

DETERMINACIÓN DE LOS COMPUESTOS ODORANTES EN LA FASE DE SECADO TERMOMECAÁNICA DE LOS DESECHOS DE LA EXTRACCIÓN DE ACEITE DE OLIVA.

DETERMINATION OF ODORANT COMPOUNDS IN THE THERMAL-MECHANICAL A DRYING PHASE OF WASTES FROM OLIVE OIL EXTRACTION

Autores

Diógenes Hernández^{1,2,3}; Héctor Quinteros-Lama², Claudio Tenreiro² y David Gabriel³.

¹ Instituto de Química de los Recursos Naturales, Universidad de Talca, Box 747, Talca, Chile

² Facultad de Ingeniería, Universidad de Talca. Merced 437, 3341717, Curicó, Chile

³ GENOCOV Grupo de investigación. Departamento de Ingeniería Química, Biológica y Ambiental, Universidad autónoma de Barcelona, 08193, Bellaterra, España.

Palabras clave:/Keywords:

Desechos agroindustriales; alperujo y orujo; secador rotatorio; compuestos orgánicos volátiles; secado biomasa.

Agroindustrial waste; alperujo and orujo; rotary dryer emissions; volatile organic compounds; biomass drying

Resumen/Abstract

En la producción industria del aceite de oliva, tanto los desechos sólidos como los producidos por la incineración de éstos, son un grave problema ambiental. Esto último ya que sólo un 20 % p/p del fruto se convierte en aceite y el remanente es constituido por desechos, principalmente orujo y alperujo. Un aspecto clave para transformar estos desechos en una fuente importante de energía es conocer la época año más adecuada para el secado de los desechos, con el objetivo de minimizar el impacto ambiental de los componentes volátiles contenidos en los residuos.

Este aspecto genero la motivación de este estudio durante un período de seis meses cuando las emisiones producidas del alperujo y orujo son enviadas a un trommel de secado rotatorio piloto a 450 °C, con una humedad entre 70-80% p/p a 10-15% p/p, mientras el alperujo y orujo permanecían almacenado en contenedores en condiciones ambientales no controladas.

Los resultados indican que a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento de los desechos en ambientes no controlados, la emisión de compuestos odorantes aumenta, producto de los cambios biológicos y químicos causados por el tiempo y la exposición del clima. Los principales COVs odorantes se cuantificaron a la salida del trommel de secado mensualmente por seis meses, determinando que el secado de este tipo de residuos puede llevarse a cabo

adecuadamente hasta el tercer mes de exposición, dado que posterior a eso la cantidad de COVs producido supera ampliamente los umbrales de concentración de sensibilidad olfativa de estos compuestos.

In the industrial production of olive oil, both solid wastes and those produced from their incineration are a serious environmental problem since only 20% w/w of the fruit becomes oil and the rest is waste, mainly orujo and alperujo. A key aspect to transforming these wastes into an important source of energy such as pellets is to recognize the most appropriate time of the year for waste drying, with the objective of minimizing the environmental impact of the volatile compounds contained in the waste. In this work, the emissions produced during thermal-mechanical drying were studied throughout a period of six months of waste storage in which alperujo and orujo were stored in open containers under uncontrolled environmental conditions. The studied emissions were produced when both wastes were dried in a pilot rotary drying trommel at 450 °C to reduce their initial humidity of around 70–80% w/w to 10–15% w/w. Results indicated that when the storage time of the wastes in the uncontrolled environments increased, the emission of odorant compounds during drying also increased as a consequence of the biological and chemical processes occurring in the containers. The main odorant VOCs were quantified monthly for six months at the outlet of the drying trommel. It was determined that the drying of this type of waste could be carried out properly until the third month of storage. Afterwards, the concentration of most VOCs produced widely exceeded the odor thresholds of selected compounds.

