4.1 se realizaron distintos ensayos en todos ellos el rendimiento sólido se determinó pesando el producto final ($Y_S = P_f(\text{peso final del sólido}) / P_i(\text{peso inicial del sólido})$). La fracción líquida se obtuvo recirculando la fracción gaseosa liberada en la pirólisis en un refrigerante de agua a 15 °C y recogiendo el condensado en un baño de hielo. De esta forma se obtuvo la fracción condensable (Y_c), que contiene una porción acuosa (Y_{ca}) y una fracción aceitosa (Y_{cg}) que se separan fácilmente por decantación en frío. La fracción no condensable (Y_{nc}) se determinó por un balance de masa global ($Y_c + Y_{nc} + Y_S = 1$).

A continuación se describen las pruebas realizadas:

Estudios con distintas humedades del alperujo inicial:

Estudio de rendimientos de pirólisis a 450 °C del material inicial con distinta humedad de partida variando de 60 % a 5 %.

Estudios con distintas granulometrías del material inicial

Estudio de pirólisis a 450 °C del material deshidratado (humedad 5.4 %) con distinta granulometría. El material deshidratado fue molido utilizando un molino de martillos con una malla de 2 mm, y se comparó con el material sin moler, desgranado con un tamaño de 4 a 6 mm.

Estudios con distintas temperaturas de pirólisis

Estudio de pirólisis a distintas temperaturas del material deshidratado con 5.4 % de humedad, sin ningún tipo de molienda. Se utilizó la temperatura de 300, 350, 400 y 450 °C.

Para todos los ensayos se realizó un duplicado del proceso, debido a la disponibilidad de material inicial y los recursos necesarios para las experiencias, no siendo suficiente para poder hacer un análisis estadístico, únicamente se pudieron evaluar tendencias.

PRESENTACIÓN DE LOS DATOS, ANÁLISIS, DISCUSIÓN

3.1 Relevamiento de información del sector olivícola

El sector olivícola está conformado por 30 empresas y 150 productores (PACC, 2012-2020, Anuario OPYPA, 2019). En base a información relevada se elaboró el diagrama de la Figura 12, donde se observa la ubicación de las almazaras, y la capacidad industrial máxima de las mismas, en todos los casos las empresas indicaron que cuentan con capacidad ociosa.

Las almazaras encuestadas fueron clasificadas según su capacidad máxima: 5 chicas con 250 kg/h, 4 medianas entre 250 y 700 kg/h y 6 grandes con capacidad mayor a 700 kg/h.

En la Figura 12, se puede identificar un grupo amplio de empresas en la región este, por lo que en este caso se podría evaluar la posibilidad de tratamiento centralizado del alperujo, lo que tendría la ventaja de repartir la inversión entre varias empresas y lograr la optimización de los recursos aplicados. Si bien en este caso, el transporte del alperujo fuera del establecimiento podría tener un costo y ser una complicación adicional por las características de éste.

En base al relevamiento realizado, se verifica que todas las empresas dispersan el alperujo obtenido en la fase industrial, directamente en el suelo de sus propios establecimientos, variando las zonas de disposición, pero sin tener ninguna preparación previa del sitio ni tratamiento del alperujo.

Existen varios estudios de los efectos de aplicación directa al suelo, donde se identifican ciertos beneficios como son el aumento de la concentración de nutrientes especialmente de K, y por esto el aumento del potencial de movilización de iones del suelo, pero a su vez se identifican efectos negativos asociados al alto contenido de sales, el bajo pH y la presencia de componentes fitotóxicos (DellaGreca y col., 2001; Paredes y col., 1999).

Dentro de las alternativas de valorización del alperujo disponibles, los encuestados indican que el compostaje es la alternativa de valorización más adecuada por ser de baja inversión y de fácil implementación.

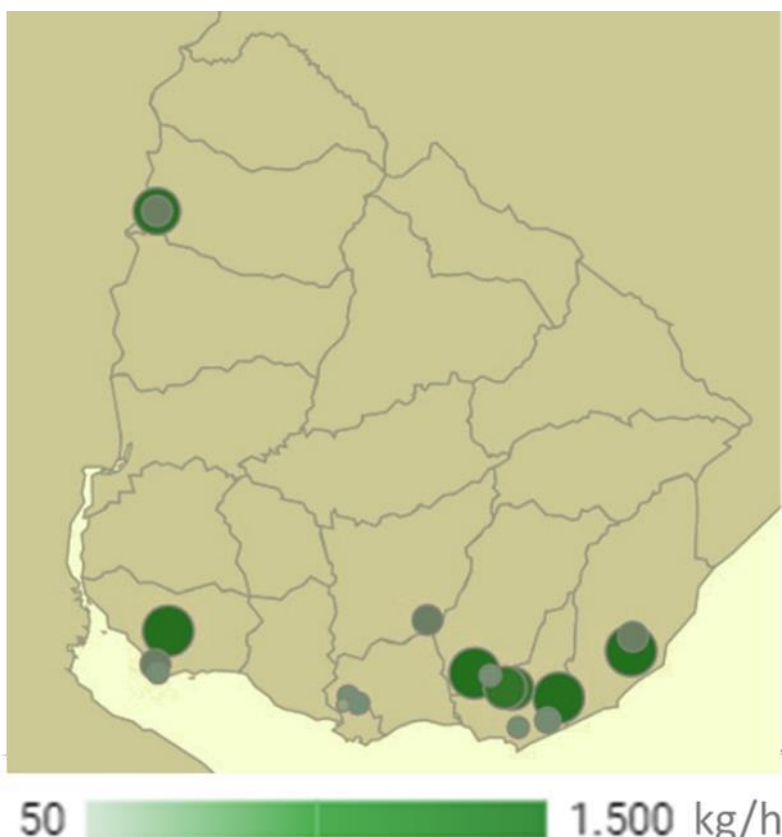


Figura 12: Ubicación y capacidad industrial máxima (kg/h) de almazaras en Uruguay relevado en 2019 (el tamaño indica la clasificación de la industria chicas, medianas y grandes)

3.2 Caracterización de la materia prima

La composición del alperujo es muy variable, depende del cultivar de olivo utilizado, del índice de madurez del fruto, del volumen de agua que se incorpore en el proceso, y del sistema de extracción utilizado (Ben Sassi y col., 2006; Dermeche y col., 2013). En la Tabla 13, se muestran los resultados de caracterización del alperujo utilizado en la actividad experimental. Presenta un alto contenido de humedad (71 a 88 %), un valor de pH ácido, y el contenido de nutrientes similar a lo reportado en la bibliografía (Albuquerque, 2004; Dermeche y col., 2013). En tanto el contenido de lípidos es superior a lo reportado (26.7 % bs), indicando una ineficiencia en el proceso de extracción de la almazara. Se identifica una oportunidad de mejora en este proceso, o una interesante posibilidad de aprovechamiento de este residuo si se lograra la extracción del aceite de alperujo remanente.

El contenido de fenoles en el alperujo es de entre 1.391 – 2.897 mg/kg en base húmeda, en el orden de lo reportado por otros autores (Ben Sassi y col., 2006; Dermeche y col., 2013). Durante el proceso de industrialización los fenoles presentes en el fruto se reparten entre la fracción lipídica y el alperujo, en función de su naturaleza hidrofílica o lipofílica, por lo que los fenoles presentes en el fruto quedan repartidos entre ambas fracciones en función de su constante de reparto (Artajo y col., 2007). Únicamente el 2 % de los fenoles del fruto quedan en la fase lipídica, debido a que los fenoles tienen bajos coeficientes de reparto (aceite/agua) (Rodis y col., 2002) y se distribuyen preferentemente en la fase acuosa.

Como se menciona anteriormente la composición del alperujo depende de diversos factores, por ejemplo, el cultivar, la madurez del fruto, y el tipo de manejo del cultivo. Todos estos parámetros son afectados por el clima, las características del suelo y las condiciones de producción, por lo que es muy importante contar con una caracterización en las condiciones locales. Hasta el momento no se cuenta con publicaciones de caracterización de alperujo generado en el país para realizar comparaciones.

Tabla 13: Caracterización de alperujo (Temporada 2016 y 2017, cultivar Arbequina, departamento de Canelones)

	Rango
C (%)*	51.7 - 56.8
N (%)*	0.8 - 1.2
C/N	37 - 47
P (%)*	0.12 - 0.19
K (%)*	0.82 - 1.38
Ca (%)*	0.10 - 0.20
Mg (%)*	0.04 - 0.06
CE (mS/cm)	1.44 - 2.13
pH	4.7 - 5.4
Fenoles totales(mg/kg bh)	1391 - 2897
Hidroxitirosol (mg/kg bh)**	322 -417
Tirosol (mg/kg bh)**	142 -165
Lípidos (% bh)	4.6 -7.1
Humedad (%)	71 – 88
PCS (MJ/kg)	24,48 – 26,62

*Expresado en Base seca/ **Determinados solo para zafra 2017

3.3 Pretratamientos del alperujo

Para la preparación del alperujo para el proceso de compostaje, como se describe en metodología ítem 2.3.1, se realizó un proceso de separación sólido-líquido. Partiendo de una humedad mayor a 80 %, se logra reducir su valor en un 10 a 20 %, esto facilita su posterior tratamiento tanto para compostaje o para otros usos, como para su transporte.

En la Tabla 14 se muestra la caracterización del líquido obtenido luego del pretratamiento del alperujo llamado “agua de alperujo”. La concentración de fenoles es de 2.0 a 4.5 g/L. Este valor se encuentra en el rango de lo reportado por varios autores donde las concentraciones determinadas van de 0.03 a 11.5 g/L (El-Abbassi y col., 2017). Este valor muestra un potencial de aprovechamiento de este líquido por su contenido polifenólico además de un

problema ambiental en su disposición como tal. También se observa un amplio rango de variación (desvío estándar de 1.8), pudiendo deberse a las distintas características del alperujo de las dos zafras utilizadas y a distintas condiciones del procesamiento. En la caracterización de los fenoles se verificó que el hidroxitirosol es el principal fenol en el “agua de alperujo” con un contenido de 540 mg/L (Tabla 13). El hidroxitirosol es generado por la hidrólisis de la oleuropeína durante el procesado. Este compuesto ha sido objeto de muchos estudios por sus propiedades nutraceuticas (Fitó, 2008; Manna y col., 1997; Zbakh y col., 2012).

En cuanto a la CE y pH, se observa que para ser usada como agua de riego se debería realizar dilución previa según Resolución de MGAP promulgada el 23 de enero del 2018 (MGAP, 24 de marzo 2024). Este efluente líquido tiene similares características al denominado “alpechín”, generado en los procesos de extracción de tres fases, y su gestión ha sido estudiada en profundidad (Paredes y col., 1999; Roig y col., 2006).

Tabla 14: Caracterización de agua de alperujo, de cultivar Arbequina ubicada en zona productiva de Canelones.

	Rango
CE (mS/cm)	2.41 - 3.99
pH	4.72 - 5.17
Fenoles totales(mg/L)	2393 – 4495
Hidroxitirosol (mg/L)	533 – 545
Tirosol (mg/L)	123 – 129

Además, se realizó un pretratamiento térmico del alperujo con el objetivo de mejorar el desempeño del compostaje, y a su vez obtener una fracción líquida enriquecida en componentes de valor agregado (ver Figura 13). Se observa que el tratamiento térmico produce un incremento de los fenoles totales en la fracción líquida y sólida, del proceso a 121 °C comparado con los otros pretratamientos. En cambio, el pretratamiento a 65 °C no tubo diferencias significativas respecto al pretratamiento a 22 °C.

El aumento de fenoles observado en la fracción sólida puede deberse a que, el tratamiento térmico ocasiona la ruptura de los fenoles, generando mayor número de estos y por ende una mayor determinación. O bien puede deberse a que, al recibir el tratamiento térmico, se hidroliza parte de las estructuras del sólido por lo que, en el momento de extracción de fenoles para la determinación analítica (técnica colorimétrica que permite una estimación del contenido total de fenoles por su poder reductor), se logra extraer más eficientemente los fenoles retenidos en el sólido, obteniéndose una mayor concentración en la solución de extracción. Esta misma explicación sería la respuesta al aumento de fenoles en la fracción líquida, o sea que el tratamiento térmico produce la hidrólisis de parte de las estructuras que ocasiona la liberación de fenoles a la fracción líquida (Fernández-Bolaños y col., 2012).

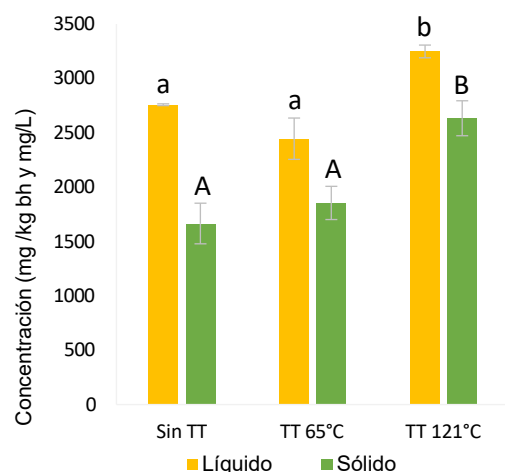


Figura 13: Contenido de fenoles en las fracciones líquida y sólida luego del tratamiento térmico del alperujo expresado en base húmeda. Letras diferentes entre tratamientos para misma fracción indican diferencias significativas Tukey ($p \leq 0,1$).

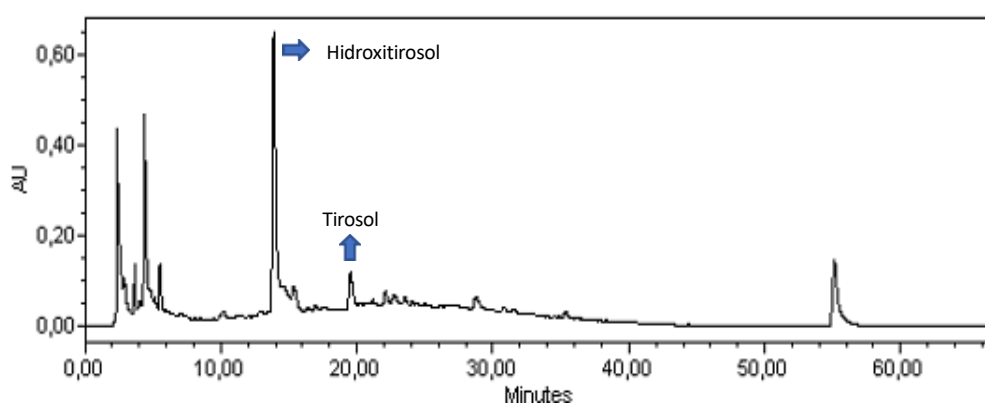


Figura 14: Cromatograma de líquido obtenido TT 121 °C a 280 nm.

El hidroxitirosol y tirosol fue determinado por cromatografía líquida de alta resolución, se muestra en la Figura 14 el perfil obtenido de una de las muestras analizadas.

En la Figura 15 se muestra el contenido de hidroxitirosol y tirosol de las fracciones luego del tratamiento térmico. En las muestras líquidas el aumento de temperatura de tratamiento ocasiona un enriquecimiento de esta en hidroxitirosol, mientras que el tirosol se mantiene, sin diferencias significativas. En la patente desarrollada número WO 2012/175771 reportan un tratamiento en condiciones térmicas más fuertes, y se concluye que existe un aumento de hidroxitirosol de casi 100 veces el valor inicial mientras que en el caso de tirosol

el aumento es de 10 veces su valor inicial, además de la generación de nuevos compuestos fenólicos (Fernández-Bolaños y col., 2012).

En el caso de las fracciones sólidas el hidroxitirosol aumenta aproximadamente cuatro veces en el alperujo a 121 °C, mientras que en el tratamiento a 65 °C no hay cambios significativos. En este caso el tirosol aumenta en pequeña medida también en el tratamiento térmico más extremo.

Si observamos el tratamiento a 121 °C el contenido de hidroxitirosol en ambas fracciones es similar. Podría ser porque las estructuras del sólido se han modificado de tal forma que es fácilmente extraíble la fracción líquida llegando a un equilibrio en su composición. Sin embargo, en los otros pretratamientos al mantenerse la estructura original no se llega a un equilibrio y se observan diferencias entre ambas concentraciones.

Es reportado por Fernández-Bolaños y col. (2006) que al someter al alperujo a un tratamiento térmico utilizando vapor en temperaturas de 160 °C, se produce un proceso de autohidrólisis y los subproductos sólidos de la aceituna se solubilizan parcialmente. Esto facilita la separación sólido-líquido y además permite la recuperación de otros compuestos de valor agregado de la fracción soluble en agua (manitol, oligosacáridos y azúcar fermentable) además del hidroxitirosol. El residuo sólido es considerablemente reducido después del tratamiento y varios compuestos como el aceite, la celulosa y las proteínas son concentrados pudiendo ser valorados en un futuro (Fernández-Bolaños y col., 2006).

En esta experiencia, se observa claramente un enriquecimiento del sólido y líquido en hidroxitirosol en respuesta al tratamiento térmico. Sería de interés analizar la variación en concentración de los otros compuestos reportados para evaluar de manera integral el potencial de aprovechamiento de estos materiales luego del tratamiento térmico.

