

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL
SANTIAGO – CHILE



UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA

ESTUDIO COMPARATIVO DE PRETRATAMIENTOS PARA DIGESTIÓN ANAEROBIA SOBRE EL RESIDUO AGRÍCOLA ALPERUJO

ANDREA EDITH BARRERA CELIS

MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

PROFESOR GUÍA: DRA. ANDREA CARVAJAL GUEVARA
PROFESORA CO-REFERENTE: DRA. CAROLYN PALMA TOLOZA

2016

“Material de referencia, su uso no involucra responsabilidad del autor o de la Institución”

Agradecimientos

La realización de este trabajo fue gracias al Proyecto FONDECYT N°11130138, a la Universidad Técnica Federico Santa María campus Santiago, al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, a sus profesores y apoyo académico. Se agradece de manera especial a las empresas Agroindustrial Valle Arriba S.A y Sociedad Agrícola y Ganadera Rio Negro Ltda. por facilitar los residuos olivícolas utilizados en esta investigación.

A la profesora Andrea Carvajal, por su paciencia, compromiso y apoyo en momentos difíciles para mí en este proceso.

A la profesora Carolyn Palma, por su apoyo en la última etapa de este proceso como memorista.

A mi mamá, por ser mi pilar más importante, por su constante apoyo, por confiar en mí y por enseñarme a ser perseverante. A mi papá, porque fue el más entretenido y mejor guía, en cada paso que doy estás presente, todos los días y para siempre.

A mi abuelita Julia, por apoyarme siempre.

A mis amigos, gracias por aguantarme, reírse conmigo y de mí. Gracias porque sé que puedo contar con ustedes y porque llenaron con risas mi estadía en la universidad.

Índice

1.	Antecedentes.....	9
2.	Introducción.....	11
2.1	Industria olivícola.....	11
2.1.1.	Aceite de oliva en Chile.....	11
2.1.2.	Producción y consumo nacional de aceite de oliva	12
1.1.1.	Distribución geográfica de la industria.....	12
1.1.2.	Proceso productivo	14
2.1.6.	Residuos olivícolas	18
2.2	Digestión anaerobia.....	21
2.3	Pretratamientos.....	24
3.	Objetivos.....	33
4.1	Descripción del procedimiento experimental.....	34
4.2	Materiales	36
4.2.1	Inóculo	36
4.2.2	Sustrato	36
4.2.3	Reactivos.....	36
4.2.4	Equipos	36
4.3	Métodos analíticos.....	37
4.4	Caracterización de muestras.....	39
4.4.1	Inóculo	39
4.4.2	Sustratos.....	39
4.4.3	Digestato	40
4.5	Descripción de pretratamientos	40
4.5.1	Pretratamientos	40
4.5.2	Digestión anaerobia	41
4.6	Análisis de datos	43

5. Resultados y discusiones	44
5.1 Caracterización residuos olivícolas	44
5.2 Efectos cualitativos de pretratamientos	46
5.3 Caracterización post-pretratamientos	51
5.3.1 Sólidos totales	51
5.3.2 Sólidos volátiles	52
5.3.3 DQO solubles	52
5.3.4 Carbohidratos solubles	54
5.3.5 Proteínas	55
5.4 Digestión anaerobia	56
5.4.1 Sin pretratamiento	57
5.4.2 Pretratamiento ultrasónico	58
5.4.3 Pretratamientos térmicos	59
5.4.4 Pretratamientos químicos	62
5.4.5 Pretratamientos combinados	64
5.5 Caracterización post-digestión anaerobia	68
5.5.1 Nitrógeno amoniacal	68
5.5.2 DQO	69
5.5.3 AGV	70
6. Evaluación energética	71
7. Conclusiones	74
8. Referencias	76

Anexos

A1 Caracterización Inóculo	83
A2 Resultados de Prueba t, comparación de productividades de metano.	83
A3 Determinación coeficiente global de transferencia de calor	84

Índice de figuras

Figura 1: Distribución porcentual de la superficie de olivos plantada en Chile.....	12
Figura 2: Canchas de secado de alperujo, Agroindustrial Valle arriba. S.A.	14
Figura 3: P&ID proceso de producción de aceite de oliva utilizando sistema extracción de dos fases.	15
Figura 4: Centrifuga horizontal o decánter de dos fases (a) y tres fases (b).	17
Figura 5: Etapas de la digestión anaerobia.	22
Figura 6: Pretratamientos realizados.	34
Figura 7: Metodología utilizada.	35
Figura 8: Equipos utilizados para realización pretratamientos, (a) Autoclave (b) Equipo Ultrasónico.	37
Figura 9: Botella ensayo digestión anaerobia.	42
Figura 10: Sólidos totales después de pretratamiento, (a) Alperujo Sur, (b) Alperujo Norte.	51
Figura 11: Sólidos volátiles después de pretratamiento, (a) Alperujo Sur, (b) Alperujo Norte.	52
Figura 12: DQO soluble después de pretratamiento, (a) Alperujo Sur, (b) Alperujo Norte.	52
Figura 13: Carbohidratos solubles después de pretratamiento, (a) Alperujo Sur, (b) Alperujo Norte.	54
Figura 14: Proteínas [mg/L] (a) Alperujo Sur, (b) Alperujo Norte.	55
Figura 15: Productividad de metano acumulado obtenido durante el ensayo BMP con residuos olivícolas sin pretratar.	57
Figura 16: Productividad de metano acumulado obtenido durante el ensayo BMP con residuo olivícola sin pretratar y residuo pretratado con ultrasonido: (a) alperujo sur, (b) alperujo norte.	58
Figura 17: Productividad de metano acumulado obtenido durante el ensayo BMP con residuo olivícola sin pretratar y residuo pretratado térmicamente: (a) alperujo sur, (b) alperujo norte.	60
Figura 18: Productividad de metano acumulado obtenido durante el ensayo BMP con residuo olivícola sin pretratar y residuo pretratado con NaOH y CaCO ₃ . (a) alperujo sur, (b) alperujo norte.	62
Figura 19: Productividad de metano acumulado obtenido durante el ensayo BMP con residuo olivícola sin pretratar y residuo pretratado con NaOH/CaCO ₃ y posterior pretratamiento térmico. (a) alperujo sur, (b) alperujo norte.	65

Figura 20: Nitrógeno amoniacal (a) Alperujo sur, (b) Alperujo norte.	69
Figura 21: DQO digestato, (a) Alperujo Sur (b) Alperujo norte.	69

Índice de tablas

Tabla 1: Composición de alperujo.	19
Tabla 2: Pretratamientos estudiados sobre residuos olivícolas	31
Tabla 3: Caracterización de los residuos utilizados.	44
Tabla 4: Aspecto de los alperujos utilizados en el estudio antes y después de cada pretratamiento.	49
Tabla 5: Resultados obtenidos al finalizar digestión anaerobia, Alperujo Sur.	67
Tabla 6: Resultados obtenidos al finalizar digestión anaerobia, Alperujo Norte.	67

Resumen

La Agenda de Energía para Chile del año 2014, define como objetivo impulsar el desarrollo y cambios que se requieran para potenciar las energías renovables, con el fin de cumplir la meta que a fines del año 2025 exista un 20% de aporte de energía renovable no convencional (ERNC) a la matriz energética nacional. Por lo tanto, resulta importante evaluar la alternativa de producir energía para autoabastecimiento en diferentes sectores productivos, especialmente en industrias donde parte de sus residuos no se valorizan, por ejemplo la industria olivícola.