1. Introducción

En el período 2016-2017, la producción de aceite de oliva alcanzó un monto mundial de 2,9 millones de toneladas. El aumento sostenido de la producción ha llevado a un aumento de residuos, ya que en su proceso de extracción se obtiene un 20 % p/p de aceite de oliva y alrededor del 80 % p/p son residuos (Hernández et al. 2014). Los desechos sólidos de la oliva corresponden a alperujo y orujo, donde la diferencia entre ellos está dada por su proceso. Estudios realizados por Christoforou (2016), describen que los desechos sólidos de la oliva son una importante fuente de energía si se utilizaran, dado que su poder calorífico está entre los 15.6 MJ kg⁻¹ a 19.8 MJ kg⁻¹ en base seca. Sin embargo, uno de sus inconvenientes es el alto contenido de humedad que poseen 60% - 70 % respectivamente (Rincón et al. 2014; Hernández et al. 2014). Lo anterior implica que estos residuos debiesen ser secados de manera previa a su uso para llegar a alrededor de un 8 % de humedad en base seca. Los sistemas más utilizados para este fin son los secadores rotarios (Gómez de la Cruz et al. 2017). Estos sistemas de secado producen evaporación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) cuando aumenta la temperatura en la cámara, además producen compuestos condensables y emisiones de partículas, como consecuencia de la volatilización, la producción de vapor y la destrucción térmica (Arjona et al. 1999; Fagnäs, et al. 2010). De lo anteriormente descrito, hay que tener en cuenta que las emisiones producidas dependerán de la composición de los residuos en el tiempo, ya

que por acción de las variables ambientales (temperatura, precipitaciones y humedad), su composición química y biológica se ve afectada, generando como consecuencia la liberación de COVs, especialmente aldehídos y ácidos carboxílicos al ambiente (Hernández et al., 2018)

El objetivo de esta investigación es caracterizar y cuantificar los COVs odorantes producidos cuando el alperujo y orujo es secado utilizando un secador rotatorio piloto (trommel). Ambos residuos estaban almacenados a la intemperie y bajo condiciones ambientales no controladas, simulando de forma real lo ocurrido en la industria, donde la humedad de entrada al trommel de cada residuo fluctuaba entre un 80% - 50%, para lograr una humedad de salida de un 10%.

2. Materiales y métodos

2.1. Identificación de las muestras: En junio del 2018, mes de producción del aceite de oliva, se extrajeron tres muestras de 200 kg de alperujo y tres de orujo, ambas muestras procedentes de don empresas de la Región del Maule, Chile. Cada muestra se identificó, se trasladaron y almacenaron en condiciones ambientales no controladas, abiertos a la intemperie en el Campus Curicó, Universidad de Talca, Curicó, Chile (Latitud -35.0059 y Longitud - 71.22.52).

Cada mes y por un período de seis meses se extrajeron de cada contenedor muestras para ser secadas por triplicado en un trommel rotatorio y ser analizadas para evaluar las propiedades fisicoquímicas. También mes a mes se evaluaron las condiciones climáticas de humedad relativa, precipitaciones, temperatura máxima y mínima y velocidad del viento.

Las condiciones de trabajo del trommel de secado se seleccionaron en base a las que se usan normalmente en la industria de producción de aceite de oliva. Para lo cual se seleccionó una temperatura de trabajo de (420 ± 10) °C con una velocidad de 5.0 RPM y una inclinación de 15°, por un tiempo total aproximado de 15 minutos, logrando una humedad final de salida del alperujo y orujo entre el 10 % -15 % en base seca.

2.2. Toma de muestras de COVs y condiciones de desorbedor térmico acoplado a un cromatógrafo de gases con detector de masa (DT-CG-MS): A una distancia de 50 cm del tubo de salida de los gases de escape del trommel de secado, se extrajeron tres muestras para cada ensayo en diferentes tiempos (5 min, 10 min y 15 min), los cuales promediaban una temperatura aproximada de salida de 150 °C. Para la extracción de las muestras de gases se utilizó una bomba de succión (Markes Easy VOC modelo LP-1200), extrayéndose una cantidad de 100 mL, a través de un tubo absorbente (Markes C2-BAXX-5315 odor/sulfur. C6/7-C30, thiols and mercaptans).