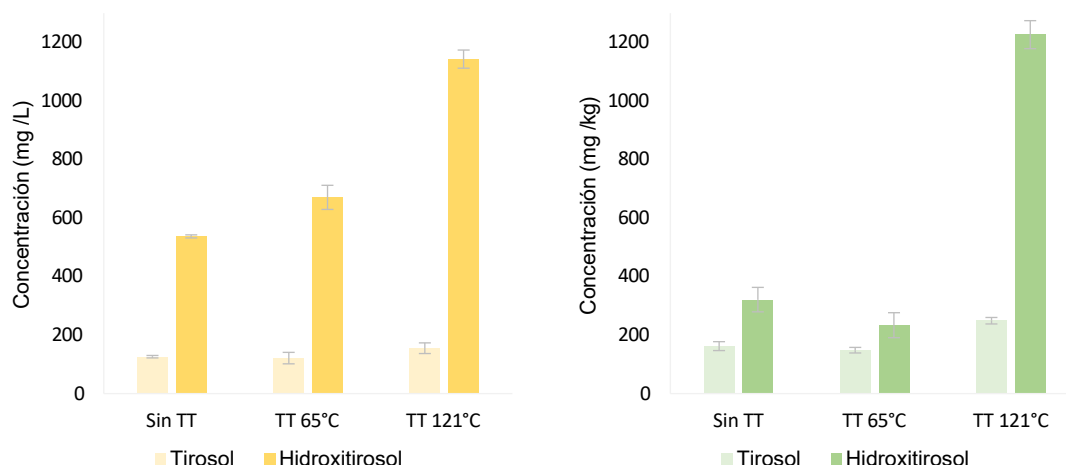


Figura 15: Contenido de tirosol e hidroxitirosol en las fracciones líquida (gráfico a la izquierda) y sólida (gráfico a la derecha) luego del tratamiento térmico del alperujo expresado en base húmeda.

3.4 Experimentos de compostaje

Para lograr el compostaje del alperujo es necesario considerar varios aspectos claves, uno de ellos es su relación C/N. Esta generalmente es superior a lo recomendado, por lo que es necesario complementar la mezcla con una fuente de N que permita un proceso óptimo (Mustin, 1987). Otro problema en el proceso de compostaje del alperujo es su textura, debido a que la misma provoca una aireación insuficiente para los procesos de degradación aerobios. Por esta razón es necesario incorporar agentes estructurantes a las mezclas y proporcionar aeración y/o agitación durante el proceso. Es reportado por Cegarra y col. que el proceso de aireación es necesario en el proceso de compostaje del alperujo como en otros materiales, pero no se encuentran diferencias significativas en las calidades obtenidas entre una ventilación por volteo y una ventilación con aire forzado (Cegarra y col., 2006).

En la Tabla 15, se presenta la caracterización de las materias primas auxiliares utilizadas para las mezclas en los ensayos de compostaje. Se destaca como interesante para las mezclas el alto contenido de N y bajo C de la cama de pollo, que permitió realizar mezclas alcanzando una relación carbono / nitrógeno de entre 25 y 35 que permite optimizar el proceso. Como ya fue mencionado una relación C/N muy elevada, disminuye la actividad biológica. A su vez este

material por su baja humedad y características físicas mejora la aeración de la mezcla, parámetro fundamental para lograr un proceso de compostaje adecuado. Para todos los materiales la CE fue menor y el pH mayor que el alperujo, permitiendo planificar una mezcla equilibrada en estos parámetros.

Tabla 15: Caracterización de materias primas auxiliares (escobajo de uva (EU), orujo de uva (OU), cama de pollo (CP) sólidos verdes (SV))

	E	CU	C	S'
Humedad (%)	77,41 ± 1,75	57,20 ± 0,78	29,21 ± 1,45	83,22 ± 0,72
pH	8,17 ± 0,10	5,84 ± 0,10	9,01 ± 0,10	6,78 ± 0,10
CE (mS/cm)	0,91 ± 0,11	0,45 ± 0,11	1,67 ± 0,11	0,51 ± 0,11
C (%)*	50,21 ± 0,31	51,7 ± 0,58	37,71 ± 2,55	51,02 ± 0,44
N total (%)*	1,12 ± 0,17	1,89 ± 0,10	2,51 ± 0,21	1,72 ± 0,08
C/N	43,82 ± 6,86	27,30 ± 1,77	14,92 ± 2,22	30,31 ± 1,65
P (%)*	0,15 ± 0,01	0,20 ± 0,01	1,11 ± 0,08	0,21 ± 0,02
K (%)*	2,50 ± 0,08	0,86 ± 0,01	1,93 ± 0,14	0,09 ± 0,03
Ca (%)*	0,95 ± 0,08	0,60 ± 0,01	1,78 ± 0,07	0,40 ± 0,05
Mg (%)*	0,17 ± 0,02	0,11 ± 0,00	0,48 ± 0,03	0,07 ± 0,01

-*Expresado en bs.

En el primer experimento se evaluaron diferentes mezclas de los materiales auxiliares con una base de 65 % de alperujo. En esta experiencia, se evalúa también el desempeño del proceso a escala de laboratorio, en comparación con la escala intermedia.

En todos los casos se verificó durante el proceso de compostaje, un perfil de temperaturas típico para el mismo: una primera etapa mesófila, luego el comienzo de la fase termófila aumentando su temperatura en el rango de 35 a 70 °C, (necesarios para conseguir la eliminación de patógenos, parásitos y malas hierbas), y por último a los 30 y 60 días dependiendo de la escala, una segunda etapa mesófila luego de finalizada la etapa activa.

La mezcla M1 (35 % de CP) a escala de laboratorio alcanzó una temperatura máxima entre 45 ± 8 °C, entre 3 y 6 días luego de realizada la mezcla. Los días posteriores hubo una disminución de la temperatura en torno a los 35 - 40 °C que se mantuvo durante 20 días. A continuación, la temperatura disminuyó por debajo de 25 °C y en el día 37 se dio por finalizada la fase activa. En escala

intermedia la temperatura máxima fue de 60 ± 9 °C alcanzada para las tres repeticiones entre 4 a 12 días de proceso, y se dio por finalizado a los 60 días cuando la temperatura se estabilizó (Figura 16).

La mezcla M2 (35 % de Mezcla SV y CP), a escala de laboratorio alcanzó una temperatura máxima de 40 ± 5 °C, y el comportamiento en los siguientes días fue similar a M1. A escala intermedia la temperatura máxima fue de 51 ± 6 °C, alcanzada en los primeros 7 días (Figura 16).

La mezcla M3 (35 % de Mezcla OU y CP) a escala de laboratorio alcanzó una temperatura máxima de 38 ± 8 °C y el comportamiento en los días siguientes fue similar a M1. A escala intermedia la temperatura máxima fue de 58 ± 8 °C, alcanzada entre los 13 y 18 días (Figura 16).

Para tener un testigo del proceso de degradación del alperujo sin ninguna materia auxiliar que complemente su composición, se utilizó la mezcla M7 (92 % alperujo y 8 % EU). Efectivamente en este caso no se logró un proceso de degradación adecuado, registrándose temperaturas menores a 30 °C en 60 días de proceso en ambas escalas (Figura 16). Por ello, este tratamiento M7 no fue considerado en los análisis estadísticos de composición de las mezclas.

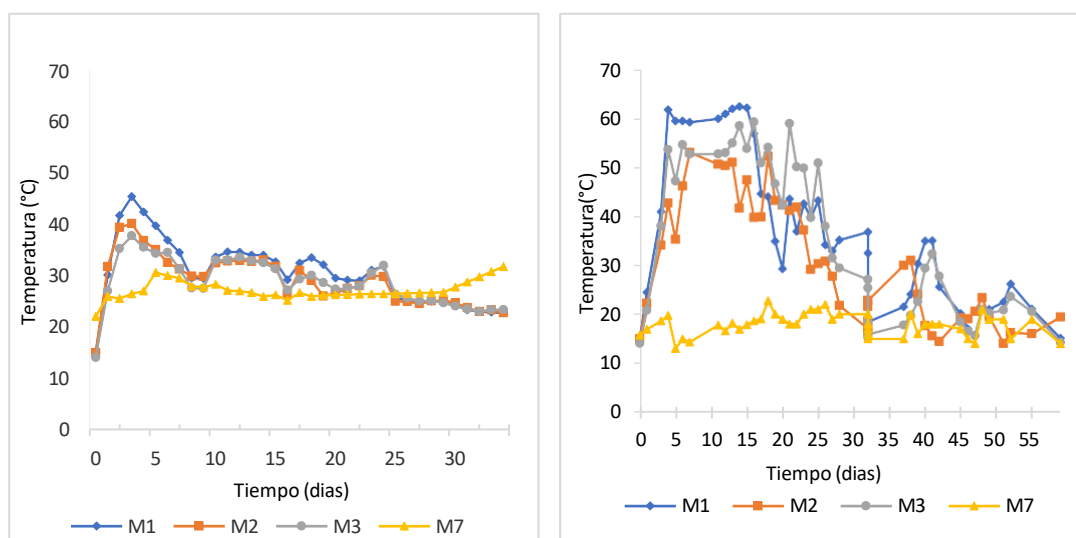


Figura 16: Perfil de temperatura para experimento 1 a distinta escala. Figura de la izquierda escala intermedia y derecha escala laboratorio. M1:65%Alp, 35 % de CP; M2:65%Alp, 35 % de Mezcla SV y CP; M3:65%Alp, 35 % de Mezcla OU y CP; M7: 92%Alp, 8%EU.

Tabla 16: Caracterización de las mezclas M1, M2 y M3, utilizadas en el experimento de compostaje a escala de laboratorio, a tiempo inicial y final. M1:65%Alp, 35 % de CP; M2:65%Alp, 35 % de Mezcla SV y CP; M3:65%Alp, 35 % de Mezcla OU y CP

Tiempo (días)	M1		M2		M3	
	0	35	0	35	0	35
N (%)	1,88 b ± 0,03	2,72 B ± 0,04	1,67 a ± 0,07	2,05 A ± 0,01	1,87 b ± 0,07	2,28 A ± 0,14
P (%)	0,74 b ± 0,04	1,32 B ± 0,05	0,64 ab ± 0,04	0,83 A ± 0,06	0,55 a ± 0,04	0,84 A ± 0,04
K (%)	1,74 c ± 0,06	2,40 B ± 0,06	1,61 b ± 0,08	1,86 A ± 0,02	1,41 a ± 0,08	1,82 A ± 0,03
Ca (%)	1,24 b ± 0,13	2,21 B ± 0,04	1,08 ab ± 0,05	1,57 A ± 0,11	0,91 a ± 0,05	1,53 A ± 0,06
Mg (%)	0,31 b ± 0,02	0,52 B ± 0,01	0,26 ab ± 0,01	0,33 A ± 0,02	0,23 a ± 0,01	0,36 A ± 0,01
C (%)	43,57 a ± 2,76	25,32 A ± 0,12	42,87 a ± 1,14	26,92 A ± 1,9	44,73 a ± 1,14	29,06 B ± 0,82
C/N	22,80 a ± 1,82	12,08 A ± 0,21	25,6 ab ± 1,75	13,13 A ± 0,84	23,93 b ± 1,75	12,81 A ± 1,05
pH	7,28 a ± 0,34	9,43 B ± 0,12	7,49 a ± 0,17	9,03 AB ± 0,32	7,36 a ± 0,17	9,27 A ± 0,77
CE (mS/cm)	3,63 b ± 0,29	5,43 B ± 0,9	3,24 b ± 0,52	4,69 B ± 0,79	2,44 a ± 0,52	3,12 A ± 0,1
Fenoles totales(mg/kg)	1448,30 a ± 147,32	323,83 A ± 41,51	1529,09 a ± 110,98	422,321 A ± 75,8	1462,80 a ± 110,98	337,21 A ± 64,52
Humedad (%)	48,43 a ± 1,24	33,27 A ± 4,47	53,87 b ± 1,12	42,77 B ± 4,85	53,07 b ± 1,12	43,23 B ± 4,25

*Letras diferentes entre tratamientos para mismos tiempos (0 días – letras minúsculas; 35 días – letras mayúsculas) indican diferencias significativas Tukey (p≤0,1).

En relación con la composición inicial de todas las mezclas se comienza tal como fue diseñado con una relación C/N menor a 30 (Tabla 16). En cuanto al contenido de fenoles, su pH se parte de valores sin diferencias significativas. La CE inicial de M3 es significativamente inferior a las otras dos mezclas. En referencia al contenido de P, K, Ca y Mg, se parte de valores similares siendo mayor el contenido de estos para M1.

Para el ensayo a escala de laboratorio, la composición de los materiales obtenidos luego del proceso, muestran un incremento en N, P, K, Ca, Mg, siendo superior para M1 comparado con M2 y M3. La relación C/N de los materiales no presenta diferencias significativas entre las muestras. En 35 días se produce una reducción de fenoles para todos los tratamientos pasando de 1400 aproximadamente a 400 mg/kg. El pH y la CE durante el proceso aumentó para los tratamientos, siendo significativamente menor el valor de CE para M3.

Tabla 17: Caracterización de las mezclas M1, M2 y M3, utilizadas en el experimento de compostaje a escala intermedia, al inicio, 60 y 180 días. M1:65%Alp, 35 % de CP; M2:65%Alp, 35 % de Mezcla SV y CP; M3:65%Alp, 35 % de Mezcla OU y CP

Tiempo (días)	M1			M2			M3		
	0	60	180	0	60	180	0	60	180
N (%)	1,88 b ± 0,03	2,59 A ± 0,24	2,70 a ± 0,24	1,67 a ± 0,07	2,74 A ± 0,18	2,50 a ± 0,03	1,87 b ± 0,07	2,17 A ± 0,15	2,72 a ± 0,07
P (%)	0,74 b ± 0,04	1,08 B ± 0,04	1,41 b ± 0,07	0,64 ab ± 0,04	0,76 A ± 0,15	1,01 a ± 0,12	0,55 a ± 0,04	0,66 A ± 0,09	0,98 a ± 0,07
K (%)	1,74 c ± 0,06	1,99 A ± 0,06	3,86 a ± 0,72	1,61 b ± 0,08	1,78 A ± 0,18	3,51 a ± 0,41	1,41 a ± 0,08	1,84 A ± 0,18	3,74 a ± 1,26
Ca (%)	1,24 b ± 0,13	1,84 B ± 0,01	2,69 b ± 0,11	1,08 ab ± 0,05	1,33 A ± 0,24	2,09 a ± 0,31	0,91 a ± 0,05	1,22 A ± 0,13	1,86 a ± 0,15
Mg (%)	0,31 b ± 0,02	0,38 B ± 0,01	1,15 b ± 0,17	0,26 ab ± 0,01	0,26 A ± 0,05	0,66 a ± 0,06	0,23 a ± 0,01	0,27 A ± 0,03	0,52 a ± 0,08
C (%)	43,57 a ± 2,76	33,64 A ± 1,75	29,07 a ± 0,71	42,87 a ± 1,14	37,54 B ± 0,85	31,79 ab ± 3,01	44,73 sd ± 1,14	40,35 C ± 1,14	37,28 b ± 3,47
C/N	22,80 a ± 1,82	13,02 A ± 0,9	10,80 a ± 0,81	25,6 ab ± 1,75	13,73 A ± 0,97	12,70 ab ± 1,08	23,93 b ± 1,75	14,91 A ± 0,91	13,70 b ± 1,17
pH	7,28 a ± 0,34	7,72 B ± 0,23	8,63 b ± 0,26	7,49 a ± 0,17	7,23 A ± 0,09	8,53 b ± 0,07	7,36 sd ± 0,17	7,14 A ± 0,25	7,85 a ± 0,26
CE (mS/cm)	3,63 b ± 0,29	5,53 C ± 0,38	8,89 c ± 0,52	3,24 b ± 0,52	4,50 B ± 0,07	7,24 b ± 0,44	2,44 a ± 0,52	3,84 A ± 0,31	4,63 a ± 0,28
Fenoles totales(mg/kg)	1448,30 a ± 147,32	826,33 A ± 109,91	170,00 a ± 30,1	1529,09 a ± 110,98	683,00 A ± 103,52	274,01 b ± 61,16	462,80 s ± 110,98	602,33 A ± 172,73	155,00 a ± 13,23
Humedad (%)	48,43 a ± 1,24	38,27 A ± 2	40,50 b ± 1,12	53,87 b ± 1,12	46,50 B ± 4,51	35,60 a ± 3	53,07 b ± 1,12	44,53 B ± 2,63	42,70 c ± 1,13

*Letras diferentes entre tratamientos para mismos tiempos (0 y 180 días – letras minúsculas; 60 días – letras mayúsculas) indican diferencias significativas Tukey (p≤0,1).

Para los ensayos a escala intermedia, los resultados de la relación C/N a los 180 días de tratamiento alcanzaron, en todos los casos, valores adecuados para un compost (Mustin, 1987), y como es de esperar los micronutrientes aumentaron durante el proceso. El contenido de P, K, Ca y Mg, aumentó en todas las mezclas, lográndose los máximos valores en M1, salvo para el K que no tubo diferencias significativas entre las tres mezclas. En referencia al pH las mezclas M1 y M2 obtuvieron valores superiores. En cuanto a la CE, en el tratamiento M3 fue significativamente menor con valores 50 % menores que M1 y M2. Esta diferencia fue considerada en la definición de las mezclas para los siguientes ensayos, prefiriendo las mezclas con valores menores. En los ensayos de escala intermedia que venimos describiendo se realizó un análisis intermedio a los 60 días (una vez estabilizada la temperatura). En este momento se verifica un aumento en menor medida de P, K, Ca y Mg. En referencia a la relación C/N, ya se aprecia una disminución por debajo de 15. El contenido de fenoles a los 60 días se redujo un 40 % en todos los tratamientos. En cuanto a las características visuales de los materiales obtenidos se destacan los materiales de M3 y M1 por sus buenas consistencias, mientras la mezcla M2 presentó una consistencia más compacta (“apelmazado”).