En la actualidad existen diversas alternativas de implementación de ERNC, como el aprovechamiento de energía solar, eólica y el aprovechamiento de residuos mediante la producción de biogás. En el caso del biogás se utiliza el proceso de digestión anaerobia, donde por vía biológica, la materia en ausencia de oxígeno se descompone de forma controlada.

Se ha observado que al realizar tratamientos previos a la digestión anaerobia sobre distintos residuos lignocelulósicos (como el alperujo - residuo de la industria olivícola), es posible mejorar la etapa de hidrólisis, etapa controlante para la obtención de metano con este tipo de residuos.

El objetivo del siguiente estudio fue evaluar y comparar distintos tipos de pretratamientos para mejorar el proceso de digestión anaerobia de residuos olivícolas. Se utilizaron residuos de diferente origen: de la VI y IV región de Chile, denominados residuos Sur y Norte.

Los pretratamientos estudiados fueron: ultrasonido, térmico, químico y térmico-químico. Para evaluar la producción de metano se realizaron ensayos de biodegradabilidad anaeróbica durante 30 días, para posteriormente comparar las productividades de metano correspondiente a los diferentes pretratamientos para cada alperujo. Los resultados fueron analizados mediante una prueba *t*, lo que permitió determinar diferencias significativas.

Como resultado general es posible indicar que los distintos pretratamientos tuvieron diferentes respuestas sobre el proceso estudiado, aumentando el contenido de materia orgánica soluble en distintas magnitudes (carbohidratos y proteínas), influyendo en la productividad de metano (NmL_{CH_4}/g_{SV}). De forma más específica, es posible indicar que para el residuo del Sur todos los pretratamientos provocaron un aumento en la productividad de metano. En cambio para el residuo del Norte, sólo dos pretratamientos provocaron un aumento (ambos pretratamientos térmico-químico). Las distintas respuestas observadas se podrían deber a variaciones en el contenido de agua (por el origen del residuo o grado de maduración), así como el contenido de compuestos propios del olivo (polifenoles).

Como resultado principal es posible indicar que el pretratamiento químico al residuo de la zona sur (NaOH a 30°C durante 24 horas), produjo una mejora en la digestión anaerobia, aumentando la productividad de metano en un 35% respecto al alperujo sin pretratar. En cambio, para el alperujo de la zona norte, el aumento obtenido no correspondió a una mejora significativa.

En conclusión, es factible mejorar el proceso de digestión anaerobia mediante la aplicación de pretratamientos, pero en función del residuo a tratar.

Como recomendación para estudios futuros, se propone caracterizar ambos residuos utilizando parámetros adicionales, como contenido de lignina y polifenoles; debido a que podrían ser los responsables de las limitaciones observadas. Además, se recomienda evaluar el efecto del contenido de agua (dilución) del alperujo de la zona norte, lo que podría explicar la causa de que los pretratamientos realizados tuvieron diferentes respuestas para similares efectos.

1. Antecedentes

Las necesidades energéticas a nivel mundial han inducido a buscar permanentemente nuevas alternativas que aseguren el suministro energético. El contexto mundial y nacional de las tres últimas décadas es radicalmente distinto del escenario que se proyecta para los próximos treinta años, debido a la escasez y alta competencia por el uso de algunos combustibles, lo que genera alzas y una mayor variabilidad de precios de la energía.

La creciente urbanización y por ende mayor consumo energético trae una serie de consecuencias, como un aumento de emisiones de contaminantes (gases de efecto invernadero), producto del uso de combustibles fósiles como carbón, petróleo y gas.

Por estas razones es que surge con más fuerza el interés por el desarrollo y la utilización de alternativas basadas en fuentes renovables de energía, con el objetivo de disminuir la dependencia de los combustibles fósiles, y obtener fuentes energéticas limpias y a precios accesibles, esto considerando que Chile importa el 60% de su energía primaria (Ministerio de Energía, 2014).

Una opción para la sustitución de los combustibles fósiles es la utilización de la energía renovable: hidráulica, solar, eólica y mareomotriz, dependiendo de su forma de explotación pueden ser clasificadas como renovables la energía proveniente de la biomasa, la energía geotérmica y los biocombustibles (Biogas, Bioetanol, Biodiesel). Estas se caracterizan en que en sus procesos de transformación y aprovechamiento en energía útil no se consumen ni se agotan en una escala humana (Ministerio de Energía, 2015c).

Las energías renovables se pueden clasificarse en convencionales y no convencionales, en función del grado de desarrollo de las tecnologías para su aprovechamiento y la penetración en los mercados energéticos que presenten. Dentro de las convencionales, la más importante es la energía hidráulica a gran escala. En Chile se definen como fuentes de Energías Renovables No Convencionales (ERNC) a la energía eólica, pequeña hidroeléctrica (centrales hasta 20 MW), biomasa, biogás, geotermia, solar y la energía de los mares (Ministerio de Energía, 2015b).

En Chile, en el año 2012 el petróleo crudo presentaba una alta participación en la matriz energética primaria con un 31 %, leña y biomasa 28 %, carbón con 21 %, gas natural 14 %, e hidroelectricidad con un 6 %. Respecto a la matriz secundaria los derivados del petróleo tienen

una participación del 55 %, electricidad un 20 %, biomasa 18 %, gas natural y sus derivados 6 %, carbón y derivados 1 % (Ministerio de Energía, 2015a).

Actualmente, nuestra matriz de energía eléctrica, considerando tanto el Sistema Interconectado Central (SIC) como el Sistema Interconectado del Norte Grande (SING), está compuesta en un 3 % de participación de ERNC, 34 % de hidroelectricidad y 63 % de generación térmica. Sin embargo, a la fecha, el desarrollo de las ERNC no ha avanzado lo suficiente pues sólo alrededor de un 3 % de la producción de energía eléctrica se compone de ERNC (Ministerio del Medio Ambiente, 2012).

Debido a que Chile importa gran parte de su energía primaria, queda sujeto a la inestabilidad y volatilidad de los precios en los mercados internacionales y a las restricciones de abastecimiento que se produzcan por fenómenos políticos, climáticos o de mercado.

Conforme a estos antecedentes es que en la Agenda de Energía para Chile, del año 2014 se establecieron metas y objetivos como (Ministerio de Energía, 2014).

- Impulsar el desarrollo de ERNC para cumplir la meta que a fines del año 2025, exista un 20% de este aporte.
- Promover el desarrollo de un mercado ERNC de autoconsumo socialmente eficiente transversal a todos los actores económicos.
- Desarrollo de recursos energéticos propios, se impulsarán los cambios que sean necesarios para potenciar el desarrollo de las energías renovables.

Bajo este contexto y considerando que Chile depende en gran medida de los combustibles fósiles, los cuales constituyen la base actual de nuestro sistema de generación eléctrica y de producción de calor, es que se requiere estudiar la producción de Energías Renovables No Convencionales.

En el presente estudio se evaluará la producción de biogás mediante digestión anaerobia, proceso biológico donde la biomasa se descompone en ausencia de oxígeno, gracias a la acción de un grupo de microorganismos específicos obteniendo como producto biogás.

La biomasa a degradar corresponde a un residuo generado por la industria olivícola durante el proceso productivo de aceite de oliva. En este se generan grandes cantidades de residuos que no son valorizados y que además son altamente contaminantes (Paraskeva & Diamadopoulos, 2006), que de aprovecharse, podrían generar energía para un autoabastecimiento energético parcial. Por lo que mediante la producción de biogás a través de la digestión anaerobia y a la utilización como

sustrato de residuos biodegradables producidos por la industria olivícola, es posible convertir un problema de manejo de residuos en una solución energética para la industria.