Una vez absorbido los gases, se realizó la desorción de los tubos, utilizándose un desorbedor térmico (Markes modelo Unity-xr), acoplado a un CG/MS (Thermo Fisher Scientific, modelo Trace 1300/ISQELTL). La identificación cualitativa de COVs se llevó a cabo utilizando el paquete de Software Chromeleon 7.2 que son compatibles con la librería NIST, usando tiempos de retención observados en los

cromatogramas. Los COVs fueron cuantificados utilizando estándares marca Restek, Merck, Sigma-Aldrich y Lancaster Synthesis.

3. Resultados y discusión

Los resultados de las características fisicoquímicas de los residuos de alperujo y orujo medidos en la Tabla 1 como variable de entrada, se mantuvieron en el tiempo posterior al secado en el trommel (ver tabla 2), con la excepción de la humedad, dado que esta última era lo que se esperaba reducir.

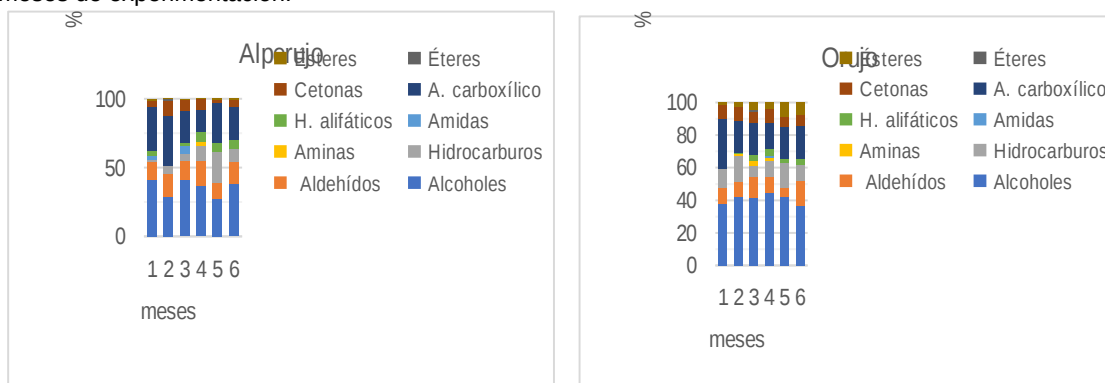
Tabla 1: Resultados promedio de análisis fisicoquímicos para muestras de alperujo y orujo, como condiciones de entrada y salida al trommel de secado en los 6 meses de experimentación.

Análisis	Unidad	alperujo		orujo	
		entrada	salida	entrada	salida
Humedad	%	58,3	12,0	67,2	11,5
Poder calorífico	MJ kg ⁻¹	21,9	22,4	20,1	22,5
Cenizas	%	1,8	1,7	2,5	2,2

Por otra parte, los resultados concernientes a la cantidad de COVs encontrados en el alperujo y orujo durante los seis meses corresponden a más de 600 compuestos detectados por el DT-CG-MS. Sin embargo, una gran lista de ellos sólo apareció en un número reducido de veces o en abundancias reducidas, muy por debajo del umbral de olor. También la fiabilidad de algunos compuestos identificados estaba por debajo del 98% de coincidencia con la biblioteca NIST.

La Figura 1, muestra los porcentajes de las familias de COVs detectados a través del tiempo y durante los seis meses que se desarrolló el estudio. Aquí se puede ver que los compuestos identificados, están más agrupados en ciertas familias pero que no se observa una tendencia hacia qué tipo de familia aumenta o disminuye más en el tiempo. En el caso de los alcoholes, ácidos carboxílicos y aldehídos fueron los que presentaron el mayor porcentaje de compuestos, obteniéndose como promedio para el alperujo de un 36 %, 27 % y 15 % y para el orujo 41 %, 21 % y 10 %, mientras que el resto tuvo una distribución menor en porcentaje. Es importante observar que existen familias que, si aumentaron porcentualmente en el tiempo, siendo el caso de los hidrocarburos aromáticos en el alperujo, mientras que en el orujo aumentaron los aldehídos, hidrocarburos aromáticos, aminas y alcoholes.