Las tendencias y resultados obtenidos del compostaje del alperujo con otros materiales son similares a los reportados por Albuquerque y col., 2006.

Los resultados tanto en composición final como en el perfil de temperaturas muestran diferencias entre la escala de laboratorio y la escala intermedia. Estas diferencias pueden deberse a las dificultades ocasionadas en la generación del microambiente necesario para un desempeño óptimo de la degradación. Al utilizar volúmenes pequeños, se producen mayores pérdidas de calor, dando como resultado un proceso menos eficiente.

De todas formas, si la mezcla inicial es adecuada el proceso de compostaje se desencadena satisfactoriamente a escala de laboratorio, permitiendo verificar cuando las mezclas no son favorables, como se observa en M7. Además, permite realizar comparaciones del desempeño de la etapa activa, ya que las tendencias de temperatura obtenidas son las mismas como se puede ver en los gráficos, pero en menores valores en escala de laboratorio. Si comparamos los

resultados luego de finalizada la etapa activa para ambas escalas, se pueden observar las mismas tendencias de aumento de microelementos pero en menor proporción. Se aprecia una disminución de la relación C/N, siendo similares los valores finales obtenidos. Por el contrario, se da un aumento de pH y de CE.

Para visualizar el desempeño de estos procesos se realizó un análisis integral de las variables analizadas por componentes principales. En el mismo se puede observar una explicación de la variación entre las muestras de un 84 % con los dos componentes principales graficados. Se observa a la izquierda la mezcla M7 en su estado inicial y final indicando un proceso fallido de compostaje como ya se mencionó anteriormente. Luego aumentando el valor de componente principal 1 (CP1), se encuentran agrupadas las muestras en su estado inicial. En el otro extremo se encuentran M1 luego de 180 días en escala intermedia, esta muestra representa el compost con el mayor incremento de micronutrientes y valores de C/N recomendados. Las demás muestras están repartidas de izquierda a derecha siendo aquellas con un CP1 mayor las que presentaron mejor composición. Con esta interpretación al ubicar las muestras de laboratorio se observa que M1 también es la “mejor” estando ubicada a mayor CP1.

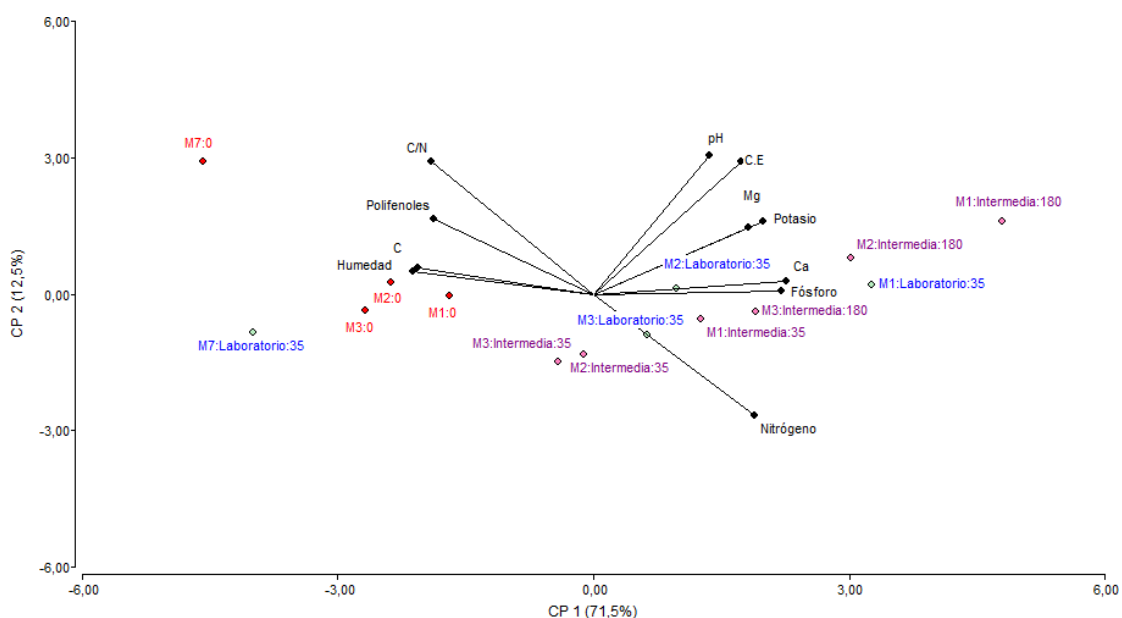


Figura 17: Gráfico de variables determinadas para caracterización de las mezclas y el proceso de compostaje analizadas por componentes principales

En conclusión, del primer experimento se puede decir que con las mezclas M1, M2, y M3 se puede lograr un proceso de compostaje que cumple con las temperaturas necesarias para sanitización del material y se logran composiciones acordes para su uso como mejorador de suelo. Se puede destacar la mezcla M1 como la que logra un proceso más eficiente, por el aumento mayor de micronutrientes determinados, además de lograr un proceso térmico adecuado.

Para el segundo experimento, tomando como referencia los resultados obtenidos en el primer experimento, y las experiencias realizadas en la provincia de San Juan Argentina (Monetta y col, 2014), se definieron nuevas mezclas aumentando el porcentaje de alperujo a un 80 %, buscando maximizar su uso. Además, con el objetivo de detectar como válida una mezcla sin el agregado de CP, el cual no se encuentra disponible en todas las zonas de producción de olivos del país (Zona este), se incorpora a los ensayos como fuente de nitrógeno la urea. Esta fue acompañada del OU para brindar las características estructurales de aireación necesarias.

Al comparar M3 y M4 se puede apreciar en el perfil de temperaturas que no hubo efecto en la sustitución de la CP por la urea (Figura 18). Además, se verifica que las mezclas con un 80 % de alperujo (M5 y M6) tanto con el 20 % de CP y 20 % de OU y urea no lograron temperaturas superiores a 38 °C y 33 °C respectivamente. Si bien para M5 se muestra un leve aumento de la temperatura a los 4 días, ésta se mantiene a 35 ± 3 °C. El tratamiento M8 en el cual se agregó urea para equilibrar el N y hojas de olivo para darle estructura, no logra tampoco un aumento de temperatura.

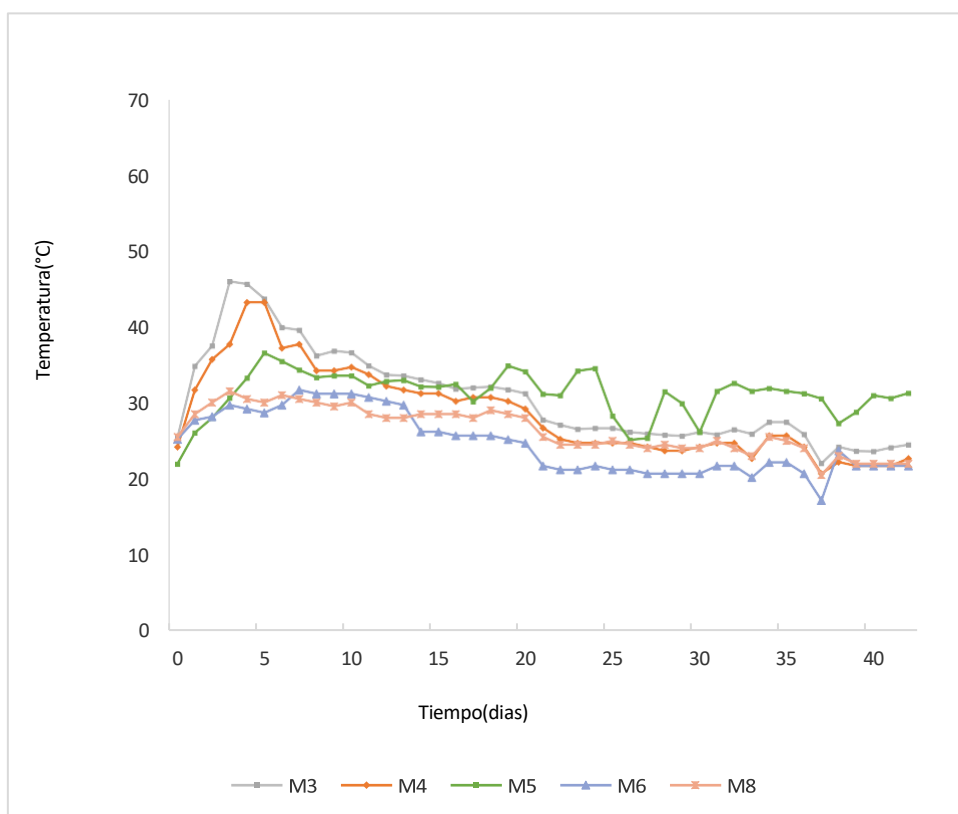


Figura 18: Perfil de temperatura para experimento 2 a escala de laboratorio, que utiliza distintos materiales auxiliares. M3:65%Alp, 35 % de CP y OU; M4:65%Alp, 35 % de Mezcla OU y Urea; M5:80%Alp, 20 % de CP; M6:80%Alp, 20 % de Mezcla OU y Urea; M8:92% Alp, 8%hojas de olivo y urea.

En cuanto a los análisis de caracterización (Tabla 18), se puede observar que para la mayoría de los componentes determinados no se observa diferencia significativa entre las mezclas M3 y M4. Se puede observar únicamente una diferencia significativa en el valor de CE y de pH con valores inferiores para M4. En relación con M5 y M6 se observa un menor incremento de micronutrientes.

Tabla 18: Caracterización de las mezclas M3, M4, M5 y M6, utilizadas en el experimento de compostaje a tiempo inicial y luego de 40 días de proceso.

	M3				M4				M5				M6			
Tiempo (días)	0		40		0		40		0		40		0		40	
N (%)	1,62 ab	± 0,19	2,26 B	± 0,15	1,83 bc	± 0,32	2,23 B	± 0,19	1,41 a	± 0,2	1,78 A	± 0,15	1,94 c	± 0,01	2,22 B	± 0,02
P (%)	0,55 b	± 0,09	0,73 B	± 0,14	0,28 a	± 0,03	0,71 B	± 0,02	0,48 ab	± 0,01	0,31 A	± 0,08	0,27 a	± 0,04	0,26 A	± 0,01
K (%)	2,12 b	± 0,55	3,19 B	± 0,08	1,85 b	± 0,1	2,6 AB	± 0,33	1,55 a	± 0,05	2,14 A	± 0,15	1,92 b	± 0,29	2,43 A	± 0,39
Ca (%)	1,24 b	± 0,27	1,48 B	± 0,25	0,59 a	± 0,07	1,24 B	± 0,01	0,72 a	± 0,03	0,73 A	± 0,1	0,51 a	± 0,12	0,55 A	± 0,02
Mg (%)	0,31 c	± 0,17	0,42 B	± 0,05	0,14 ab	± 0,01	0,33 B	± 0,01	0,20 b	± 0,01	0,17 A	± 0,04	0,12 a	± 0,02	0,15 A	± 0,01
C (%)	44,07 a	± 0,95	39,98 A	± 2,01	51,03 b	± 0,58	47,51 B	± 5,42	50,76	± 0,92	47,73 B	± 2,24	51,46	± 0,5	51,18 B	± 0,36
C/N	27,44 a	± 3,27	17,75 A	± 1,97	28,09 a	± 4,52	21,43 AB	± 4,29	35,88 b	± 4,21	26,88 C	± 1,18	26,56 a	± 0,46	23,01 BC	± 0,29
pH	6,79 b	± 0,18	7,02 B	± 0,11	6,14 a	± 0,29	6,62 A	± 0,07	6,43 ab	± 0,05	8,07 C	± 0,16	6,33 a	± 0,07	6,77 A	± 0,08
CE	3,77 b	± 0,69	6,51 B	± 0,63	1,19 a	± 0,04	2,74 A	± 0,17	4,77 c	± 0,1	7,62 B	± 1,1	1,51 a	± 0,05	3,68 A	± 0,06
Fenoles totales (mg/kg)	1797,31 b	± 68,48	247,04 A	± 46,25	1137,23 a	± 148,29	156,77 A	± 42,38	1801,17 b	± 84,35	415,55 A	± 207,12	1665,08 b	± 59,19	288,24 A	± 26,01
Humedad (%)	48,51 a	± 2,55	38,12 A	± 3,87	50,03 a	± 0,02	40,41 A	± 7,02	51,33 ab	± 2,02	59,09 B	± 0,48	54,04 b	± 0,25	42,29 A	± 3,63

*Letras diferentes entre tratamientos para mismos tiempos (0 días – letras minúsculas; 40 días – letras mayúsculas) indican diferencias significativas Tukey (p<0,1)

Este segundo experimento, permitió confirmar que la sustitución de la CP con urea (M4) logró un desempeño sin diferencias significativas con M3, pero como se observa, tuvo una tendencia a tener mayor relación de C/N y menor aumento de micronutrientes. Se decidió realizar un escalado del proceso para comprobar el desempeño. De este experimento se concluye que el aumento de la proporción de alperujo en las mezclas en el orden del 80 % no es adecuado por no lograr temperaturas altas en el proceso, ni una aireación homogénea por la textura compacta del material.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de M4 a escala intermedia, utilizando un reactor rotatorio. En referencia a la temperatura se logra superar los 60 °C durante 10 días, luego de los 30 días se produce una disminución de la temperatura por debajo de 30 °C. Este proceso en comparación con la escala intermedia estática, resulta ser más eficiente por tener un sistema de rotación que permite la aireación homogénea del material.

La composición del material obtenido a los 60 días de iniciada la mezcla se muestra en la Tabla 19. Se observa una relación C/N de 15, y un aumento significativo de los micronutrientes.

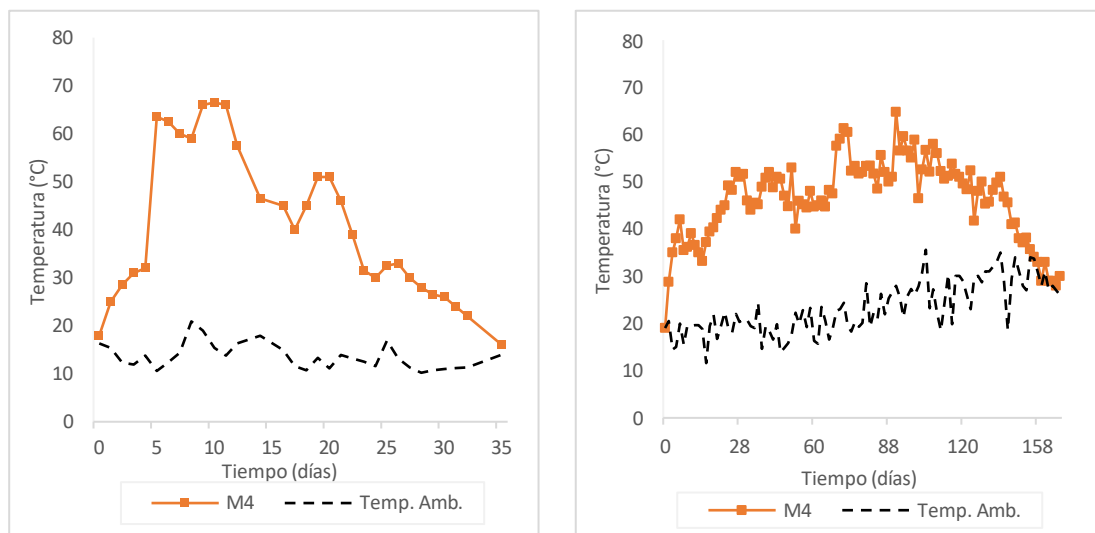


Figura 19: Perfil de temperatura para experimento 3: figura de la izquierda M4 a escala intermedia reactor rotatorio, y figura de la derecha M4 a escala de campo. M4:65%Alp, 35 % de Mezcla OU y Urea

Tabla 19: Caracterización de la mezcla M4 utilizada en el experimento de compostaje a escala intermedia, al inicio y luego de 60 días de proceso.

Parámetros	Tiempo (días)	
	0	60
N (%)*	1,67 ± 0,20	2,59 ± 0,32
P (%)*	0,26 ± 0,07	1,31 ± 0,12
K (%)*	1,79 ± 0,70	3,51 ± 0,41
Ca(%)*	0,60 ± 0,11	1,62 ± 0,31
Mg (%)*	0,14 ± 0,07	0,21 ± 0,06
C(%)*	52,27 ± 0,71	40,41 ± 0,31
C/N	31,34 ± 0,81	15,50 ± 1,14
pH	6,10 ± 0,33	8,24 ± 0,11
CE		
(mS/cm)	2,57 ± 0,52	3,31 ± 0,42
Fenoles totales (mg/kg)*	1304,00 ± 30,15	303,33 ± 61,27
Humedad (%)	50,67 ± 7,57	45,09 ± 2,20

*Expresado en bs.