2. Introducción

2.1 Industria olivícola

2.1.1. *Aceite de oliva en Chile*

Chile posee características naturales que lo convierten en un país ideal para la producción de aceite de oliva. El clima y los suelos permiten un desarrollo favorable de los cultivos permitiendo elevar el rendimiento casi al doble de lo que se alcanza en Europa (aproximadamente 12 ton/ha en Chile, en comparación a las 6,5 ton/ha en Europa) (ChileOliva, 2015a). Lo que no implica un producto de menor calidad, sino que solamente un mayor aprovechamiento del terreno.

Actualmente Chile posee más de 20.000 hectáreas plantadas de olivos para la extracción de aceite de oliva y año a año aumenta la producción, en el año 2009, se estima que la producción nacional creció un 30% respecto al año 2008, con una producción de 8.500 ton. Así, el rubro mostró una importante transformación, con inversiones considerables en términos de expansión de superficie, como en incorporación de tecnologías en los procesos de producción e industrialización, además de la apertura de nuevos mercados para las exportaciones de este producto nacional (ChileOliva, 2015b).

La producción de aceite de oliva en Chile se caracteriza principalmente porque el 90 % de su producción es de la categoría extra virgen, mientras que el resto de los países sólo destina una parte menor de la producción a este propósito. La superficie nacional de plantaciones de olivos destinados a la producción de aceite de oliva se registró en 25.000 ha en el año 2014. Desde el año 2005 a la fecha, el aumento en superficie plantada ha sido de un 400 %, aproximadamente (ChileOliva, 2014a).

En relación a la identificación de la distribución geográfica de las plantaciones de olivos en Chile, se sabe que la mayor parte de las plantaciones se encuentra en la IV, VI, VII y Región Metropolitana (figura 1) (ChileOliva, 2013).

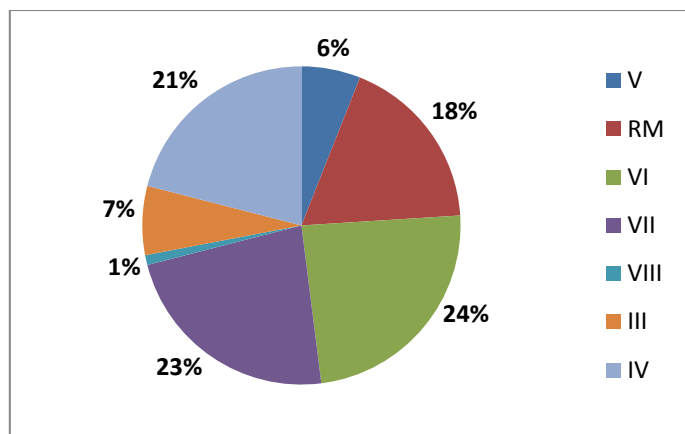


Figura 1: Distribución porcentual de la superficie de olivos plantada en Chile.
Elaboración propia. Fuente: ChileOliva,2014

2.1.2. Producción y consumo nacional de aceite de oliva

La producción de aceite de oliva depende de la disponibilidad de aceitunas. En Chile, los olivos florecen entre fines de Octubre y principios de Noviembre. Por otro lado, la cosecha de los frutos destinados a producción de aceite de oliva se realiza cuando las aceitunas tienen un porcentaje adecuado de peso en aceite, lo que ocurre entre Abril y Julio. Además, para la producción de aceite de oliva, se requiere que la aceituna cosechada sea procesada a más tardar dentro de las 24 h siguientes, de tal forma que se asegure mantener las características organolépticas del fruto (Zelada, 2016). Por lo que la estacionalidad de producción de aceite de oliva es idéntica a la estacionalidad en la cosecha de olivas, es decir, entre Abril y Julio de cada año.

En el año 2012 se produjeron 21 Mton de aceite de oliva, siendo la máxima producción alcanzada, a partir de este año, se observó una disminución en la producción. La disminución del año 2013 fue causada por una floración irregular, y en el año 2014 debido a bajas temperaturas en el mes de Septiembre anterior, que afectó significativamente la producción disminuyendo hasta 15 Mton.

Respecto a la exportación, el año 2014 sólo el 39,67 % de la producción nacional se destinó a consumo en el mismo país, destinándose a exportación la producción restante (ChileOliva, 2014b).

1.1.1. Distribución geográfica de la industria olivícola nacional

En Chile las plantaciones de olivos se distribuyen en diferentes regiones del país como también las industrias olivícolas. Debido a esta distribución de industrias olivícolas, es posible que existan

variaciones en los cultivos de olivo debido a las diferentes condiciones en que se desarrolla el olivo como por ejemplo condiciones de clima y suelo. El 71,42 % de las empresas olivícolas registradas se encuentran en la zona central del país (Regiones V, VI, VII y Metropolitana), zona en donde además se encuentran las industrias olivícolas con mayor producción de aceite de oliva. En la IV Región se encuentra un 14,29 % de las empresas olivícolas. Las demás plantas productoras de aceite de oliva se distribuyen de tal forma que el 14,29 % restante se ubica en la III y XV Región (Zelada, 2016).

Estudios han informado que las características de los residuos olivícolas se ven afectadas por distintos factores tales como: una variedad del olivo, las condiciones de cultivo de los árboles, su grado de madurez, condiciones climáticas, tiempo de cosecha y métodos de extracción (Eroğlu, Gündüz, Türker, & Yücel, 2006) (Azbar, Tutuk, & Keskin, 2009).

A continuación se presentan dos empresas productoras de aceite de oliva en Chile:

- Agroindustrial Valle Arriba S.A:

Empresa chilena, parte del Grupo Esparta, con una trayectoria de 30 años en la agroindustria. Esta empresa comercializa aceite de oliva extra virgen desde el año 2002. Posee plantaciones propias, ubicadas en el norte y centro del país. La empresa posee tres fundos, 2 ubicados en la comuna de Ovalle, IV Región; y un fundo en la comuna de Malloa, VI Región.

El fundo “Pelequén” está ubicado al este de la ciudad de Pelequén, comuna de Malloa, en la Sexta Región del país. Posee 210 hectáreas plantadas, de un total de 850 hectáreas, con diversas variedades de olivos, tradicionalmente empleadas en el Mediterráneo para la producción de aceite de oliva. Las variedades plantadas son: arbequina 45%, frantoio 21%, leccino 10 %, picual 10 % y otras 4 % (Valle arriba, 2016).

En el fundo “Pelequén”, la almazara posee una capacidad de proceso de 50 ton/d; y diariamente se obtiene como residuo aproximadamente 10.000 L, los que se acumulan, retiran y transportan mediante un camión hasta 5 veces al día, hasta una cancha de secado (figura 2).



Figura 2: Canchas de secado de alperujo, Agroindustrial Valle arriba. S.A.

- Sociedad Agrícola y Ganadera Rio Negro Ltda:

Empresa chilena, que comienza a funcionar a partir del año 2012. Posee el fundo Santa Rosa de Tabali, ubicado en la comuna de Ovalle, IV región de Coquimbo, el cual incluye 417 hectáreas de plantaciones, donde se encuentran variedades de olivos tales como Arbequina, Arbosana, Koroneiki, Coratina, Frantoio, Leccino. Actualmente tiene una producción diaria de aceite de oliva de 100.000 L. Como consecuencia diariamente se producen 25 ton de alperujo como residuo, el que se dispone entre hileras (distancia entre las líneas de plantación) sin tratamiento previo (Quiñones, 2016).