Figura 1: Distribución de porcentaje de COVs, por familia en alperujo y orujo en el período de los seis meses de experimentación.



Ahora bien, si analizamos en detalle las moléculas de COVs detectados en la como familias en la Figura 1 y buscamos la razón por la cual el proceso de secado del alperujo y orujo genera olores desagradables, podemos encontrar que existen estudios al respecto y que se pueden asociar directamente a nuestros resultados. Primero, Hernández et al. (2014) y Rodríguez et al. (2007) muestran que en los desechos sólidos de la oliva existen aún presente una cantidad de aceites importantes (4.0 % y 5.7 %). Segundo, dichos aceites se relacionan directamente con la investigación realizada por Morales et al. (2005), el cual estudió los COVs en aceites de oliva agrios, demostrando que existen liberación de hexanal, octano, ácido acético, entre otros compuestos odorantes. Además, los relaciona como responsables de los olores desagradables cuando superan los valores de umbral de olor; hexanal, 0.08 mg kg⁻¹, manzana verde, pasto verde; octano, 0.94 mg kg⁻¹, dulzor; ácido acético, 0.50 mg kg⁻¹, vinagre, etc. Otro estudio, es el que realizó Hernández et al. (2018), donde demuestra que los desechos de alperujo y orujo generan COVs especialmente familias de aldehídos.

La Tabla 2 muestra la cuantificación de los COVs que presentaron cambios a través del tiempo y que se pudieron cuantificar por la existencia de estándares en el mercado. Los valores de concentraciones informados para estos compuestos no sólo superan considerablemente los resultados reportados por otros autores en cuanto al umbral de olor (Buttery et al. 1988; Fazzalari 1978; Nagata 2003; Montgomery 1995), sino que también se reportan como aquellas que presentan olores desagradables cuando son emitidas al ambiente (Morales et al. 2005). Ahora bien, si los resultados se analizan en detalle y se comparan con los valores de umbral de olor, podemos decir que, para el alperujo y orujo, el benzaldehído en promedio reporta un 25.71 % y un 14.28 % de concentración adicional que los 3.5 ppm_v reportados por Buttery et al. (1988). En promedio, el ácido acético en el alperujo registra un 260.00 % y en el orujo un 290.00 %, más que los 1.0 ppm_v, reportados por Fazzalari (1978). Hexanal, nonanal, octanal, fenol, hexano y tolueno superan en un 221.43 %, 252.94 %, 6,900.00 %, 9,900.00 %, 40.00 %, 142.42 % en alperujo y en un 542.86 %, 164.71 %, 10,900.00 %, 15,900.00 %, 13.33 %, 293.94 %, para el orujo, para las concentraciones de 0.28, 0.34, 0.01, 0.005, 1.5 y 0.33 reportadas por Nagata (2003) en ppm_v. Por otra parte, también se registran valores en promedio más bajos que las concentraciones reportadas, es el caso del 2-furanmetanol, que registra en el alperujo un -52.50 % y un -46.25 % de concentración más baja que la reportada por John and Montgomery (1995) de 8.0 ppm_v.

Tabla 2: COVs cuantificados en ppm_v, para alperujo y orujo.

Alperujo	Familia	Nombre	Jul	Agos	Sep	Oct	Nov	Dic	
			1	2	3	4	5	6	promedio
Alcoholes	2-Furanmetanol		3,1±0,1	3,9±0,2	4,2±0,2	4,2±0,1	4,9±0,0	5,7±0,2	4,3±0,9
		Fenol	0,1±0,1	0,1±0,1	0,8±0,2	0,7±0,1	1,2±0,1	1,8±0,2	0,8±0,7
			1						
Aldehídos	Benzaldehído		3,1±0,2	3,2±0,1	3,8±0,1	4,3±0,1	4,9±0,0	4,9±0,1	4,0±0,8
		Furfural	3,9±0,1	4,3±0,1	5,8±0,1	5,5±0,2	6,9±0,1	8,6±0,0	5,8±1,7
		Hexanal	1,7±0,0	1,1±0,1	1,3±0,1	2,1±0,2	2,2±0,1	2,3±0,0	1,8±0,5