Por ser el compostaje un proceso de degradación complejo, donde intervienen infinidad de factores que afectan, y como ya se demostró en los experimentos anteriores, la escala es uno de ellos, se consideró necesario seleccionar una de las mezclas estudiadas para realizar el escalado a nivel de campo para poder acercarnos a observar el desempeño a nivel industrial. Para esta etapa se seleccionó la mezcla M4 (65 % alperujo, 34,6 % orujo y 0,4 % urea), por ser una mezcla compuesta por residuos de fácil acceso para las zonas donde están ubicadas las almazaras. Además de ser el orujo de uva otro residuo agroindustrial sin un destino final resuelto en el país. Considerando también los resultados obtenidos en los experimentos anteriores la mezcla M1 podría ser una opción para el escalado logrando probablemente un buen resultado, pero se prefirió seleccionar M4 para validar el proceso en condiciones menos favorables para el proceso.

La temperatura monitoreada se muestra en el gráfico de la Figura 19. La variación de la misma es considerable porque se genera un gradiente de temperatura cuanto más profunda es la medición dentro de la pila (Mustin, 1987).

Se puede observar que luego de transcurridos entre 7 y 12 días del proceso la temperatura es 20 °C superior a la ambiente, logrando unos 40 °C. Luego la temperatura de la pila continúa aumentando hasta superar los 60 °C en promedio. El proceso de temperaturas altas se extiende durante 3 meses aproximadamente y luego comienza a descender progresivamente hasta los 180 días aproximadamente donde se estabiliza.

El proceso de volteo de pilas a campo no es un proceso eficiente ya que se realiza de forma manual y transcurridos de 7 a 15 días. Esto es uno de los factores que pueden explicar las diferencias en el desempeño de la escala intermedia y la escala a campo. En el reactor rotatorio la aeración se da de forma mecánica por la rotación de éste, generando una mayor homogeneidad y pudiendo completarse el compostaje en periodos más cortos de tiempo, logrando un proceso más eficiente.

Tabla 20: Caracterización de la mezcla M4, utilizada en el experimento de compostaje a escala de campo, al inicio y luego de 180 días de proceso.

Parámetros	Tiempo (días)	
	0	180
N (%)*	1,76 ± 0,22	2,73 ± 0,41
P (%)*	0,16 ± 0,23	1,52 ± 0,32
K(%)*	1,31 ± 0,71	3,98 ± 0,51
Ca(%)*	0,38 ± 0,14	2,59 ± 0,60
Mg (%)*	0,14 ± 0,06	0,91 ± 0,11
C(%)*	50,60 ± 1,20	29,30 ± 3,41
C/N	29,21 ± 2,11	10,71 ± 4,52
pH	6,47 ± 0,55	8,00 ± 0,31
CE (mS/cm)	2,33 ± 0,71	3,45 ± 0,10
Fenoles totales (mg/kg)*	1671,76 ± 122,11	222,21 ± 38,33
Humedad (%)	59,52 ± 3,12	36,41 ± 1,22

**Expresado en base seca*



Figura 20: Proceso de conformación de pila de compostaje a campo



Figura 21: Pila a campo en proceso de compostaje

La composición del compost obtenido en el escalado final, a nivel de campo, verifica en relación con pH, CE, N, P, K y C/N el cumplimiento de la normativa de residuo tipo A, con características adecuadas para ser usado como mejorador de suelo (Decreto 183/13, Borrador de Pautas para Mejoradores de suelo).

En el experimento 4 se utilizó la proporción seleccionadas en los experimentos anteriores (65% de Alperujo, 35% OU y Urea) y además esperando un mejor despeño se aumentó la proporción de alperujo a 80%. En este experimento se uso de alperujo tratado térmicamente, con la hipótesis de que un proceso de hidrólisis previo del alperujo podría facilitar el proceso de degradación. Si bien la

hidrólisis del material por el tratamiento térmico puede facilitar la degradación, es cierto que también provoca el aumento del contenido de fenoles en el sólido y que podría afectar de forma negativa el proceso.

Se observa en la Figura 22, que el aumento del perfil de temperaturas para la mezcla con alperujo tratado a 65 °C es similar a aquel de la mezcla sin tratamiento térmico. En cambio, para la muestra tratada a 121 °C, el proceso de aumento de temperatura comienza a los 5 días, un poco retrasado en comparación con la mezcla sin tratamiento térmico. Esto puede deberse al mayor contenido de fenoles en la mezcla inicial, que dificultó el comienzo del proceso de degradación (Tabla 22).

Los tratamientos con 80 % de alperujo, tratados térmicamente se diferencian del que no fue tratado, pero no logran temperaturas superiores a 35 °C. Para el tratamiento a 65 °C y 121 °C, se observa un incremento de temperaturas pasados los 10 días, pudiendo deberse también al mayor contenido de fenoles del material.

La composición de los productos obtenidos en el caso de las mezclas con 65 %, se muestra en la Tabla 22. Si bien se observa una tendencia a aumentar la concentración de N, K, y Ca en las mezclas con alperujo tratado térmicamente comparado con las que no tuvieron tratamiento térmico, no existen diferencias significativas entre ellas. En referencia a la relación C/N existen diferencias, y son las mezclas con tratamiento térmico las que logran valores inferiores. En las mezclas con 80 % de alperujo como se muestra en la Tabla 21 se observa diferencias significativas en algunos componentes como ser el N y K, en el cual la mezcla con alperujo tratado a 121 °C logra valores significativamente mayores a las otras dos mezclas. Además, la relación C/N resultante para este tratamiento también es menor. Esto podría estar indicando un favorecimiento del proceso por el tratamiento térmico.

Si bien se observan diferencias significativas con la mezcla sin tratamiento térmico, sería necesario escalar este ensayo para verificar el desempeño del proceso de compostaje con este material. Además, se debería evaluar si las mejoras en el tiempo de proceso son significativas, como para incluir un proceso de calentamiento que conlleva costos para lograr la hidrólisis parcial del material,

pudiendo incluirse también la extracción de componentes de interés en la fracción líquida enriquecida.

Tabla 21: Caracterización de las mezclas del experimento 4 (M6) 80 % de alperujo tratado térmicamente (a 65 °C y 121 °C), al inicio y luego de 40 días de proceso.

80 % Alperujo												
Tiempo (día)	Sin TT				65 °C				121 °C			
	0	40			0	40			0	40		
N (%)	1,40 a	± 0,31	1,59 A	± 0,34	1,91 b	± 0,28	1,64 A	± 0,54	1,42 a	± 0,21	2,26 B	± 0,31
P (%)	0,17 a	± 0,12			0,11 a	± 0,09			0,13 a	± 0,01		
K (%)	0,77 a	± 0,21	1,93 AB	± 0,55	0,83 a	± 0,31	1,77 A	± 0,21	0,81 a	± 0,18	2,31 B	± 0,39
Ca (%)	0,46 b	± 0,05			0,32 a	± 0,01			0,35 a	± 0,05		
Mg (%)	0,10 b	± 0,01			0,07 a	± 0,01			0,09 ab	± 0,01		
C (%)	52,90 a	± 1,23	50,90 A	± 2,11	52,00 a	± 1,26	51,55 AB	± 2,26	52,85 a	± 1,11	51,75 B	± 1,23
C/N	36,84 b	± 3,11	32,05 B	± 4,12	26,94 a	± 3,24	31,60 B	± 4,48	36,70 b	± 4,11	22,95 A	± 5,89
pH	6,55 b	± 0,21	7,06 A	± 0,05	6,71 c	± 0,51	6,83 A	± 0,28	6,41 a	± 0,03	7,17 A	± 0,21
CE (mS/cm)	1,35 b	± 0,11	3,42 A	± 0,01	0,99 a	± 0,01	3,00 A	± 0,02	1,04 a	± 0,02	3,00 A	± 0,13
Fenoles totales (mg/kg)	4766,91 a	± 210,23	703,72 A	± 67,68	4240,82 a	± 124,25	862,30 A	± 56,92	5789,04 b	± 50,23	787,10 A	± 115,99
Humedad (%)	64,88 a	± 2,56	57,31 A	± 6,09	62,12 a	± 0,58	59,03 A	± 7,12	62,05 a	± 0,58	54,50 A	± 3,19

*Letras diferentes entre tratamientos para mismos tiempos (0 días – letras minúsculas; 40 días – letras mayúsculas) indican diferencias significativas Tukey ($p \leq 0,1$).

Tabla 22: Caracterización de las mezclas del experimento 4 (M4) utilizando 65 % de alperujo tratado térmicamente (a 65 °C y 121 °C), al inicio y luego de 40 días de proceso.

65 % Alperujo												
Tiempo (día)	Sin TT				65 °C				121 °C			
	0		40		0		40		0		40	
N (%)	1,73 sd	± 0,31	2,04 SD	± 0,34	1,70 sd	± 0,13	2,36 SD	± 0,25	1,73 sd	± 0,21	2,23 SD	± 0,01
P (%)	0,29 b	± 0,21			0,16 a	± 0,09			0,21 a	± 0,05		
K (%)	0,71 ab	± 0,10	1,83 SD	± 0,51	0,62 a	± 0,13	2,1 SD	± 0,03	0,83 b	± 0,28	2,23 SD	± 0,23
Ca (%)	0,72 b	± 0,12			0,59 a	± 0,01			0,53 a	± 0,09		
Mg (%)	0,18 b	± 0,21			0,12 a	± 0,01			0,13 a	± 0,01		
C (%)	51,75 sd	± 2,01	36,60 SD	± 1,51	52,20 sd	± 1,16	35,75 SD	± 1,94	51,40 sd	± 2,12	34,95 SC	± 0,29
C/N	29,51 a	± 3,12	18,00 B	± 0,65	32,63 b	± 3,0	15,20 A	± 1,28	29,37 a	± 4,52	15,70 A	± 0,58
pH	5,64 sd	± 0,12	6,25 B	± 0,21	5,62 sd	± 0,51	6,17 AB	± 0,12	5,18 sd	± 0,05	6,10 A	± 0,55
CE (mS/cm)	1,30 a	± 0,25	2,98 A	± 0,14	1,75 ab	± 0,01	3,07 A	± 0,41	2,24 b	± 0,31	3,84 B	± 0,24
Fenoles totales (mg/kg)	2768,95 a	± 200,23	709,52 C	± 18,41	3073,60 ab	± 56,28	314,60 A	± 46,81	3985,23 b	± 150,12	483,51 B	± 74,85
Humedad (	60,76 sd	± 0,56	51,04 SD	± 0,63	57,78 sd	± 0,89	47,8 SD	± 6,11	62,76 sd	± 1,26	50,80 SC	± 2,24

*Letras diferentes entre tratamientos para mismos tiempos (0 días – letras minúsculas; 40 días – letras mayúsculas) indican diferencias significativas Tukey ($p \leq 0,1$).

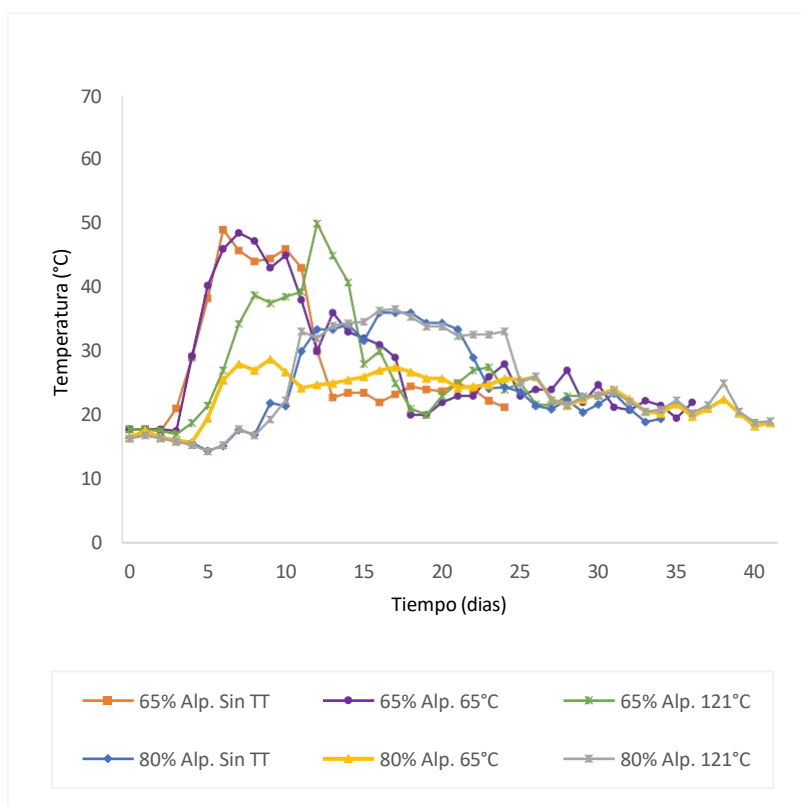


Figura 22: Perfiles de temperatura de los tratamientos del experimento 4, utilizando mezclas con alperujo tratado térmicamente a 65 °C y 121 °C

Como principal resultado de lo expuesto anteriormente se elaboró un Protocolo de valorización del alperujo por medio del compostaje, para ser aplicado a nivel de campo por la industria.

Protocolo de valorización del alperujo por compostaje

Con el objetivo de facilitar un protocolo para el tratamiento del alperujo, cumpliendo la normativa se propone el proceso de compostaje con la ayuda de otros residuos agroindustriales. A continuación, se detalla el procedimiento propuesto en base a la información relevada de las industrias, a los estudios presentados en esta tesis y a las experiencias de otros países.

Análisis de normativa

Según Ley 16.466 de Prevención y Evaluación del Impacto Ambiental, toda empresa tiene que tener su Plan de gestión de residuos (PGR). Debido a que la propuesta de valorización implica la utilización de un residuo Industrial externo a

su proceso, es necesario presentar el PGR para la aprobación ante DINAMA, aunque su generación de residuos sea menor a 1 ton por día.

Para la elaboración de un PGR es necesario cumplir con el Decreto 182/013, que refiere al Reglamento para la gestión ambientalmente adecuada de residuos sólidos industriales y asimilados. En este decreto se clasifica al alperujo como residuo Categoría II (No peligroso).

A su vez en este decreto existe una pauta técnica para el uso de residuos como mejoradores de suelo actualmente en etapa de aprobación. En la Figura 23 se indica esquemáticamente las alternativas para residuos sólidos, factibles de ser usados como mejoradores de suelo. Esta pauta clasifica los residuos sólidos en alternativa A y B, según las características físicas y químicas. El alperujo no es factible de ser aplicado directamente al suelo por no cumplir con las características de la alternativa A ni B, por lo que para su correcta disposición final es necesario su tratamiento. Si se realiza el proceso de compostaje junto con el orujo de uva se puede obtener un material que cumple con las características de la alternativa A que no tienen restricciones para su aplicación, no siendo necesario indicar el destino final del mismo.

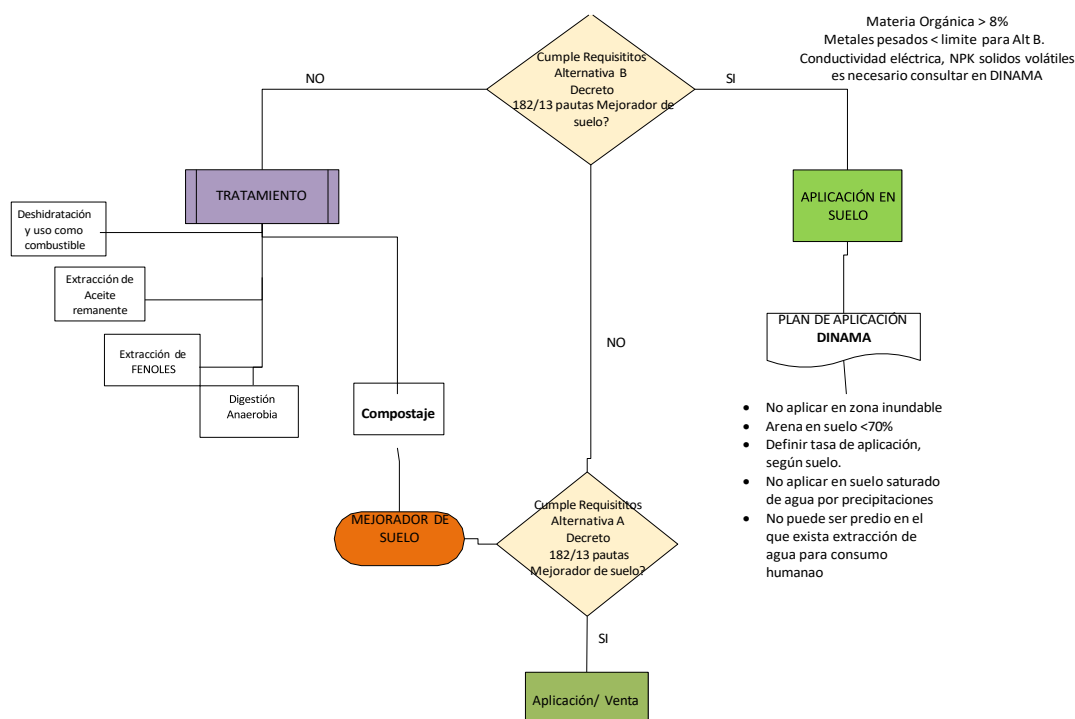


Figura 23: Diagrama de pauta para materiales mejoradores de suelo

Procedimiento:

El procedimiento propuesto implica varias etapas que se esquematizan en el diagrama de flujo de la Figura 24. A continuación se describen aspectos de cada uno de los pasos.