1.1.2. *Proceso productivo*

Según el Consejo Oleícola Internacional (COI), el aceite de oliva es el producto que proviene únicamente del fruto del olivo (*Olea europea L.*), donde se excluyen los aceites obtenidos por disolventes o por procedimientos de reesterificación, y toda mezcla con aceites de otra naturaleza. A continuación se describe brevemente el proceso de producción de aceite de oliva en cada una de sus etapas principales:

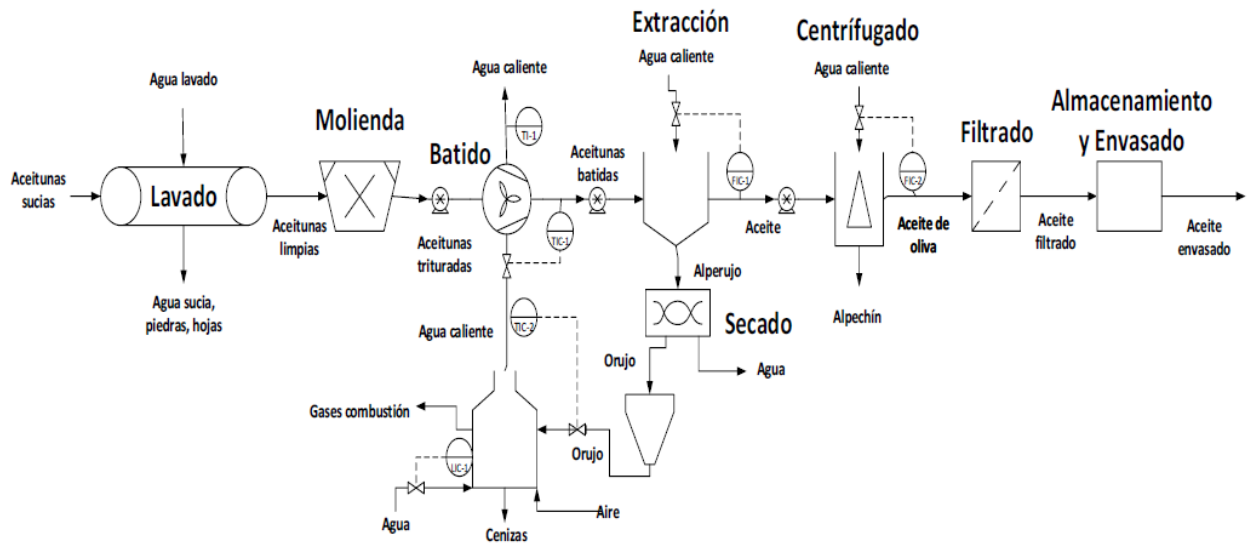


Figura 3: P&ID proceso de producción de aceite de oliva utilizando sistema extracción de dos fases.

Fuente: Zelada, 2016.

1. Plantación

Para obtener las aceitunas necesarias para la producción de aceite de oliva se requiere plantar olivos. Una vez plantado el olivo, en el intervalo de tiempo desde 0-7 años existe una bajísima productividad, luego entre 7-30 años hay un crecimiento con aumento continuo de la productividad, entre 30-150 años es un período de plena madurez y producción máxima. Finalmente, más allá de los 150 años se inicia el envejecimiento progresivo del olivo (El olivo, 2015).

Las variedades plantadas y cultivadas de olivos actualmente más importantes en Chile son: Arbosana, Frantoio, Leccino, Picual, Koroneiki, Coratina, Arbequina. Esta última variedad es originaria de España, y es la más plantada en Chile, representa el 70% del total nacional, ya que es usada comúnmente como base en todas las mezclas (blend). (ChileOliva, 2015c).

Cabe destacar que el procesamiento de las olivas se realiza de una variedad cada vez, es decir, se obtienen aceites monovarietales para cada batch, para posteriormente según requerimiento, mezclar estos aceites provenientes de distintas variedades en proporciones indicadas, para obtener el blend deseado.

2. Cosecha

La cosecha de los frutos destinados a la producción de aceite de oliva se realiza cuando los frutos tienen un porcentaje adecuado de aceite. En Chile, esto ocurre entre Abril y Julio, dependiendo de: tipo de olivo, zona geográfica, rendimiento másico o excelencia organoléptica.

3. Lavado

Luego de la cosecha, las aceitunas son trasladadas a líneas productivas de aceite de oliva en la almazara. Para obtener un aceite de calidad, las aceitunas se deben procesar con hasta 24 h de retardo posterior a la cosecha. Durante los meses en que no se cosecha (no hay producción de aceite), se posee un stock suficiente para abastecer de aceite de oliva durante el año, ya que una vez elaborado el aceite éste tiene una duración de 2 años aproximada.

Mediante cintas transportadoras el producto cosechado es dirigido a una sección de sopladores, donde se elimina la mayor parte de tallos y hojas. Posteriormente se hace pasar por un sistema de rejillas, donde se elimina el remanente de hojas. Finalmente, las aceitunas son lavadas con agua de servicio, para eliminar restos de tierra.

4. Molienda

Esta etapa consiste principalmente en disminuir el tamaño, lo que se lleva a cabo mediante procesos físico/mecánicos, utilizando molinos de martillos, discos o rodillos de piedra. Aquí se obtiene una pasta heterogénea constituida por los siguientes productos:

- Orujo: Residuo sólido, principalmente pulpa y hueso triturado (humedad entre 25-40 %)
- Alpechín: Residuo líquido acuoso, principalmente agua vegetativa interna de la aceituna
- Aceite

Al conjunto de residuos que incluye el orujo y el alpechín, se le denomina **alperujo**.

5. Batido

Esta etapa consiste en homogeneizar la pasta proveniente de la molienda por medio de un incremento en la temperatura y batido. Se realiza para favorecer la separación del aceite en la etapa siguiente, mediante la agrupación de fases. En esta etapa es común la utilización de batidoras horizontales, construidas en acero inoxidable con un sistema de paletas. Poseen un sistema de calefacción mediante agua caliente, que generalmente ingresa a una temperatura entre 40-50 °C, a una chaqueta externa. El objetivo del enchaquetado es aumentar la temperatura de la pasta hasta 25 °C aproximadamente, y así disminuir la viscosidad de la pasta favoreciendo la formación de una fase oleosa, y facilitar su extracción.

Esta etapa o proceso es fundamental para aumentar el rendimiento de la extracción del aceite de oliva debido a que tiene como objetivo aglomerar pequeñas gotas de aceite, en gotas de un

diámetro superior a 30 μm , que corresponde al tamaño mínimo que permite la separación del aceite. En general, previamente a la etapa de batido, sólo el 40-45 % de las gotas de aceite tienen un diámetro superior a 30 μm , posterior al batido el porcentaje que asciende al 80-85 % (Zelada, 2016).

6. Extracción

En esta etapa se separa la fase orgánica (aceite), del alpechín y orujo. Los sistemas utilizados para esta etapa pueden ser:

- Sistema de prensado: Proceso de separación de la pasta mediante la utilización de prensas hidráulicas. Requiere adición de agua caliente, y se realiza mediante ciclos discontinuos. Se considera que este método es menos eficiente, y prácticamente no es utilizado en Chile.
- Sistema de dos fases (Figura 4a): Proceso de separación mediante centrifugación utilizando un decánter en régimen continuo. Este proceso se caracteriza por obtener dos fases como producto: fase orgánica (aceite) y la otra fase con alperujo (alpechín y orujo conjuntamente). Para este caso se requiere adicionar una cantidad de agua menor al sistema de tres fases, por lo que se minimiza la producción de residuo líquido, presentando una ventaja respecto al consumo de agua y al impacto ambiental.
- Sistema continuo de tres fases (Figura 4b): Proceso de separación mediante centrifugación utilizando un *decánter* o *centrífuga horizontal*. Sistema operado en régimen continuo. Requiere una gran adición de agua caliente para facilitar la separación de las fases. Se obtienen residuos sólidos (orujo) y dos fases líquidas (aceite y alpechín).