	Nonanal	0,2±0,0	0,5±0,0	0,9±0,1	0,9±0,1	1,1±0,0	1,5±0,0	0,9±0,5
	Octanal	0,2±0,1	0,2±0,0	0,8±0,1	1,2±0,2	1,8±0,2	2,1±0,1	1,1±0,8
H. aromáticos	Tolueno	0,8±0,1	0,8±0,2	1,2±0,2	1,3±0,1	1,7±0,2	2,1±0,1	1,3±0,5
Ac. carboxílicos	Ácido acético	2,4±0,1	3,2±0,1	3,8±0,1	4,1±0,0	4,5±0,1	5,2±0,1	3,9±1,0
H. alifáticos	Hexano	2,1±0,1	2,0±0,1	2,1±0,2	1,9±0,1	1,2±0,0	1,0±0,2	1,7±0,5
	Nonano	2,4±0,1	3,1±0,1	3,4±0,1	3,8±0,0	4,2±0,1	4,1±0,1	3,5±0,7
	Octano	1,2±0,1	2,1±0,1	2,2±0,3	1,9±0,1	0,5±0,2	0,2±0,0	1,4±0,9

Orujo	Familia	Nombre	Jul	Agos	Sep	Oct	Nov	Dic	Promedio
			1	2	3	4	5	6	
	Alcoholes	2-Furanmetanol	3,1±0,1	3,9±0,2	4,2±0,2	4,2±0,1	4,9±0,0	5,7±0,2	4,3±0,9
		Fenol	0,1±0,1	0,1±0,1	0,8±0,2	0,7±0,1	1,2±0,1	1,8±0,2	0,8±0,7
	Aldehídos	Benzaldehído	3,1±0,2	3,2±0,1	3,8±0,1	4,3±0,1	4,9±0,0	4,9±0,1	4,0±0,8
		Furfural	3,9±0,1	4,3±0,1	5,8±0,1	5,5±0,2	6,9±0,1	8,6±0,0	5,8±1,7
		Hexanal	1,7±0,0	1,1±0,1	1,3±0,1	2,1±0,2	2,2±0,1	2,3±0,0	1,8±0,5
		Nonanal	0,2±0,0	0,5±0,0	0,9±0,1	0,9±0,1	1,1±0,0	1,5±0,0	0,9±0,5
		Octanal	0,2±0,1	0,2±0,0	0,8±0,1	1,2±0,2	1,8±0,2	2,1±0,1	1,1±0,8
	H. aromáticos	Tolueno	0,8±0,1	0,8±0,2	1,2±0,2	1,3±0,1	1,7±0,2	2,1±0,1	1,3±0,5
	Ac. carboxílicos	Ácido acético	2,4±0,1	3,2±0,1	3,8±0,1	4,1±0,0	4,5±0,1	5,2±0,1	3,9±1,0
	H. alifáticos	Hexano	2,1±0,1	2,0±0,1	2,1±0,2	1,9±0,1	1,2±0,0	1,0±0,2	1,7±0,5
		Nonano	2,4±0,1	3,1±0,1	3,4±0,1	3,8±0,0	4,2±0,1	4,1±0,1	3,5±0,7
		Octano	1,2±0,1	2,1±0,1	2,2±0,3	1,9±0,1	0,5±0,2	0,2±0,0	1,4±0,9

Esta tendencia al aumento o disminución puede estar asociada directamente a los cambios fisicoquímicos y biológicos ocurrido en las muestras en el tiempo dada su composición orgánica y condiciones ambientales como temperatura y humedad, registradas anteriormente en un trabajo de Hernández et al. (2018), describe que el alperujo y orujo cuando es almacenado en condiciones ambientales no controladas en el tiempo, genera COVs, que inclusive aumentan su concentración en el tiempo producto de las transformaciones químicas y biológicas que ocurre en estos residuos.