Pre-tratamiento:

El alperujo debe ser drenado para reducir la humedad y permitir una adecuada estructura de la pila y evitar que se produzca fermentación anaeróbica.

Para ello, luego que el residuo sale de la almazara, se debe disponer sobre una superficie impermeable con una pendiente de al menos un 2 % y una barrera física que permita el escurrimiento de la fracción líquida y evite el barrido de la fracción sólida. Este proceso de drenado podrá llevar al menos dos semanas, dependiendo de las condiciones ambientales. La fracción líquida será conducida a un estanque impermeable y será reutilizada para el riego de la pila.

Es recomendable tapar el alperujo para evitar el ingreso de agua de lluvia, pero permitiendo el intercambio gaseoso.

La fracción sólida se recomienda que se deje escurrir hasta que tenga aproximadamente 60 % de humedad, lo cual se puede verificar al sostener una cantidad en la palma de la mano y al apretarla tiene que mantener la forma y no escurrir líquido.

Durante la época de elaboración de aceite, se puede ir depositando el alperujo en esta superficie impermeabilizada y tapada. Finalizada la campaña se procede a preparar la pila para su compostaje.

Elección del sitio:

La zona de tratamiento para proceso de compostaje tiene que tener una compactación o impermeabilización del suelo. Es importante seleccionar un sitio alejado del cultivo comercial, que no sea una zona inundable y que esté alejado de cursos de agua naturales o de donde exista extracción de agua para consumo

humano, según la reglamentación existente sobre normas de emisiones líquidas (Ley 18.564 de conservación, uso y manejo adecuado de los suelos y las aguas).

El sector de compostaje y drenado tiene que contener canalización de pluviales para evitar el arrastre del material y además contar con sistema de recolección de lixiviados. Este lixiviado será almacenado en una laguna totalmente impermeabilizada y será utilizado para el riego de la pila de compost y si cumple con los requisitos del Decreto 253/79 Normas para prevenir la contaminación ambiental mediante el control de aguas, puede utilizarse para riego.

Selección de materias primas a compostar

Para lograr una mezcla óptima para un proceso de compostaje eficiente se podrá seleccionar diferentes mezclas. Se recomienda el uso de alperujo (65%) con 34,6% orujo de uva y urea granulada al 0,4 %, o alperujo (65%) con 35% cama de pollo, con el objetivo de lograr una relación entre carbono y nitrógeno (C/N) adecuada para promover la actividad microbiana. A su vez se puede agregar restos de poda de olivo y hojas para mejorar la aireación.

Preparación de la mezcla y armado de la pila

Para hacer la pila a campo se recomienda incorporar de a capas sucesivas los distintos materiales y luego hacer una mezcla homogénea. Las dimensiones de la pila pueden ser muy diversas y van a depender principalmente del lugar disponible y del tipo de maquinaria y herramientas utilizadas para su armado y manejo. Se debe lograr una relación entre el volumen y la superficie expuesta que permita generar las condiciones para promover la actividad microbiana de la forma más homogénea posible en toda la pila. Una dimensión que permite buenos resultados es una pila de 1,5 a 2 m de alto por 1,5 a 3 m de ancho y el largo necesario acorde con la cantidad de material a compostar. Es importante tapar la pila para evitar el ingreso de agua de lluvia y el enfriamiento durante el invierno, esto se puede hacer con nailon o similar.

Monitoreo del proceso de compostaje

Control de temperatura: Durante el proceso de compostaje la pila tiene que alcanzar una temperatura de 55 °C durante 15 días en todos los puntos para lograr una correcta inocuidad biológica del compost. En el centro de la pila, si supera los 60 °C es necesario darle volteo, para disminuir la temperatura, homogeneizar la pila y mejorar la aireación.

Control de aireación: la saturación de oxígeno no debe ser menor al 5 %, siendo el valor óptimo cercano al 10 %. Un exceso de aireación hace que la pila se enfríe y se detenga el proceso de degradación, y por el contrario, una baja aireación genera un exceso de humedad y un ambiente de anaerobiosis, produciendo malos olores. Por lo tanto, es frecuente que dos veces al mes sea necesario realizar un volteo en las fases termófila y mesófila siempre que el proceso se esté desarrollando normalmente.

Control de humedad: el rango óptimo de humedad es entre 45 y 60 %. Para controlar la humedad hay que observar que el material tenga un aspecto húmedo pero que no desprenda líquido. Si está seco es recomendable regar a razón de 50 L de agua cada 1000 kg de sólido. El rango de pH recomendado varía entre 4,5 y 8,5.

Este proceso de degradación dura entre 60 y 90 días, siendo los plazos menores cuando las condiciones ambientales resultan más favorables principalmente con respecto a la temperatura ambiente. Por ello la actividad de las pilas de compostaje aumenta hacia fines de primavera y verano cuando las temperaturas medias son mayores.

Instalaciones y equipos necesarios

Superficie impermeable, material para tapar la pila, equipamiento para volteo (horqueta, pala o pala mecánica), termómetro de suelo, regador o aspersor, medidor de pH, recipiente para recolección de lixiviado.

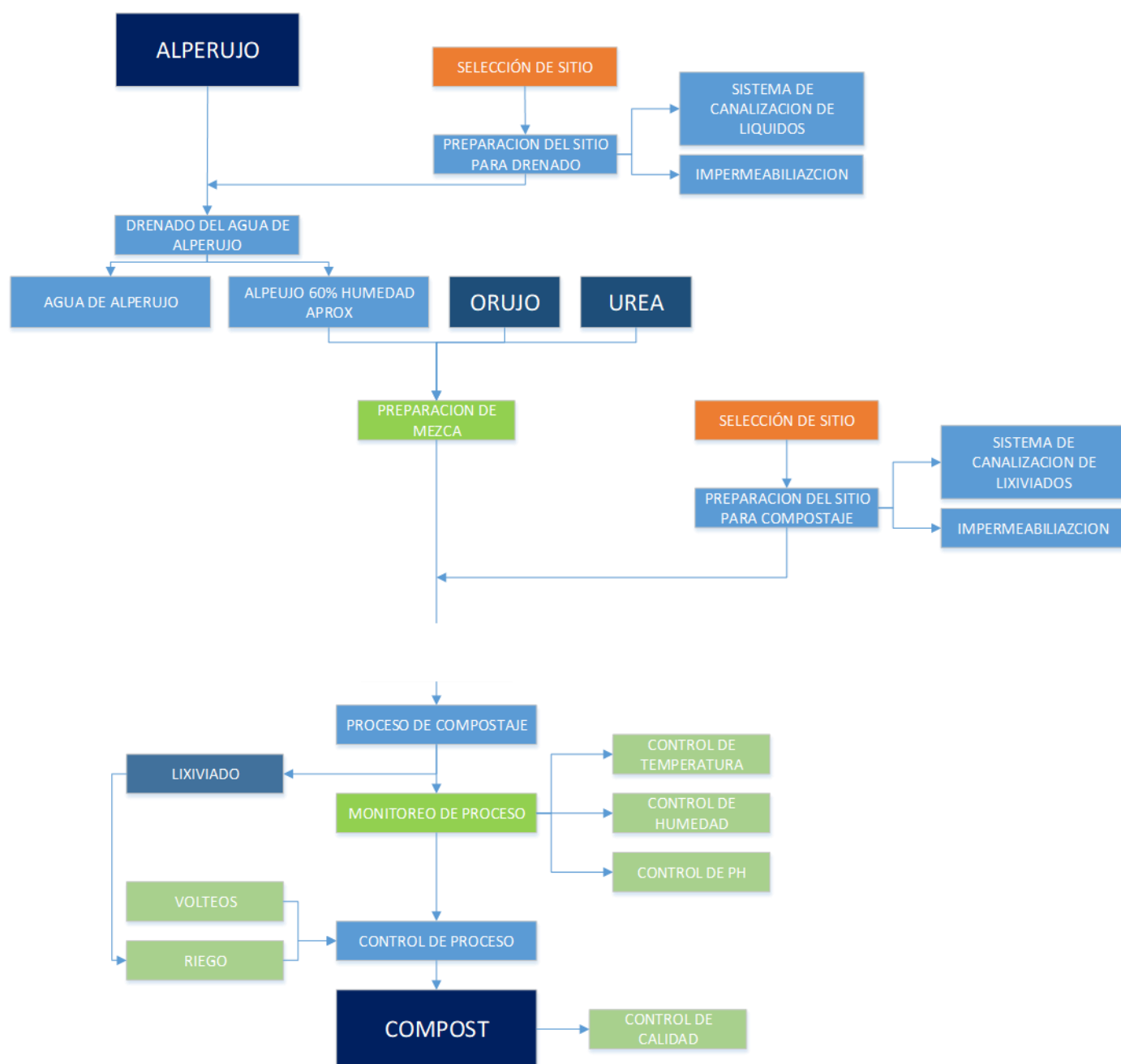


Figura 24: Diagrama de flujo del proceso completo de compostaje del alperujo.

Puntos clave y riesgos

Es muy importante la elección del sitio y cuidar que el lixiviado sea correctamente recogido y no escurra a zonas no deseadas. Asegurarse que la superficie sea impermeable a la infiltración y la zona tenga canalización del agua pluvial. Un riesgo importante del proceso es la contaminación ambiental por mal manejo de lixiviados.

Armar la pila cuando el alperujo haya alcanzado la humedad adecuada. Una vez armada la pila es crucial monitorear la temperatura y humedad. Recordar tapar la pila para evitar que la lluvia afecte el proceso enfriando la pila, y/o aumentando la humedad de la misma dificultando la aireación. Además, las lluvias pueden generar problemas por aumento del volumen de lixiviado y arrastre de material de la pila.

Verificar que se alcancen las temperaturas requeridas para la higienización del material. No cuidar este punto puede afectar negativamente en gran medida el cultivo donde se aplique.

Calidad del compost y su uso como fertilizante

Para ser categorizado como mejorador de suelo debe cumplir con los requisitos establecidos en las pautas de uso como mejoradores de suelo, del Decreto 182/013 de DINAMA-MVOTMA (actualmente publicado como borrador).

3.5 Pirólisis de alperujo

El principal objetivo de este estudio fue generar las herramientas para evaluar la pirólisis como alternativa de aprovechamiento de residuos agroindustriales y la posibilidad del uso de este proceso para el tratamiento del alperujo, logrando un subproducto con un alto valor para la incorporación al suelo. Es importante mencionar que es un estudio preliminar y que requiere una posterior profundización de las variables y las condiciones del proceso para su optimización y evaluación económica.

En este trabajo se evaluaron algunas variables que influyen en el proceso de pirólisis: la humedad, la granulometría del material de partida y la temperatura final del proceso.

3.5.1 Caracterización material

Para caracterizar la biomasa se realizó el análisis proximal y elemental del material de partida con un 7 % de humedad, obteniendo lo siguiente: 57,2 % de C, 6,6 % de H, 1,2 % de N, menos de 0,01 % de S. Por diferencia se calcula 35

% de O; un 83,8 % de sólidos volátiles, 8,8 % de cenizas y 8,1 % de carbono fijo. Estos valores son similares a los reportados por G. Garcia (García y col., 2014).

Para la evaluación del alperujo (reducido en humedad) como material pirolizable se realizaron análisis termogravimétricos y se determinó el PCS (21,2MJ/kg) y PCI (19,8 MJ/kg). Estos valores son similares a los publicados y cercanos a los valores reportados en bibliografía para la leña de eucaliptus que son inferiores a 20 MJ/kg (Curto y col., 2017).

La termogravimetría se basa en la medición de la pérdida de masa de un material en función de su temperatura, la cual puede ser fija o variar con una tasa de crecimiento constante. En la Figura 25 se presenta el TGA para alperujo con un 7 % de humedad inicial y una velocidad de calentamiento de 50 °C/min, atmósfera inerte. En términos generales se observa primero una pérdida de masa debido al secado del material, a temperatura próxima a los 100 °C y tiene asociado un primer pico en el gráfico de la derivada (DTG). Luego de ese punto, continúa la degradación térmica, se observa un pico en las curvas DTG correspondiente a la pirólisis de la biomasa y luego una pérdida de masa a velocidad casi constante. El gran pico central se observa a los 357 °C y corresponde a la superposición de la degradación térmica de la celulosa, hemicelulosa y extractivos; además se observan hombros que podrían corresponder a los máximos de la volatilización de la hemicelulosa y extractivos (Figura 26). Son reportados similares valores que los obtenidos, rango de temperaturas del pico central entre 160 y 480 °C y pérdida de 75,4 % bs de masa, pico central a los 370 °C donde la velocidad de pérdida de masa es máxima, experiencia realizada en atmósfera inerte (Curto y col., 2017).

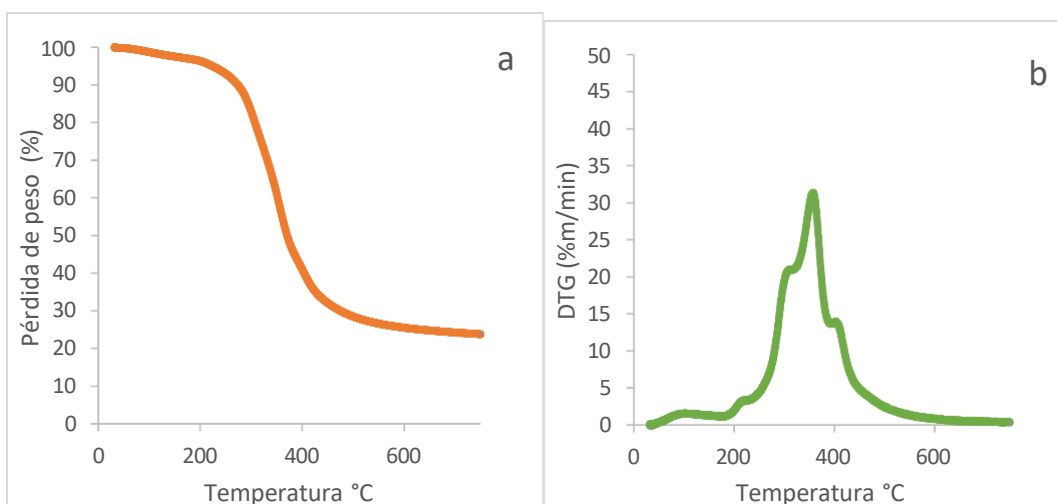


Figura 25: Termograma (a) y su derivada (b) del alperujo deshidratado a una velocidad de calentamiento de 50 °C/min

Los resultados del TGA del alperujo deshidratado en atmósfera inerte, a distintas velocidades de calentamiento entre 5 °C y 50 °C, se observa en la Figura 26 a. Un incremento de 5 °C a 50 °C tiende a desplazar la temperatura a la cual la pérdida de masa es máxima. Esto puede ser debido a que las reacciones de conversión de la biomasa son cinéticamente más lentas a mayor tasa de calentamiento (Demirbas, 2004). Además, se incrementa la velocidad de degradación térmica lo que resulta lógico porque se le está suministrando más calor en menor tiempo. Se observa que la pérdida de peso es mayor a velocidades de calentamiento más altas (Figura 27 b). Esto es explicado porque se alcanza un flujo calórico alto que reduce la viscosidad de la materia sólida fundida, lo que intensifica la reacción de formación de volátiles (Cantos y col., 2018).

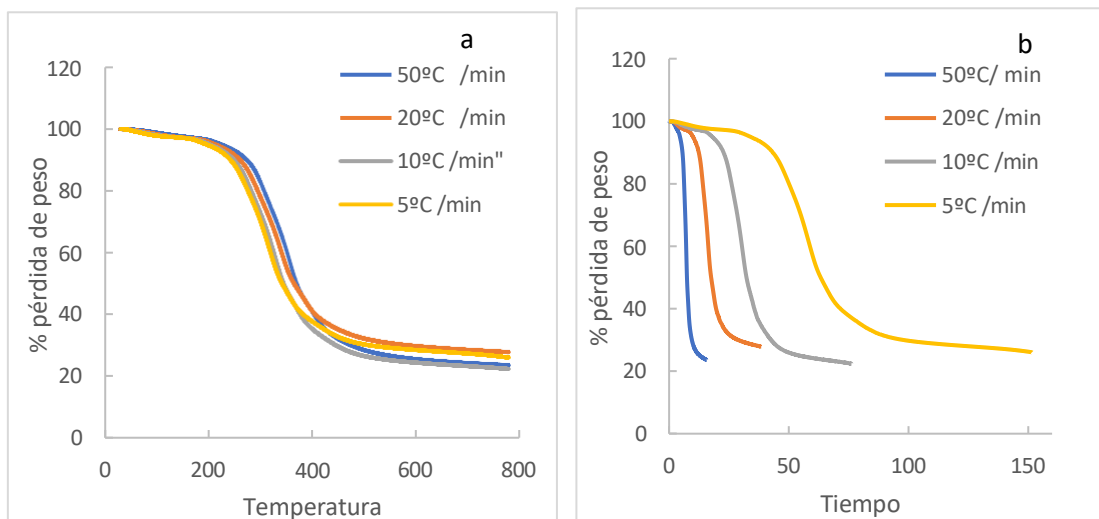


Figura 26: Termograma del alperujo deshidratado y molido a distintas velocidades de calentamiento. a) en función del tiempo, b) en función de la temperatura.