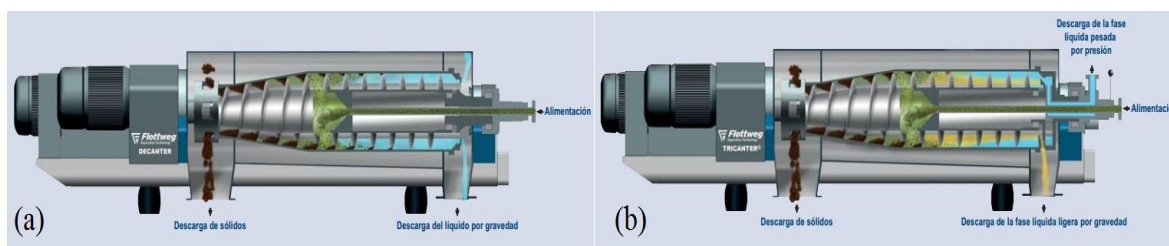


Figura 4: Centrifuga horizontal o decánter de dos fases (a) y tres fases (b).
Fuente: Flottweg

7. Centrifugado

Esta etapa consiste en retirar impurezas y agua remanente que pudiera quedar en el aceite separado de la pasta en el decánter, reduciendo las impurezas a valores inferiores a 0,05% utilizando una centrifuga vertical (Molí de la Vall Major, n.d.).

8. Filtrado

Esta etapa consiste en la eliminación de residuos sólidos remanentes en el aceite, utilizando un filtro de malla.

9. Almacenamiento

Esta etapa consiste en el almacenado de aceite en cubas de acero inoxidable para su posterior envasado. El almacenamiento se realiza a una temperatura entre 15-17 °C. En la mayoría de los casos se inyecta nitrógeno puro al aceite con el objetivo de eliminar el oxígeno, y así impedir la oxidación del aceite.

Durante el almacenamiento se observa la aparición impurezas las que se acumulan en el fondo de las cubas, éstas deben ser eliminadas por medio de purgas periódicas, ya que son sustancias proteicas y azucaradas que fermentan fácilmente, provocando la aparición de olores y sabores desagradables en el aceite, además de elevar la acidez.

10. Envasado

Corresponde a la etapa final del proceso de producción de aceite de oliva, donde se llenan, sellan y etiquetan los envases utilizados en su comercialización. Es recomendable utilizar envases opacos que limiten el paso de luz, con el objetivo de evitar la degradación de compuestos fotosensibles, los que comúnmente le agregan características organolépticas al aceite.

2.1.6. Residuos olivícolas

La producción de aceite de oliva es una de las actividades agroindustriales más importantes en la economía de los países mediterráneos. La producción de aceite de oliva ha ido aumentando poco a poco en todo el mundo, con alrededor de 3 millones de toneladas producidas sólo en el 2010 (La Cara et al., 2012).

Al finalizar el proceso de producción de aceite de oliva se obtienen distintos según el proceso utilizado. Al utilizar un decánter de dos fases se obtiene como único residuo *alperujo*; y en el caso de utilizar un decánter de tres fases, se obtiene como residuo *alpechín* y *orujo*. Al procesar

una tonelada de olivos se genera alrededor de 800 kg de alperujo (extracción de dos fases) (Rincón, Borja, Martín, & Martín, 2009). En la extracción de tres fases, debido a que la cantidad incorporada al proceso es mucho mayor (por cada tonelada de olivos procesada se añaden 850 kg de agua en extracción), se obtiene 500 kg de orujo, 1,1 toneladas de alpechín. (Zelada, 2016).

Los residuos olivícolas se caracterizan por tener altas concentraciones de polifenoles, azúcares, ácidos volátiles polialcoholes lo contribuye a una alta toxicidad, producto de esto es que la disposición directa de los residuos puede generar contaminación.

En la tabla 1 se presentan algunas características del residuo olivícola obtenido de un proceso de producción de 2 fases.

Tabla 1: Composición de alperujo.
(Borja, Rinco, Raposo, Alba, & Marti, 2002)(Rincón, Bujalance, Feroso, Martín, & Borja, 2013).

Parámetros	Valores
Agua [%]	60-70
Hemicelulosa y Celulosa [%]	18 y 20
Lignina [%]	13-15
Minerales sólidos [%]	2,5
Aceite retenido en la pulpa [%]	2,5-3
Azúcares [%]	3
Ácidos grasos volátiles [%]	1
Polialcoholes [%]	0,2
Proteínas [%]	1,5
Polifenoles [%]	0,2
Otros pigmentos [%]	0,5
Alcalinidad total [g CaCO ₃ /kg]	2,5 ±0,1
Nitrógeno amoniacal [g N/kg]	0,3±0
NTK, Nitrógeno Kjeldahl total[g N/kg]	3,6±0,1

Actualmente en Chile y en otros países productores de aceite de oliva como España, la mayoría de las plantas productoras de aceite de oliva realiza extracción de dos fases, mientras que el resto lleva a cabo extracción de tres fases (Zelada, 2016). Esto se debe a que la extracción por dos fases posee más ventajas comparativas, es un proceso más moderno, debido a que optimiza el consumo de agua, reduciendo costos de proceso. Además minimiza la producción de residuos líquidos altamente contaminantes debido a la eliminación del alpechín. Sin embargo, el sistema con extracción de tres fases presenta la ventaja comparativa de entregar orujo seco, el cual puede ser destinado inmediatamente a caldera de biomasa como combustible alternativo, evitando el proceso intermedio de secado.

Actualmente las industrias olivícolas que realizan extracción de dos fases tienen diferentes opciones para tratar los residuos obtenidos del proceso de producción de aceite de oliva (Zelada, 2016).

- Biomasa:

En este proceso el residuo sólido se seca al aire libre en canchas de secado de hormigón. El alperujo se acumula en pilas donde se retira la capa superior para facilitar el secado de la capa inferior. El producto obtenido es utilizado posteriormente para combustión en calderas de biomasa. Comúnmente la energía obtenida se destina a la producción de agua caliente, la que es utilizada en la etapa de batido del proceso productivo.

Mediante esta alternativa se puede abastecer total o parcialmente el requerimiento térmico de la planta, en forma de vapor o agua caliente (Centro de Energías Renovables, 2012).

- Compostaje:

Es un proceso en donde ocurre la degradación aeróbica de la materia orgánica, mediante una oxidación química, generando dióxido de carbono y agua, energía calórica y materia orgánica estabilizada (Compost). El objetivo del Compost es enriquecer los suelos agrícolas con nutrientes, mejorar las propiedades químicas, físicas y biológicas del suelo (Porrás, 2011). Características del alperujo, como el pH ácido (entre 4,7 y 5,2), desaconsejan su utilización directa en suelos sin un tratamiento previo. Como característica adicional el alperujo posee una alta capacidad de compactación, por lo que podría limitar la degradación aeróbica llevada a cabo por los microorganismos del suelo, por lo que es necesario agregar algún residuo que actúe como agente estructurante (virutas de madera, hojas o paja). El proceso de compostaje requiere aireación, lo que generalmente se obtiene por medio de volteos con palas. Luego de 7-9 meses, se obtiene como producto el compost que puede utilizarse en las plantaciones de olivos (Varnero, Galleguillos, & Rojas, 2011).