4. Conclusiones

Este trabajo estuvo dedicado a mostrar las emisiones de los COVs para muestras de orujo y alperujo cuando son almacenadas en el tiempo y secadas en un trommel de secado. Los resultados nos revelan que a través del tiempo se generan diferentes concentraciones de compuestos odorantes, los cuales son emitidos directamente al ambiente a través de una chimenea. Estos compuestos corresponden principalmente a alcoholes, aldehídos, hidrocarburos aromáticos, ácidos carboxílicos e hidrocarburos, los que se encontraron en concentraciones más altas que el umbral de olor, reportados por la literatura. En función de estos resultados es posible analizar además que a partir del tercer mes en adelante se intensifica las concentraciones de los COVs catalogados como odorante. Llevándonos a la conclusión que cuando estos

residuos de alperujo y orujo se almacenan en el tiempo y son sometidos a los diferentes cambios ambientales, existen tiempos prioritarios para ser secados sin generar mayores consecuencias de compuestos odorantes tanto en la fase de secado como en la fase de almacenamiento, implicando que mientras más cortos son los plazos menos consecuencias ambientales se generan.

5. Referencias

Arjona, R., García, A., Ollero, P. 1999. Drying of alpeorujo, a waste product of the olive oil mill industry. *J. Food Energy*. 41, 229–234.

Buttery, B.G., Turnbaugh, J.G., Ling, L.C. 1988. Contribution of volatiles to rice aroma. *J. Agric. Food Chem.* 36, 1006–1009.

Christoforou, E., Kyllili, A., Fokaides, P. 2016. Technical and economical evaluation of olive mills solid waste pellets. *Renew. Energy*. 96, 33–41.

Fagernäs, L., Brammer, J., Wilén, C., Lauer, M., Verhoeff, F. 2010. Drying of biomass for second generation synfuel production. *Biomass Bioenergy*. 34, 1267–1277.

Fazzalari, F.A. 1978. Compilation of odor and taste threshold values data. Philadelphia: The Society.

Gómez de la Cruza, F., Casanova-Peláez, P., Palomar-Carnicero, J., Cruz-Peragóna, F. 2017. Characterization and analysis of the drying real process in an industrial olive-oil mill waste rotary dryer: A case of study in Andalusia. *Appl. Therm. Eng.* 116, 1–10.

Hernández, D., Astudillo, L., Gutiérrez, M., Tenreiro, C., Retamal, C., Rojas, C. 2014. Biodiesel production from an industrial residue: Alperujo. *Ind. Crops Prod.* 52, 495–498.

Hernández, D., Astudillo, C.A., Fernández-Palacios, E., Cataldo, F., Tenreiro, C., Gabriel, D. 2018. Evolution of physical-chemical parameters, microbial diversity and VOC emissions of olive oil mill waste exposed to ambient conditions in open reservoirs. *Waste Manag.* 79, 501–509.

John, H., Montgomery, B. 1995. Groundwater Chemicals Desk Reference, 3rd ed.; Taylor & Francis: Abingdon, UK.

Morales, M.T., Luna, G., Aparicio, R. 2005. Comparative study of virgin olive oil sensory defects. *Food Chem.* 91, 293–301.

Nagata, Y. 2003. Odor Measurement Review, Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method; Ministry of Environmental Government of Japan: Tokyo, Japan. 122–123.

Rincón, B., Bujalance, L., Feroso, F.G., Martín, A., Borja, R. 2014. Effect of Ultrasonic Pretreatment on Biomethane Potential of Two-Phase Olive Mill Solid Waste: Kinetic Approach and Process Performance. Sci. World J.2014. 648624.

Rodríguez, G., Rodríguez, R., Jimenez, A., Guillén, R., Fernández-Bolaños, J. 2007. Effect of steam treatment of alperujo on the composition, enzymatic saccharification, and in vitro digestibility of alperujo. J. Agric. Food Chem. 55, 136–142.