3.5.2 Estudio de rendimientos del proceso de pirólisis en distintas condiciones

Los rendimientos de los distintos productos de la reacción de pirólisis (biochar, bio oil y gas) dependen esencialmente de las características físicas y químicas de la biomasa, así como de las condiciones específicas de pirólisis, entre ellas el tamaño de partícula, temperatura, presión, tiempo de retención, velocidad de calentamiento, atmósfera circundante, y las composiciones minerales de las materias primas de biomasa (Oladeji, 2012c). Así mismo, todas estas variables afectan las propiedades y características de los productos obtenidos (Conti, 2012).

A continuación, se describen los resultados obtenidos en función de la humedad inicial, granulometría y temperatura.

Pirólisis de alperujo de distinta humedad inicial

El proceso de pirólisis para el tratamiento del alperujo tiene como inconveniente su gran contenido de humedad de partida. Si se piroliza el material con 60 % de humedad, gran parte de la energía suministrada va a ser utilizada para la evaporación del agua contenida en el material, lo que genera un proceso poco eficiente. En esta prueba se estudió la incidencia de la humedad en el rendimiento de los distintos productos de la pirólisis.

El rendimiento de biochar presenta una baja tendencia a disminuir, cuanto mayor humedad presenta el material de partida, siendo para humedades iniciales del alperujo 61,7 y 5 %, rendimiento de biochar de 26,7 % y 29,3 % respectivamente (Figura 27). En cambio, el rendimiento de la fracción oleosa se incrementa con material de partida con mayor humedad. Estas tendencias son mencionadas en otros trabajos que verifican que una baja humedad de partida favorece la formación de residuo carbonoso, en tanto el aumento de humedad favorece la formación de bio-oil (Tripathi y col., 2016).

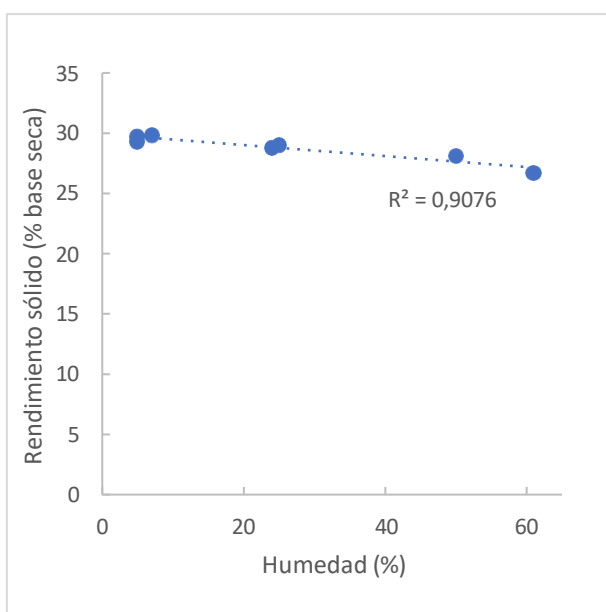


Figura 27: Rendimiento de biochar en función del contenido de humedad del alperujo utilizado para el proceso de pirólisis, para cada humedad de partida y su repetición.

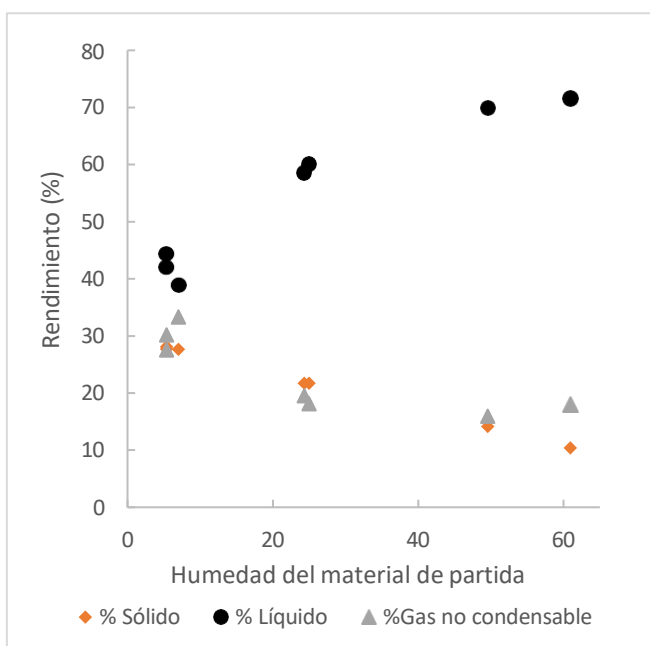


Figura 28: Rendimientos de productos de la pirólisis en función del contenido de humedad del alperujo utilizado, para cada humedad de partida y su repetición.

La caracterización del biochar obtenido según las diferentes humedades de partida se muestra en la Tabla 23. En términos generales se observa que parte del material volátil fue convertido en gas de síntesis, siendo en el alperujo inicial un 80 % aproximadamente y en el biochar en el entorno del 60 %. La proporción de material volátil depende principalmente del contenido de celulosa y la hemicelulosa de la biomasa, mientras que la lignina es la principal responsable de la producción de biochar (Yang y col., 2007). El contenido de cenizas de los productos es bajo lo que indica que este residuo puede ser utilizado para su combustión. También, se puede destacar que el contenido de azufre tiende a valores por debajo del límite de detección, lo que hace de esta biomasa una materia prima poco contaminante.

Se observa un incremento del PCS con el aumento de la humedad, siguiendo este una relación directamente proporcional con el contenido de carbono fijo, a mayor contenido de carbono fijo, mayor es el poder calorífico (Okoroigwe y col., 2012). Los valores son similares a los obtenidos en la pirólisis de madera, donde el PCS es de entre 29 y 33 MJ/kg.

Tabla 23: Análisis proximal y elemental del biochar obtenidos por pirólisis de alperujo con distinta humedad inicial.

	Humedad del alperujo inicial (%)				
	60,9	49,6	24,3	7,0	5,4
PCS (MJ/kg)	30,9	30,7	30,8	29,8	28,3
C(%)	78,0	77,8	76,7	75,6	73,3
H(%)	3,1	2,8	3,0	2,5	2,8
N(%)	2,1	2,0	1,8	2,0	1,8
S(%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
O(%)	16,8	17,4	18,5	19,9	22,1
Cenizas(%)	4,8	4,8	5,0	5,4	5,2
Carbono fijo (%)	32,0	32,6	33,4	32,4	36,9
Material volátil (%)	62,0	62,6	61,6	62,2	57,9
H/C molar	0,48	0,43	0,47	0,40	0,46
O/C molar	0,16	0,17	0,18	0,20	0,23

Estudio de rendimientos a distintas temperaturas

La temperatura es un factor clave en el proceso de pirólisis, a bajas temperaturas se favorece la formación de biochar y a medida que aumenta la temperatura, comienza a haber mayores rendimientos de productos gaseosos y líquidos, y si se continúa aumentando se produce una disminución en los productos líquidos, que resulta en un aumento en la producción de gas, esto aparentemente debido a la desvolatilización de los materiales celulósicos y hemicelulósicos (Aquino y col., 2010).

Estas tendencias fueron verificadas en este experimento, donde se utilizó alperujo deshidratado sin moler (Figura 29).

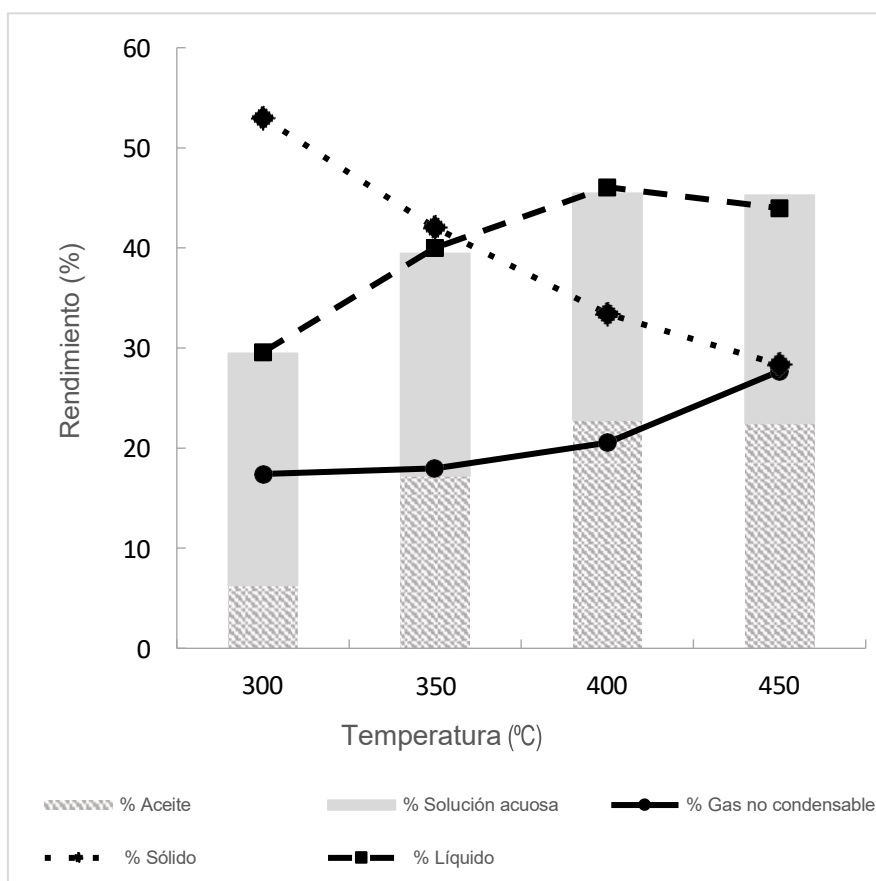


Figura 29: Rendimientos de productos de la pirólisis en función de las temperaturas de operación utilizadas.

El rendimiento a 300 °C de la fracción sólida es de 53 %, fracción líquida 29,6 % de la cual el 6,3 % es aceite y el resto solución acuosa. A 450 °C el rendimiento de la fracción sólida es de 27,7 %, de la fracción líquida es de 44 % de la cual el 22,5 % es aceite y el resto solución acuosa. Al igual que lo reportado se observa una disminución del rendimiento en sólido con el aumento de la temperatura, aumentando así las fracciones de líquido y gas resultantes (Demirbas, 2004).

También se puede ver que la fracción de gas no condensable es prácticamente constante entre los 300 y 400 °C, aumentado casi 10 % a los 450 °C.

En cuanto a la composición del biochar, se ha demostrado que el contenido de carbono aumenta con un aumento en temperatura, mientras que los contenidos de hidrógeno y oxígeno disminuyen (Oladeji y col., 2015; Zanzi y col., 2002). Sin embargo, en el estudio estas tendencias se observan al comparar los 450 °C y 400 °C no siendo así para las temperaturas menores (Tabla 24).

Tabla 24: Análisis proximal y elemental del biochar obtenido por pirólisis del alperujo a distintas temperaturas de operación.

	Temperatura final (°C)			
	300	350	400	450
PCS (Mj/kg)	31,2	31,6	29,3	28,3
C (%)	70,7	70,5	70,8	73,3
H (%)	7,1	5,7	4,1	2,8
N (%)	2,0	2,0	2,1	1,8
S (%)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
O (%)	20,2	21,8	23,0	22,1
Cenizas (%)	2,6	4,4	5,1	5,2
Carbono fijo (%)	24,5	40,2	45,6	46,9
Material volátil (%)	72,9	55,4	49,3	47,9
H/C molar	1,21	0,97	0,69	0,46
O/C molar	0,21	0,23	0,24	0,23

Se verifica que el contenido de material volátil en el biochar obtenido disminuye con el aumento de la temperatura de pirólisis, aumentando a su vez el contenido de carbono fijo y las cenizas. La disminución de los volátiles genera un biochar más estable. En cuanto al PCS es reportado por varios autores que se produce un aumento de éste con el incremento de la temperatura (Encinar y col., 1996; Hmid y col., 2014), sin embargo, en nuestros experimentos los resultados presentan un leve descenso del mismo.

La relación H/C es una medida del grado de aromatización, debido a que la proporción de carbono en la muestra aumenta y el hidrogeno disminuye como resultado de la deshidratación, polimerización y volatilización de las estructuras orgánicas (Janus y col., 2015). En este experimento se observa una disminución de la relación H/C con el aumento de la temperatura indicando una mayor aromaticidad. El ratio O/C está relacionado con la polaridad de las muestras y en la bibliografía generalmente se plantea que disminuye con el aumento de la temperatura, indicando una reducción de los grupos polares, en la superficie del biochar (Hagner et al 2015). En nuestra experiencia la relación O/C se mantiene sin variaciones importantes.

Para este ensayo se caracterizaron los bioaceites obtenidos (Tabla 25), el contenido de C, H, N y O no muestran diferencias entre los distintos tratamientos. El poder calorífico superior oscila entre 33 y 35 MJ/kg.

Tabla 25: Composición de bioaceites obtenidos por pirólisis a distintas temperaturas

	Temperatura final (°C)			
	300	350	400	450
PCS (MJ/kg)	33,0	34,7	35,9	35,8
C (%)	72,3	73,4	73,0	75,0
N (%)	1,4	1,4	1,4	1,4
H (%)	10,5	11,3	11,1	11,2
S (%)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
O (%)	15,8	13,9	14,6	12,4

Estudio con alperujo con distinta granulometría

Se observa que no existen diferencias entre el rendimiento de sólido, pero existe una tendencia a la generación de mayor fracción líquida en la muestra molida a 2 mm (Figura 31).

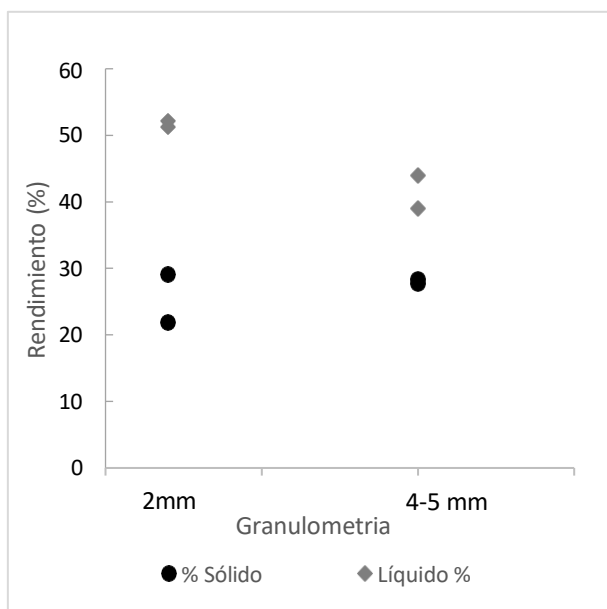


Figura 30: Rendimientos de los productos de la pirólisis en función de la granulometría inicial del alperujo utilizado, para cada granulometría y su repetición.

Según lo reportado por Tripathi en el 2016 que al incrementar el tamaño de partícula, debido a que la distancia entre la superficie y el centro incrementa, se retarda el flujo de calor y genera un gradiente de temperatura que favorece el rendimiento de carbón. También tiene efectos sobre el vapor formado durante el proceso, ya que debe recorrer una distancia mayor a través del biochar, incrementando su craqueo en reacciones secundarias que producen biochar (Tripathi y col., 2016).

Esto no es reportado de igual manera por otros autores que indican para partículas menores a 5mm el rendimiento de bioaceite no varía, y que el rendimiento de bioaceite disminuye de un 5 a 3 % únicamente comparando partículas muy pequeñas o grandes (Şensöz y col., 2006).

Realizando un análisis general de las variables consideradas en este trabajo, se puede indicar que el rendimiento de biochar es afectado por la temperatura, humedad y granulometría. En mayor medida en el caso de la temperatura siendo para 300 °C un rendimiento de 53 % y para 450 °C un rendimiento de 27,7 % y en menor medida para las variantes de humedad y granulometría del material. En el caso del contenido de humedad del material inicial, como ya fue mencionado es una variable clave al momento de evaluar económicamente el proceso, debido a que la energía necesaria para la evaporación de ésta se incrementa cuanto mayor humedad hay presente. En el caso de la granulometría, se utilizó materiales previamente deshidratados y molidos, lo cual implica un costo adicional en el proceso, que debería ser compensado con el aumento del rendimiento de biochar. Dado que la variación de la granulometría ensayada fue muy poca (2 y 4 mm), se considera que sería necesario repetir el ensayo con una diferencia mayor de diámetro de partícula para confirmar la tendencia de aumento del rendimiento de biochar. Una variable que no fue estudiada en esta experiencia fue el tiempo requerido de pirólisis, el cual podría ser diferente para los materiales con distinta granulometría, variable que también tendría incidencia importante a la hora de evaluar el costo del proceso.

CONSIDERACIONES FINALES

Las industrias olivícolas en Uruguay procesan en promedio 15.000 toneladas de aceitunas generando un aproximado de 12.000 toneladas de alperujo.

En base a la información relevada se puede afirmar que las empresas olivícolas tienen capacidad ociosa para aumentar su volumen de procesamiento y un amplio número de ellas se encuentran agrupadas en el este del país. Además, casi ninguna de las empresas realiza tratamiento del alperujo, únicamente lo dispersan en el suelo, variando la zona de disposición, pero sin realizar una preparación previa del sitio. La alternativa del compostaje es la más cercana y aceptada por los encuestados, por ser de baja inversión y fácil implementación.