- Digestión anaerobia:

La digestión anaerobia es un proceso biológico de conversión de la materia orgánica en sustancias inocuas y gases, como metano y dióxido de carbono en ausencia de oxígeno. Al utilizar esta tecnología es posible abastecer total o parcialmente el requerimiento térmico de la industria llevando a cabo la combustión del biogás generado para la producción de agua caliente o vapor (Centro de Energías Renovables, 2012).

2.2 Digestión anaerobia

La digestión anaerobia es un proceso biológico complejo y degradativo, donde la materia orgánica biodegradable de un sustrato (como por ejemplo residuos vegetales), son transformados en residuos tratados y una mezcla de gases: metano, dióxido de carbono y con trazas de otros elementos (como ácido sulfhídrico y vapor de agua), a través de un conjunto de microorganismos anaerobios estrictos y facultativos. Mediante este proceso es posible transformar residuos en subproductos útiles, produciendo un residuo que puede ser utilizado como fertilizante para el suelo y biogás.

En la digestión anaerobia más del 90% de la energía disponible por oxidación directa se transforma en metano, consumiéndose sólo un 10% de la energía en crecimiento bacteriano (Ministerio de Energía, 2011). Sin embargo, para que lo anterior suceda, los microorganismos deben encontrarse en condiciones favorables para degradar la biomasa por lo que es necesario controlar algunos parámetros tales como:

- pH:

La digestión anaerobia se ve afectada por cambios de pH. Se sabe que en un rango de 6.5-8.5, el proceso se desarrolla de manera favorable (Weiland, 2003). Por lo que un pH fuera de este rango se considera tóxico para las bacterias metanogénicas. Para neutralizar los posibles cambios en el pH que se generen producto de la degradación de la materia orgánica es que se recomienda usar productos tampón o *buffer*, comúnmente se utilizan en medios acuosos H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} (NaHCO_3). El valor del pH puede aumentar por acumulación de amonio como consecuencia de la degradación de proteínas. Como también el pH puede disminuir por acumulación de ácidos grasos volátiles (AGV) producto de la degradación de la materia orgánica (Ferreira, 2013)

- Temperatura:

Pequeñas variaciones de temperatura afectan de modo importante a la actividad de los microorganismos anaerobios y todo el desarrollo del proceso metabólico, pudiendo incluso provocar inhibiciones (Weiland, 2010).

Dependiendo de la temperatura a que se lleve a cabo la digestión, se consideran tres rangos

psicrófilo (<20°C), mesófilo (25-40°C) y termófilo (>45°C), siendo el termófilo con temperaturas entre 50-57°C, en el cual la actividad de los microorganismos anaerobios es máxima. Sin embargo, estos microorganismos son más sensibles a los cambios en el proceso. El rango más utilizado industrialmente es entre 30-38°C (mesófilo) (Ferreira, 2013).

La digestión anaerobia consiste en rutas metabólicas por acción de diferentes grupos de microorganismos anaerobios, dentro de estas se pueden distinguir 4 etapas principales que se describen a continuación:

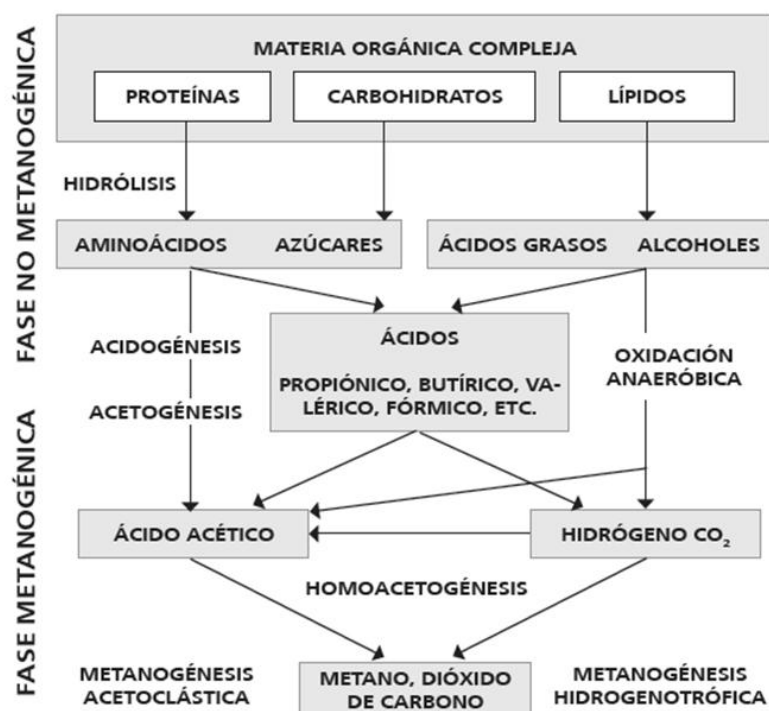


Figura 5: Etapas de la digestión anaerobia.
Fuente (Pavlostathis, S. & Giraldo-Gómez, 1991).

1. Hidrólisis

Es la primera etapa de la digestión anaerobia, en esta etapa ocurre la conversión de los biopolímeros (proteínas, carbohidratos y grasas), en sus monómeros (aminoácidos, azúcares y ácidos grasos de cadena larga), respectivamente. Este proceso ocurre mediante la acción de enzimas extracelulares, producidas por bacterias hidrolíticas facultativas o anaerobias estrictas (Chandra, Takeuchi, Hasegawa, & Kumar, 2012).

Se caracteriza por ser una etapa lenta para compuestos sólidos, en especial para las grasas, que son hidrolizadas más lento que las otras moléculas. Por ejemplo la hidrólisis de carbohidratos se

realiza en pocas horas, mientras que la hidrólisis de proteínas en pocos días. Ocasionalmente, la materia orgánica puede estar encapsulada en fibras lo que dificulta la degradación, en el caso de la degradación de la lignina, esta es lenta e incompleta (Deublein & Steinhauser, 2008). Se ha estimado que alrededor del 25 % de la materia orgánica no es digerida, por no estar bio-disponible para los microorganismos. (Hartmann, Angelidaki, & Ahring, 2000). Por lo que la etapa de hidrólisis es considerada como la etapa limitante del proceso para residuos sólidos (Appels, Baeyens, Degrève, & Dewil, 2008).

2. Acidogénesis

En esta etapa los productos de la hidrólisis son degradados por bacterias anaerobias facultativas y anaerobias estrictas dando como resultado acetato, ácidos orgánicos de cadenas cortas, ácido butírico, ácido propiónico, acetato y ácido acético, productos intermedios (ácidos grasos volátiles, alcoholes), hidrógeno y dióxido de carbono.

El hidrógeno en esta etapa posee un rol importante, ya que define la distribución de los productos del proceso. Cuando la presión parcial del hidrógeno es inferior a 10^{-4} atm se forma, mayoritariamente, acetato e hidrógeno; siendo este proceso metabólico más rentable en términos energéticos (Mosey & Fernandez, 1984).

En esta fase, los azúcares simples, los ácidos grasos y los aminoácidos son convertidos en ácidos orgánicos y alcohol.

Es importante señalar que del total de la población bacteriana de los digestores anaerobios la población de microorganismos acidogénicos representa 90%, presentando reducidos tiempos de degradación; por lo que esta etapa, habitualmente no es la limitante del proceso.

3. Acetogénesis

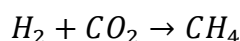
En la tercera etapa de la digestión anaerobia ocurre la transformación de los productos de la Acidogénesis (ácidos orgánicos y alcoholes por ejemplo) en acetato, dióxido de carbono e hidrógeno, por la acción de las bacterias homoacetogénicas y de las bacterias sintróficas.

4. Metanogénesis

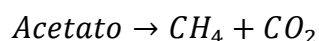
En condiciones anaerobias estrictas se produce metano a partir de acetato o hidrógeno y dióxido de carbono. Siendo el acetato el principal precursor del metano (70% del metano proviene del

acetato). Los organismos metanogénicos se clasifican dentro del dominio Archaea y tienen características que los diferencian del resto de procariotas. Se pueden establecer dos grandes grupos de microorganismos, en función del sustrato principal que metabolizan (Ministerio de Energía, 2011):

- Microorganismos hidrogenotróficos que tienen como función controlar el potencial redox del medio, manteniendo la concentración de hidrógeno en niveles bajos, usando el hidrógeno como dador de electrones y el dióxido de carbono como aceptor.



- Microorganismos acetoclásticas, son las que degradan el acetato, principal precursor de metano.



2.3 Pretratamientos

El objetivo del tratamiento previo es modificar o alterar algunas características estructurales de los residuos (presencia de lignina y hemicelulosa, cristalinidad de celulosa) para favorecer la degradación por parte de enzimas y microorganismos (Kim & Holtzapple, 2005). La biomasa lignocelulósica es difícil de biodegradar mediante microorganismos anaeróbicos, debido a que la materia orgánica está atrapada en la estructura lignocelulósica. Por lo que el fin de realizar pretratamientos es romper las barreras lignocelulósicas de manera de facilitar la biodegradación (Peces, Astals, & Mata-alvarez, 2015). Se encontró que diferentes estructuras y propiedades respecto a la composición afectan la biodegradabilidad de biomasa lignocelulósica: cristalinidad de celulosa, área superficial accesible, grado de polimerización de celulosa, la presencia de lignina y hemicelulosa, y el grado de acetilación de la hemicelulosa.

La aplicación de pretratamientos para la digestión anaerobia, para el caso del alperujo, debido que éste contiene:

- Compuestos perjudiciales para la digestión anaerobia como por ejemplo compuestos polifenólicos.
- Alta concentración de partículas orgánicas sólidas, que no es posible retirar mediante un sedimentador convencional.
- Alto porcentaje de celulosa, hemicelulosa y lignina.

Considerando que estos factores pueden influir en la digestión anaerobia, pudiendo limitar la etapa de hidrólisis, se necesita facilitar y mejorar el desempeño de la digestión y por ende aumentar la producción de metano, incrementando la biodegradabilidad y reduciendo el contenido de celulosa y lignina, lo que se puede lograr al realizar un tratamiento previo al residuo (Peces et al., 2015).

Existen variados tipos de pretratamientos, como por ejemplo térmicos, físicos y biológicos. A continuación se describen los diversos tipos de pretratamientos y los efectos que tienen sobre la biomasa tratada:

1. Mecánicos o físicos

- Molienda

Es utilizado para reducir el tamaño de partícula, la molienda puede alterar la estructura de la biomasa lignocelulósica aumentando el área superficial disponible, reduciendo el grado de cristalinidad de celulosa y disminuyendo el grado de polimerización de celulosa para mejorar la digestibilidad (Kratky & Jirout, 2011). Sin embargo, este método es incapaz de remover la lignina, barrera crítica para los microorganismos al acceso celulosa. Es común que este proceso se lleve a cabo en molino de bolas, martillo coloidal y vibrador.

- Explosión de vapor

En este método la biomasa se calienta con vapor de agua saturado a alta presión durante un corto período de tiempo, para posteriormente reducir la presión rápidamente, y provocar una descompresión explosiva. Bajo estas condiciones se ha observado que la hemicelulosa es hidrolizada, por lo tanto la biomasa es más fácilmente degradable (Zheng, Zhao, Xu, & Li, 2014).

- Irradiación

Este pretratamiento consiste en liberar energía generada por campos electromagnéticos, directamente a la biomasa, para proporcionar un calentamiento rápido. Considera microondas, ultrasonido, rayos gamma y haz de electrones.

Microondas, es un proceso en donde la energía generada por un campo electromagnético y se entrega directamente al material proporcionando un calentamiento rápido con gradientes térmicos reducidos. Este pretratamiento no ha sido utilizado de manera individual como pretratamiento en

biomasa lignocelulósica, sin embargo ha sido utilizado para asistir en pretratamientos ácidos o alcalinos a una temperatura relativamente baja (C.-Z. Liu & Cheng, 2009, Cheng & Liu, 2010).

Los rayos gamma y haz de electrones han sido utilizados para mejorar la producción de biogás de lodos, pero existen pocos estudios en donde se haya aplicado a biomasa lignocelulósica.

El pretratamiento con ultrasonido, ha sido estudiado de manera extensa para aumentar la producción de biogás utilizando biomasa lignocelulósica. Los posibles cambios que puede generar es la alteración de la estructura pared celular, aumento del área superficial específica, y reducción del grado de polimerización, lo que aumenta la biodegradabilidad de la biomasa lignocelulósica (Zheng et al., 2014). Además, genera cavitaciones monolíticas que se traduce en efectos físicos y químicos en soluciones líquidas. Los efectos físicos dan como resultado del colapso de las burbujas de cavitación, que a su vez producen una alteración elevada en la naturaleza química a través de la formación de radicales libres. La combinación de estos efectos pueden causar la destrucción de la pared celular, degradando la celulosa a fibras frágiles y celobiosa (Kumakura & Kaetsu, 1983). Los Parámetros claves del pretratamiento con ultrasonido son: tiempo, características del sustrato, energía específica y frecuencia. A excepción del pretratamiento con microondas, los métodos de irradiación son generalmente caros y existe dificultad asociada al aplicarlos industrialmente.

- Térmicos

Este pretratamiento consiste en someter a la biomasa a altas temperaturas y presiones subcríticas. La celulosa rápidamente se descompone a productos gaseosos y carbón residual cuando la biomasa es tratada a temperaturas mayores de 30 °C.

La efectividad de la hidrólisis térmica varía para diferentes biomásas, dependiendo de la composición química y sus propiedades estructurales, por lo que los tratamientos a temperaturas elevadas (superior a 190 °C), pueden originar una disminución en la biodegradabilidad, debido a la formación de compuestos recalcitrantes (no biodegradables).

Como desventajas se destaca el aumento de la posibilidad de inhibición por amonio en los digestores (Ferreira, 2013).

- Extrusión

Este proceso consiste en alimentar la biomasa por un extremo del extrusor, en donde se transmite al material fuerzas de cizallamiento elevadas, logrando una rápida transferencia de calor y una mezcla rápida y completa del material, por lo que es un proceso que combina múltiples operaciones en una unidad (Duque García, 2015). La extrusión provoca una considerable abrasión del material que rompe las paredes celulares. Se ha observado que la extrusión puede causar despolimerización de hemicelulosa, celulosa, proteínas y lignina. Similar a otros pretratamientos térmicos, la extrusión puede producir inhibidores, especialmente a altas presiones, producto de lo anterior es que estudios se ha visto la disminución de la producción de biogás debido a que se produjo la formación de compuestos fenólicos gracias a la degradación de azúcares y lignina a alta presión (Williams, van der Poel, Boer, & Tamminga, 1997).

Los parámetros claves para este pretratamiento son: el tiempo, presión y materia seca del residuo.

2. Químicos y físico-químicos

Se refiere al uso de químicos como ácidos, bases, sales que alteren las características físicas y químicas de la biomasa lignocelulósica.