Se caracterizó el alperujo y su lixiviado, obtenidos del cultivar Arbequina cultivado en nuestro país. Los parámetros determinados son afectados por el clima, las características del suelo y las condiciones de producción, por lo que es muy importante contar con una caracterización en las condiciones locales. El alperujo presentó un contenido de humedad de 80 a 90 %, un valor de pH ácido, y el contenido de nutrientes similar a lo reportado por otros autores. En tanto el contenido de lípidos es superior a lo reportado (26.7 % bs), indicando una ineficiencia en el proceso de extracción de la almazara e identificando una oportunidad de mejora en este proceso, o una interesante posibilidad de aprovechamiento de este residuo si se lograra la extracción del aceite de alperujo remanente. El contenido de fenoles en el alperujo es de entre 1391 – 2897 mg/kg, 322-417mg/kg de hidroxitirosol y 142-165mg/kg de tirosol.

En cuanto al líquido obtenido del lixiviado del alperujo (“agua de alperujo”), la concentración de fenoles es de 2.0 a 4.5 g/L. Dicho valor muestra un potencial de aprovechamiento de este líquido por su contenido polifenólico además de un problema ambiental en su disposición como tal. El principal fenol identificado como era de esperar fue el hidroxitirosol con un contenido de 540mg/L. Además, debido a su alta conductividad y bajo pH, para utilizar el “agua de alperujo” como agua de riego es necesario realizar una dilución de la misma.

Estos valores permitieron comprobar la necesidad de un tratamiento previo a la disposición en campo para disminuir su impacto ambiental, y para aprovechar su potencial.

El trabajo experimental permitió proponer una alternativa de fácil aplicación por las empresas, para la gestión del alperujo mediante el compostaje del material y logrando un producto que cumple la normativa y es apto para ser usado como mejorador de suelo. Es necesario incorporar en la mezcla un material auxiliar que permita lograr una relación C/N de la mezcla adecuada para potenciar la actividad microbiana y mejorar la estructura de la mezcla, permitiendo la aireación necesaria. En especial se logró un buen resultado usando cama de pollo y orujo de uva, ambos residuos de agroindustrias locales.

El máximo admitido de alperujo para la mezcla a compostar es de un 65 %; un aumento por encima de esta proporción perjudica el desempeño del proceso de compostaje, principalmente debido a la consistencia de la mezcla, que no logra una buena aireación.

La evaluación del beneficio del tratamiento térmico del alperujo como paso previo al compostaje, requiere un estudio económico y una prueba piloto a mayor escala, para evaluar si el impacto de este tratamiento es significativo y positivo en los resultados.

Además, se verificó el potencial del lixiviado, como posible material para extracción de componentes de alto valor añadido como ser el hidroxitirosol y tirosol. La extracción de estos componentes se ve favorecida con el tratamiento térmico del alperujo a altas temperaturas, donde se logra una fracción líquida enriquecida en fenoles, y especialmente en hidroxitirosol y tirosol.

Uno de los productos principales de este trabajo fue la generación de un protocolo de valorización del alperujo por compostaje con los puntos críticos y consideraciones especiales para este tipo de material y su implementación por parte de los productores y almazareros.

El estudio de producción de biochar a partir de alperujo, permitió caracterizar el biochar y estimar su rendimiento que va de un 30 a 53 %. Además, permitió estimar el impacto de variables claves en el proceso como ser la temperatura, humedad y tamaño de partícula, siendo la primera la que ocasiona un mayor impacto en los rendimientos. Este estudio permitió poner a punto la metodología para el estudio de pirólisis de residuos agroindustriales.

En el estudio se verifica que el alperujo presenta un poder PCS (21,2MJ/kg) y PCI (19,8 MJ/kg), similar al reportado para leña de eucaliptus.

En cuanto al rendimiento de biochar, se encontró una mayor afectación en el caso de la temperatura siendo para 300 °C un rendimiento de 53 % y para 450 °C un rendimiento de 27,7 %; y en menor medida la incidencia de las variantes de humedad y granulometría del material. En el caso del contenido de humedad del material inicial es una variable clave al momento de evaluar económicamente el proceso, debido a que la energía necesaria para la evaporación de ésta se incrementa cuanto mayor humedad presenta.

ANEXO

Técnicas analíticas

Determinación de Fenoles totales

Extracción de polifenoles:

1. Pesar 2 ó 5 g aprox. (según corresponda) de muestra en tubos de plástico Falcon de 15mL.
2. Adicionar 7mL de Metanol : Agua (80:20).
3. Agitar fuertemente por 1 minuto como mínimo en vortex.
4. Centrifugar por 10 minutos a 5800rpm. La capa superior metanólica contiene los compuestos fenólicos.
5. Retirar el sobrenadante con pipeta teniendo la precaución de retirar la menor cantidad de aceite posible y colocarla en un tubo de vidrio de 25mL.
6. Repetir 2 veces más el procedimiento desde el punto 2 hasta el 5.
7. Luego aforar el tubo de 25mL con la mezcla de Metanol : Agua (80:20).

Procedimiento de técnica en tubo para determinacion de polifenoles totales:

- Preparación del reactivo de Folin Dennis:

En un Erlenmeyer de 250mL colocar: 187,5mL de agua destilada, 25g de wolframato de sodio di-hidratado (o tungstato de sodio hidratado, $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 5g de ácido fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) y 12,5mL de ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4). Dejar en reflujo, utilizando manta térmica durante 2 horas, enfriar y completar el volumen a 250mL con agua destilada. Conservar en frasco oscuro.

- Preparación de solución saturada de Carbonato de Sodio (Na_2CO_3):

Pesar 25g de Na_2CO_3 anhidro en 100mL de agua destilada. Dejar enfriar antes de usar.

- Preparación de solución patrón de Ácido Gálico ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$) (SM):

Pesar 0,01g de Ácido gálico y trasvasar cuantitativamente a un matraz aforado de 100mL y enrasar con agua destilada (0,10mg/mL).

- Preparación de las soluciones para la curva de calibración:

Tubo de ensayo	Ácido gálico (mL) (SM)	Concentración de Ácido gálico (mg/mL)	Agua destilada (mL)	Folin - Dennis (mL)	Na ₂ CO ₃ (mL)
Blanco	-	-	9,0	0,5	0,5
1	0,2	0,002	8,8	0,5	0,5
2	0,4	0,004	8,6	0,5	0,5
3	0,6	0,006	8,4	0,5	0,5
4	0,8	0,008	8,2	0,5	0,5
5	1,0	0,01	8,0	0,5	0,5

Agitar y dejar estabilizar 15 minutos antes de medir. Medir a 760nm. Medir blanco a t=0.

- Método de Folin-Ciocalteu en espectrofotómetro de tubos:
 1. Dosificar en un tubo de ensayo para un volumen final de 10mL:
 - a) 1mL de muestra (ó dilución correspondiente para que el valor de absorbancia esté dentro de los valores de la curva de calibración).
 - b) 8mL de agua destilada (o lo que corresponda para llegar al volumen total de 10mL).
 - c) 0,5mL de reactivo de Folin y 0,5mL de Na₂CO₃ al mismo tiempo.
 2. Presionar el cronómetro y agitar por unos segundos en Vortex. Dejar entre cada muestra 20 segundos de diferencia en el agregado del punto c.
 3. Luego de completados los 15 minutos de la primer muestra medir a 760nm.

Preparar el blanco de la misma forma que la muestra pero sustituyendo la cantidad de muestra por agua destilada (medir a t=0).

Determinación de hidroxitirosol y tirosol por HPLC-DAD

Columna C18

Temperatura: 25°C

La fase móvil utilizada responde al gradiente indicado en la siguiente tabla:

Tiempo (min.)	Flujo (mL/min)	% A = Acetonitrilo grado HPLC	% B = Agua milli-Q (0.01% en TFA)
0	1	5	95
30	1	25	75
45	1	50	50
47	1	100	0
50	1	25	75
52	1	5	95
67	1	5	95

Los extractos polifenólicos de las muestras y los estándares preparados son filtrados y pasados a un vial.

Los diferentes polifenoles se identifican por comparación de sus tiempos de retención con los de distintos patrones a 280nm.

- Preparación de las soluciones para la curva de calibración del patrón hidroxitirosol (STD):

Se parte del estándar de 15mg/mL.

En un vial preparar las siguientes soluciones (volumen final 2mL):

Solución STD	Volumen de toma de solución STD (µL)	H ₂ O mili Q (µL)	Concentración de hidroxitirosol aproximada (mg/mL)
C1	600	1400	5
C2	400	1600	3
C3	300	1700	2
C4	100	1900	1
C5	60	1940	0,5

- Preparación de solución patrón de Tirosol, solución madre (SM):

Pesar 0,0135g de Tirosol y trasvasar cuantitativamente a un tubo aforado de 6mL y enrasar con agua mili Q. (2,25mg/mL).

Preparación de las soluciones para la curva de calibración de Tiroso:

En un vial preparar las siguientes soluciones (volumen final 1mL):

Solución STD	Volumen de toma de solución SM (µL)	H ₂ O mili Q (µL)	Concentración de tiroso aproximada (mg/mL)
C1	10	990	0,02
C2	20	980	0,04
C3	50	950	0,1
C4	111	889	0,25
C5	222	778	0,5

- Preparación de solución patrón de Ácido Gálico (C₇H₆O₅), solución madre (SM):

Pesar 250mg de Ácido gálico y trasvasar cuantitativamente a un matraz aforado de 100mL y enrasar con una solución de Metanol : Agua (80:20). (2,5mg/mL <> 2500mg/L).

Preparación de las soluciones para la curva de calibración de ácido gálico:

En un vial preparar las siguientes soluciones (volumen final 2mL):

Solución STD	Volumen de toma de solución SM (µL)	H ₂ O mili Q (µL)	Concentración de ácido gálico aproximada (mg/L)
C1	800	1200	1000
C2	400	1600	500
C3	80	1920	100
C4	40	1960	50
C5	10	1990	13

- Preparación de solución patrón de Siríngico, solución madre (SM):

Pesar 15,8mg de Siríngico y trasvasar cuantitativamente a un matraz aforado de 100mL y enrasar con una solución de Metanol : Agua (80:20). (0,158mg/mL <> 158mg/L).

Preparación de las soluciones para la curva de calibración de siríngico:

En un vial preparar las siguientes soluciones (volumen final 2mL):

Solución STD	Volumen de toma de solución SM (µL)	H ₂ O mili Q (µL)	Concentración de siríngico aproximada (mg/L)
C1	1165	835	92
C2	582	1418	46
C3	316	1684	25

BIBLIOGRAFÍA

- Aggoun, M., Arhab, R., Cornu, A., Portelli, J., Barkat, M., & Graulet, B. (2016). Olive mill wastewater microconstituents composition according to olive variety and extraction process. *Food Chemistry*, 209, 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.034>
- Alba Mendoza J., hidalgo Casado F., Ruiz Gómez A., Martinez Roman F., Moyano Pérez J., Cert Ventula A., Perez Camino C., & Ruiz Mendez V. (1996). Características de los aceites de oliva de primera y segunda centrifugación. *Instituto de La Grasa CSIC, Grasas y Aceites*, Sevilla, 47(3), 163–181.
- Alburquerque, J. (2004). Agrochemical characterisation of “alperujo”, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource Technology*, 91(2), 195–200. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00177-9](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00177-9)
- Alburquerque, J. A., González, J., García, D., & Cegarra, J. (2004). Agrochemical characterisation of “alperujo”, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource Technology*, 91(2), 195–200. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00177-9](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00177-9)
- Alburquerque, J. a, González, J., García, D., & Cegarra, J. (2006). Composting of a solid olive-mill by-product (“alperujo”) and the potential of the resulting compost for cultivating pepper under commercial conditions. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 26(6), 620–626. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.04.008>
- Alburquerque, J. A., González, J., García, D., & Cegarra, J. (2006). Measuring detoxification and maturity in compost made from “alperujo”, the solid by-product of extracting olive oil by the two-phase centrifugation system. *Chemosphere*, 64(3), 470–477. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.055>
- 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. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(99\)00104-1](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(99)00104-1)
- Arjona, R., Ollero, P., & Vidal, F. B. (2005). Automation of an olive waste industrial rotary dryer. *Journal of Food Engineering*, 68(2), 239–247. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.049>
- Artajo, L. S., Romero, M. P., Suárez, M., & Motilva, M. J. (2007). Partition of phenolic compounds during the virgin olive oil industrial extraction process. *European Food Research and Technology*, 225(5–6), 617–625. <https://doi.org/10.1007/s00217-006-0456-0>
- Balat, M., Balat, M., Kirtay, E., & Balat, H. (2009). Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*, 50(12), 3147–3157. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2009.08.014>
- Beesley, L., Inneh, O. S., Norton, G. J., Moreno-Jimenez, E., Pardo, T., Clemente, R., & Dawson, J. J. C. (2014). Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil. *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)*, 186, 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.11.026>

- Ben Sassi, A., Boularbah, A., Jaouad, A., Walker, G., & Boussaid, A. (2006). A comparison of Olive oil Mill Wastewaters (OMW) from three different processes in Morocco. *Process Biochemistry*, 41(1), 74–78. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.03.074>
- Boskovic, A. (2015). *BIOMASS TORREFACTION-GRINDABILITY AND DUST EXPLOSIBILITY*.
- Bridgwater, A. V. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91(2–3), 87–102. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00142-0)
- Bridgwater, A. V. (2011). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- Cabrera, F. (2001). CARACTERÍSTICAS Y TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES POR SECTORES: MOLTURADO DE ACEITUNA PARA LA OBTENCIÓN DE ACEITE DE OLIVA VIRGEN. *Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, CSIC*.
- Caputo, A. C., Scacchia, F., & Pelagagge, P. M. (2003). Disposal of by-products in olive oil industry: Waste-to-energy solutions. *Applied Thermal Engineering*, 23(2), 197–214. [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(02\)00173-4](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00173-4)
- Cegarra, J., Albuquerque, J. a, González, J., Tortosa, G., & Chaw, D. (2006). Effects of the forced ventilation on composting of a solid olive-mill by-product (“alperujo”) managed by mechanical turning. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 26(12), 1377–1383. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.11.021>
- Cheng, C. H., Lehmann, J., & Engelhard, M. H. (2008). Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(6), 1598–1610. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2008.01.010>
- Chiaromonti, D., Oasmaa, A., & Solantausta, Y. (2007a). Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 11, Issue 6, pp. 1056–1086). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.07.008>
- Chiaromonti, D., Oasmaa, A., & Solantausta, Y. (2007b). Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(6), 1056–1086. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2005.07.008>
- Consejo olivícola internacional. (2023, October 1). *Estadísticas*. <https://www.internationaloliveoil.org/que-hacemos/unidad-de-asuntos-economicos-y-promocion/?Lang=es#figures>.
- Conti, R. (2012). *Síntesis y caracterización de carbonos obtenidos de la pirólisis de biomasa (biochar) para aplicaciones en el campo agrícola*. Universidad de Bolonia.
- Curto, P., Pena, G., Mantero, C., Siri, G., Tancredi, N., Amaya, A., Durante, A., Ibañez, A., Federico, J., Lidio Braga, E., & Flores, M. (2017). *Cuantificación y evaluación del potencial energético de residuos agrarios y agroindustriales no tradicionales*.
- DellaGreca, M., Monaco, P., Pinto, G., Pollio, A., Previtera, L., & Temussi, F. (2001). Phytotoxicity of low-molecular-weight phenols from olive mill waste waters. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 67(3), 352–359. <https://doi.org/10.1007/s001280132>

- Demirbaş, A. (1997). Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel*, 76(5), 431–434. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)85520-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)85520-2)
- Demirbaş, A. (2000). Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion and Management*, 41(6), 633–646. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(99\)00130-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(99)00130-2)
- Demirbas, A. (2004a). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2), 243–248. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2004.07.003>
- Demirbas, A. (2004b). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2), 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.07.003>
- Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., & Michaud, P. (2013a). Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochemistry*, 48(10), 1532–1552. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.07.010>
- Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., & Michaud, P. (2013b). Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. In *Process Biochemistry* (Vol. 48, Issue 10, pp. 1532–1552). <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.07.010>
- Di Rienzo J.A., C. F. , B. M. G. , G. L. , T. M. , R. C. W. (2008). *InfoStat* (2008th ed.).
- DIEA. (2020). *Anuario Estadístico Agropecuario*.
- Dinesh Mohan, * , † , ‡ , and, C. U. P. Jr. † , & § P. H. S. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy and Fuels*, 20(3), 848–889. <https://doi.org/10.1021/EF0502397>
- Ec. María Noel Ackermann - Ec. Leidy Gorga. (2019). Sector Olivícola: contexto internacional y local. *OPYPA*.
- El-Abbassi, A., Saadaoui, N., Kiai, H., Raiti, J., & Hafidi, A. (2017). Potential applications of olive mill wastewater as biopesticide for crops protection. *Science of the Total Environment*, 576, 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.032>
- Encinar, J. M., Beltran, F. J., Bernalte, A., Biro, A., & Gonzalez, J. F. (1996). *PYROLYSIS OF TWO AGRICULTURAL RESIDUES: OLIVE AND GRAPE BAGASSE. INFLUENCE OF PARTICLE SIZE AND TEMPERATURE* (Vol. 11, Issue 5).
- Encinar, J. M., González, J. F., Martínez, G., & González, J. M. (2008). Two stages catalytic pyrolysis of olive oil waste. *Fuel Processing Technology*, 89(12), 1448–1455. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.005>
- Escalante Rebolledo, A., Pérez López, G., Hidalgo Moreno, C., López Collado, J., Campo Alves, J., Valtierra Pacheco, E., Etchevers Barra, J. D., Rebolledo, E., Pérez López, G., Hidalgo Moreno, C., López Collado, J., Campo Alves, J., & Valtierra Pacheco D Etchevers Barra, E. J. (2016). *Biocarbón (biochar) I: Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo Biocarbon (biochar) I: Nature, history, manufacture and use in soil*.

- Espínola Lozano, F. (1996, April). *CAMBIO TECNOLÓGICOS EN LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE DE OLIVA VIRGEN*. Alimentación, Equipos y Tecnología.
<http://www.ujaen.es/huesped/aceite/articulos/cambiote.htm>
- F. L. Aquino, S. C. Capareda, C. B. Parnell, & Jr. (2010). Elucidating the Solid, Liquid, and Gaseous Products from Batch Pyrolysis of Cotton Gin Trash. *Transactions of the ASABE*, 53(3), 651–658. <https://doi.org/10.13031/2013.30056>
- Fernandez M.H, Gonzalez J, Uceda M., Garcia-Ortiz A, Morales J., Frias L., & Fernandez A. (1991). Elaboracion de aceite de oliva de calidad. Obtención por el sistema de dos fases. *3era Edición Junta de Andalucía Consejo de Agricultura y Pesca*.
- FERNÁNDEZ-BOLAÑO GUZMÁN, J., RODRÍGUEZ GUTIÉRREZ, G., LAMA MUÑOZ, A., & SENENT RUBIO, F. (2012). *EXTRACTO FENÓLICO DE LOS SUBPRODUCTOS DE LA ACEITUNA TRATADOS TÉRMICAMENTE* (Patent WO 2012/175771 A1). Organización Mundial de la Propiedad Intelectual Oficina internacional.
<https://patentimages.storage.googleapis.com/a4/64/14/eef7397bf2ab79/WO2012175771A1.pdf>
- Fernández-Bolaños Guzmán, J., Rodríguez-Gutiérrez, G., Lama Muñoz, A., & Senent Rubio, F. (2013). *Extracto fenólico de los subproductos de la aceituna tratados térmicamente*.
<https://digital.csic.es/handle/10261/94569>
- Fernández-Bolaños, J., Rodríguez, G., Rodríguez, R., Guillén, R., & Jiménez, A. (2006). Extraction of interesting organic compounds from olive oil waste. In *Grasas y Aceites* (Vol. 57, Issue 1, pp. 95–106). Instituto de la Grasa. <https://doi.org/10.3989/gya.2006.v57.i1.25>
- Fernández-Hernández, A., Roig, A., Serramiá, N., Civantos, C. G. O., & Sánchez-Monedero, M. A. (2014). Application of compost of two-phase olive mill waste on olive grove: Effects on soil, olive fruit and olive oil quality. *Waste Management*, 34(7), 1139–1147.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.03.027>
- Fitó Colomer, M. (2008). Efecto del aceite de oliva y sus compuestos fenólicos en la reducción del estrés oxidativo y los factores de riesgo cardiovascular. In *Endocrinología y Nutrición* (Vol. 55, Issue 6, pp. 239–242). Ediciones Doyma, S.L. [https://doi.org/10.1016/S1575-0922\(08\)70676-4](https://doi.org/10.1016/S1575-0922(08)70676-4)
- García, G. B., Calero De Hoces, M., Martínez García, C., Cotes Palomino, M. T., Gálvez, A. R., & Martín-Lara, M. Á. (2014). Characterization and modeling of pyrolysis of the two-phase olive mill solid waste. *Fuel Processing Technology*, 126, 104–111.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.04.020>
- Gassner, M., & Maréchal, F. (2009). Thermo-economic process model for thermochemical production of Synthetic Natural Gas (SNG) from lignocellulosic biomass. *Biomass and Bioenergy*, 33(11), 1587–1604. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2009.08.004>
- Gwenzi, W., Chaukura, N., Mukome, F. N. D., Machado, S., & Nyamasoka, B. (2015). Biochar production and applications in sub-Saharan Africa: Opportunities, constraints, risks and uncertainties. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 150, pp. 250–261). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.11.027>

- Hassen, I., Casabianca, H., & Hosni, K. (2015). Biological activities of the natural antioxidant oleuropein: Exceeding the expectation - A mini-review. In *Journal of Functional Foods* (Vol. 18, pp. 926–940). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2014.09.001>
- Hmid, A., Mondelli, D., Fiore, S., Fanizzi, F. P., Al Chami, Z., & Dumontet, S. (2014). Production and characterization of biochar from three-phase olive mill waste through slow pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, 71, 330–339. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.09.024>
- Itabiyi, J. T., & Okekunle, E. (2015). A Comprehensive Review of Biomass Pyrolysis as a Process of Renewable Energy Generation. In *Journal of Natural Sciences Research* www.iiste.org ISSN (Vol. 5, Issue 5). www.iiste.org
- Janus, A., Pelfrene, A., Heymans, S., Deboffe, C., Douay, F., & Waterlot, C. (2015). Elaboration, characteristics and advantages of biochars for the management of contaminated soils with a specific overview on Miscanthus biochars. *Journal of Environmental Management*, 162, 275–289. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.07.056>
- Jiménez C., D. A. , F. E. (2019). ANÁLISIS DE LA CONSIDERACIÓN COMO SUBPRODUCTO DEL ORUJO GRASO HÚMEDO PROCEDENTE DE LA ELABORACIÓN DE ACEITE DE OLIVA Y DESTINADO A LA EXTRACCIÓN DE ACEITE DE ORUJO DE OLIVA.
- José Antonio Callejo López, T. P. H. T. M. G. (2010). *Potencial energético de los subproductos de la industria olivarera en Andalucía*.
- Kass, D. (1996). *Fertilidad de suelos* (UNED).
- Lashermes, G., Barriuso, E., Le Villio-Poitrenaud, M., & Houot, S. (2012). Composting in small laboratory pilots: Performance and reproducibility. *Waste Management*, 32(2), 271–277. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.011>
- Lédé, J., Broust, F., Ndiaye, F. T., & Ferrer, M. (2007). Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor. *Fuel*, 86(12–13), 1800–1810. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2006.12.024>
- Lewandowski, W. M., Ryms, M., & Kosakowski, W. (2020). Thermal biomass conversion: A review. *Processes*, 8(5), 516. <https://doi.org/10.3390/PR8050516>
- Lv, D., Xu, M., Liu, X., Zhan, Z., Li, Z., & Yao, H. (2010). Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification. *Fuel Processing Technology*, 91(8), 903–909. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.09.014>
- Madejón, E., Galli, E., & Tomati, U. (1998). BIOREMEDIATION OF OLIVE MILL POMACES FOR AGRICULTURAL PURPOSES. In *Fresenius Envir. Buil* (Vol. 7).
- Manna, C., Galletti, P., Cucciolla, V., Moltedo, O., Leone, A., & Zappia, V. (1997). The protective effect of the olive oil polyphenol (3,4- dihydroxyphenyl)ethanol counteracts reactive oxygen metabolite-induced cytotoxicity in Caco-2 cells. *Journal of Nutrition*, 127(2), 286–292. <https://doi.org/10.1093/jn/127.2.286>
- Manuel Angel Cantos-Macías, Omaidá Quesada-González, Alejandro Ross-Mesa, Angel Luis Brito-Soubanell, & Abdel Casanova-Gómez. (2018). Cinética de la pirólisis de residuos madereros ecuatorianos. *Rev Cub Quim Vol.30 No.3 Santiago de Cuba*. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-54212018000300003&lng=es&nrm=iso&tlng=es

- Manuel Parras Rosas. (2012). *PLAN DE REFUERZO DE LA COMPETITIVIDAD DEL CONGLOMERADO AGROINDUSTRIAL OLIVÍCOLA DE URUGUAY*.
- MGAP. (n.d.). <https://www.gub.uy/ministerio-ganaderia-agricultura-pesca/institucional/normativa/resolucion-n-50018-se-actualizan-normas-tecnicas-establecidas-para-regular>.
- Molina-Alcaide, E., Morales-García, E. Y., Martín-García, A. I., Ben Salem, H., Nefzaoui, A., & Sanz-Sampelayo, M. R. (2010). Effects of partial replacement of concentrate with feed blocks on nutrient utilization, microbial N flow, and milk yield and composition in goats. *Journal of Dairy Science*, 93(5), 2076–2087. <https://doi.org/10.3168/jds.2009-2628>
- Molina-Alcaide, E., & Yáñez-Ruiz, D. R. (2008). Potential use of olive by-products in ruminant feeding: A review. In *Animal Feed Science and Technology* (Vol. 147, Issues 1–3, pp. 247–264). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2007.09.021>
- Monetta, P. (2014). *Situación de los residuos olivícolas en la provincia de San Juan. Experiencia piloto de co-compostaje de Alperujo con residuos agroindustriales locales*.
- Monetta, P., Bueno, L., Cornejo, V., González-Aubone, F., & Babelis, G. (2012). Short-term dynamics of soil chemical parameters after application of *alperujo* in high-density drip-irrigated olive groves in Argentina. *International Journal of Environmental Studies*, 69(4), 578–588. <https://doi.org/10.1080/00207233.2012.693290>
- Moreno Casco, J., & Moral Herrero, R. (2008). *Compostaje*. 572.
- Mustin, M. (1987a). *Le compost “gestion de la matière organique.”*
- Mustin, Michel. (1987b). *Le Compost : gestion de la matière organique*.
- Obernberger, I., Biedermann, F., Widmann, W., & Riedl, R. (1997). Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. *Biomass and Bioenergy*, 12(3), 211–224. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(96\)00051-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(96)00051-7)
- Ochando-Pulido, J. M., Hodaifa, G., Victor-Ortega, M. D., Rodríguez-Vives, S., & Martínez-Ferez, A. (2013). Effective treatment of olive mill effluents from two-phase and three-phase extraction processes by batch membranes in series operation upon threshold conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 168–176. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.041>
- Okoroigwe, E., & Saffron, C. (2012). Determination of Bionenergy Potential of Palm Kernel Shell by Physicochemical Characterization. *Nigerian Journal of Technology*, 31, 329–335.
- Oladeji, J. T., Itabiyi, E. A., & Okekunle, P. O. (2015). A Comprehensive Review of Biomass Pyrolysis as a Process of Renewable Energy Generation. *Journal of Natural Sciences Research*, 5(5).
- OPYPA. (2019). *Anuario OPYPA*.
- Paredes, C., Cegarra, J., Roig, A., Sánchez-Monedero, M. A., & Bernal, M. P. (1999). Characterization of olive mill wastewater (alpechin) and its sludge for agricultural purposes. *Bioresource Technology*, 67(2), 111–115. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00106-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00106-0)

- Pariona-Palomino, J., Matos Ormeño, W., & Huillca Huanaco, E. (2020). Biochar como tecnología de emisión negativa frente al cambio climático. *South Sustainability*, e014. <https://doi.org/10.21142/SS-0102-2020-014>
- Pedro Curto; Gabriel Pena; Carlos Mantero; Guillermo Siri; Nestor Tancredi; Alejandro Amaya, Alvaro Durante; Agustín Ibañez; Federico Ernst, & Lidio Braga; Mario Flores. (2017). *Cuantificación y evaluación del potencial energético de residuos agrarios y agroindustriales no tradicionales*. https://www.fing.edu.uy/sites/default/files/2012/6384/FSE_1_2014_1_102079.pdf
- Perona, J. S., Cabello-Moruno, R., & Ruiz-Gutierrez, V. (2006). The role of virgin olive oil components in the modulation of endothelial function. In *Journal of Nutritional Biochemistry* (Vol. 17, Issue 7, pp. 429–445). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.jnutbio.2005.11.007>
- Proyecto Biovalor. (2018a). *Ficha tecnica de residuo por sector: Produccion de aves*.
- Proyecto Biovalor. (2018b). *Ficha tecnica de residuos por sector: Bodegas*.
- Rajhi, H., Mnif, I., Abichou, M., & Rhouma, A. (2018). Assessment and valorization of treated and non-treated olive mill wastewater (OMW) in the dry region. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 7(3), 199–210. <https://doi.org/10.1007/s40093-018-0206-x>
- Rodis, P. S., Karathanos, V. T., & Mantzavinou, A. (2002). Partitioning of olive oil antioxidants between oil and water phases. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(3), 596–601. <https://doi.org/10.1021/jf010864j>
- Rodríguez, G., Lama, A., Trujillo, M., Espartero, J. L., & Fernández-Bolaños, J. (2009). Isolation of a powerful antioxidant from *Olea europaea* fruit-mill waste: 3,4-Dihydroxyphenylglycol. *LWT - Food Science and Technology*, 42(2), 483–490. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2008.08.015>
- Rodríguez-Gutiérrez, G., Duthie, G. G., Wood, S., Morrice, P., Nicol, F., Reid, M., Cantlay, L. L., Kelder, T., Horgan, G. W., Fernández-Bolaños Guzmán, J., & de Roos, B. (2012). Alperujo extract, hydroxytyrosol, and 3,4-dihydroxyphenylglycol are bioavailable and have antioxidant properties in vitamin E-deficient rats—a proteomics and network analysis approach. *Molecular Nutrition & Food Research*, 56(7), 1131–1147. <https://doi.org/10.1002/mnfr.201100808>
- Roig, A., Cayuela, M. L., & Sa, M. A. (2006). *An overview on olive mill wastes and their valorisation methods*. 26, 960–969. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.024>
- Roig, A., Cayuela, M. L., & Sánchez-Monedero, M. A. (2006). An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Management*, 26(9), 960–969. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.024>
- Rubio-Senent, F., Martos, S., Lama-Muñoz, A., Fernández-Bolaños, J. G., Rodríguez-Gutiérrez, G., & Fernández-Bolaños, J. (2015). Isolation and identification of minor secoiridoids and phenolic components from thermally treated olive oil by-products. *Food Chemistry*, 187, 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.04.022>

- Rubio-Senent, F., Rodríguez-Gutiérrez, G., Lama-Muñoz, A., & Fernández-Bolaños, J. (2013). Phenolic extract obtained from steam-treated olive oil waste: Characterization and antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*, 54(1), 114–124. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.04.011>
- Sampedro, I., Aranda, E., Rodríguez-Gutiérrez, G., Lama-Muñoz, A., Ocampo, J. A., Fernández-Bolaños, J., & García-Romera, I. (2011). Effect of a new thermal treatment in combination with saprobic fungal incubation on the phytotoxicity level of alperujo. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(7), 3239–3245. <https://doi.org/10.1021/jf2003305>
- Şensöz, S., Demiral, I., & Gerçel, H. F. (2006). Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis. *Bioresource Technology*, 97(3), 429–436. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.007>
- Sierra, J., Martí, E., Garau, M. A., & Cruaños, R. (2007). Effects of the agronomic use of olive oil mill wastewater: Field experiment. *Science of the Total Environment*, 378(1–2), 90–94. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.01.009>
- Sierra Llopart, J. ; M. V. E. ; M. B. G. ; C. T. R. y G. (2000). *APROVECHAMIENTO DEL ALPECHÍN A TRAVÉS DEL SUELO. ESTIMACIÓN DEL POSIBLE IMPACTO SOBRE LAS AGUAS DE INFILTRACIÓN*. <http://edafologia.ugr.es/revista/tomo7bis/art91t.htm#anchor359717>
- Sohi, S. P., Krull, E., Lopez-Capel, E., & Bol, R. (2010). A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil. *Advances in Agronomy*, 105(1), 47–82. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(10\)05002-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(10)05002-9)
- Sun, Y., Gao, B., Yao, Y., Fang, J., Zhang, M., Zhou, Y., Chen, H., & Yang, L. (2014). Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. *Chemical Engineering Journal*, 240, 574–578. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.081>
- Tortosa, G., Alburquerque, J. A., Ait-Baddi, G., & Cegarra, J. (2012). The production of commercial organic amendments and fertilisers by composting of two-phase olive mill waste (“alperujo”). *Journal of Cleaner Production*, 26, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.12.008>
- Tripathi, M., Sahu, J. N., & Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 55, pp. 467–481). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>
- Yáñez-Ruiz, D. R., & Molina-Alcaide, E. (2007). A comparative study of the effect of two-stage olive cake added to alfalfa on digestion and nitrogen losses in sheep and goats. *Animal*, 1(2), 227–232. <https://doi.org/10.1017/S1751731107340032>
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12–13), 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>
- Zanzi, R., Sjöström, K., & Björnbom, E. (2002). Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. *Biomass and Bioenergy*, 23(5), 357–366. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00061-2](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00061-2)

- Zbakh, H., & El Abbassi, A. (2012). Potential use of olive mill wastewater in the preparation of functional beverages: A review. *Journal of Functional Foods*, 4(1), 53–65.
<https://doi.org/10.1016/J.JFF.2012.01.002>
- Zhang, H., Chen, C., Gray, E. M., Boyd, S. E., Yang, H., & Zhang, D. (2016). Roles of biochar in improving phosphorus availability in soils: A phosphate adsorbent and a source of available phosphorus. *Geoderma*, 276, 1–6.
<https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2016.04.020>
- Zucconi F., M. A. , F. M. (1985). Phytotoxins during the stabilization of organic matter. *Elsevier, London.*, pp. 73-80.