- Pretratamientos ácidos:

Tanto ácidos orgánicos como inorgánicos son frecuentemente utilizados para pretratamientos como por ejemplo: HCl, HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄, siendo este último el más usado. En general se realizan a bajas concentraciones (0,1 %) y altas temperaturas (230 °C), o bien a altas concentraciones (30-70 %) y bajas temperaturas (40 °C).

Aunque el ácido concentrado es muy efectivo en la hidrólisis de la celulosa, es extremadamente tóxico, corrosivo y peligroso, mientras que al utilizar pretratamiento ácido diluido se aumenta significativamente la susceptibilidad de celulosa a la degradación microbiana y la hidrólisis enzimática.

El pretratamiento ácido es común para el proceso de producción de bioetanol, pocos estudios han reportado el impacto del pretratamiento ácido en la producción de biogás producto de la digestión anaerobia en los residuos lignocelulósicos. Es importante destacar que es necesaria la neutralización antes de comenzar la digestión anaerobia.

- Pretratamientos básicos o alcalinos:

Se utilizan bases como NaOH, Ca(OH)₂, KOH, y NH₃ H₂O para remover lignina, hemicelulosa y/o celulosa. Logrando una biomasa lignocelulósica mas biodegradable para microorganismos y enzimas. Se cree que el pretratamiento alcalino tiene la capacidad de romper enlaces entre lignina-carbohidratos (Tarkow & Feist, 1969), gracias a esto se produce un aumento de la porosidad y de área de superficial interna, disminución en el grado de polimerización y cristalinidad, además de ruptura de la estructura de la lignina y un rompimiento de enlaces entre la lignina y otros polímeros. La efectividad de este pretratamiento está asociada con el contenido de lignina de materiales de biomasa (Melo & Kennedy, 1988).

El hidróxido de sodio es el químico más utilizado dentro de los pretratamientos alcalinos, ha sido ampliamente estudiado para mejorar la producción de biogás con biomasa lignocelulósica, ya que se encontró que éste mejoraba la solubilización de la lignina y la hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa (Zheng et al., 2014). Los parámetros claves de los pretratamientos químicos son: concentración del químico y tiempo.

- Ozonólisis.

El ozono es un poderoso oxidante que puede ser utilizado como un pretratamiento en donde ocurre la oxidación parcial e hidrólisis de la biomasa lignocelulósica.

En recientes décadas, el pretratamiento con ozonólisis ha demostrado su eficacia esencialmente en la degradación de la lignina, dada la alta reactividad del ozono hacia compuestos que incorporan dobles enlaces conjugados, pero también solubilizando ligeramente el contenido de hemicelulosa en la biomasa lignocelulósica y dejando intacta la celulosa (Sun & Cheng, 2002). El ozono ha sido utilizado para degradar la lignina y la hemicelulosa de numerosos materiales lignocelulósicos como paja de trigo, bagazo, pino.

Las principales ventajas vinculadas a este proceso son la ausencia de productos de degradación que pudieran interferir con la posterior hidrólisis o fermentación y que las reacciones se producen a temperatura ambiente (Vidal & Molinier, 1988).

- Oxidación con peróxidos

La oxidación con peróxido como pretratamiento es utilizado comúnmente para mejorar la conversión biológica de la biomasa lignocelulósica a bioetanol. Dentro de los compuestos

oxidantes se encuentran ácido peracético, peroximonosulfato, peróxido de hidrogeno. Este último es el más utilizado. También existen estudios en donde se apliquen otros peróxidos para pretratamientos de biomasa lignocelulósica para la producción de biogás (Zheng et al., 2014).

Este pretratamiento rompe parcialmente la lignina y la hemicelulosa, liberando una fracción de celulosa con alta degradabilidad para los microorganismos anaeróbicos. No obstante, mientras la lignina se oxida pueden formarse compuestos aromáticos solubles inhibidores (Zheng et al., 2014).

3. Biológicos

Los pretratamientos biológicos para la mejora de la producción de biogás en la digestión anaerobia se han centrado principalmente en la utilización hongos y enzimas. Comparados con los pretratamientos químicos y físicos, este tipo de pretratamiento requiere menor energía, y no requiere aditivos químicos, sin embargo, el tiempo de tratamiento necesario ha limitado el uso de estos procesos en la aplicación comercial (Taherzadeh & Karimi, 2008). Adicionalmente, existe una competencia por los carbohidratos, debido a que ciertos niveles son requeridos por los microbios durante el pretratamiento biológico, como también son requeridos en la digestión anaerobia. Por otro lado la accesibilidad a la celulosa aumenta después del tratamiento previo, lo que puede mejorar la producción de biogás. Los cambios posibles en la biomasa pueden ser: delignificación, reducción en el grado de polimerización de la celulosa e hidrólisis parcial de la hemicelulosa.

- Pretratamiento con hongos:

Varios tipos de hongos han sido utilizados para los pretratamientos de biomasa lignocelulósica para la producción de biogás, siendo los hongos de putrefacción blanca los más efectivos (Sun & Cheng, 2002).

- Pretratamiento enzimático:

Este tipo de pretratamiento consiste en la utilización de enzimas con actividad hidrolítica como lacasa, celulasa y hemicelulasa, obteniendo como resultado en la mayoría de los casos un pequeño aumento en la producción de biogás, esto considerando el alto costo de las enzimas hace que la aplicación de este pretratamiento sea limitado. (Zheng et al., 2014).

4. Pretratamientos combinados:

La biodegradabilidad de la biomasa está limitada por varios factores tales como cristalinidad de la celulosa, el contenido de lignina y vínculos entre hemicelulosa y lignina. Un único pretratamiento podría eventualmente no ser eficiente debido a su funcionamiento específico, por lo tanto es común que se utilicen pretratamientos combinados, en donde se incorporan dos o más técnicas de pretratamiento de la misma u otra categoría. Al analizar los distintos tipos de pretratamientos, los térmicos ayudan a la solubilización de la hemicelulosa y tienen un efecto menor en la solubilización y alteración de la estructura de lignina, mientras que el pretratamiento químico alcalino altera la estructura de la lignina y solubiliza lignina con un mayor efecto, y solubiliza hemicelulosa en menor grado que el pretratamiento térmico (Zheng et al., 2014). Por otra parte, en algunos casos la combinación de pretratamientos, por ejemplo térmico-químico, puede favorecer la formación de compuestos tóxicos como furfural y hidroximetilfurfural (HMF), producto de la degradación de las pentosas y celulosa (Zheng et al., 2014).

5. Otros

- Dilución

La dilución se presenta como un tipo de pretratamiento ya que permite la disminución de la concentración de compuestos fenólicos, que impiden la fermentación microbiana (Azbar, Keskin, & Catalkaya, 2008)

Estudios han mostrado que la dilución del residuo puede aumentar hasta 57 veces la producción de biogás (Ruggeri, Battista, Bernardi, Fino, & Mancini, 2015). Como también existen estudios que evalúan el efecto de la concentración de sólidos totales en biodegradabilidad anaerobia para sustratos lignocelulósicos (Peces et al., 2015).

A continuación se presenta una tabla de los pretratamientos a residuos olivícolas estudiados que han obtenido mejores resultados, las condiciones que se han realizado y los efectos de estos:

Tabla 2: Pretratamientos estudiados sobre residuos olivícolas

Condiciones	Tipo de residuo	Efectos del pretratamiento	Referencia
Pretratamiento químico: CaCO ₃ hasta una concentración de 5g/L, agitación 70 rpm durante 24 h a 30°C.	Orujo y alpechín en proporción 1:2	Aumento la producción de biogás en aproximadamente 52 veces respecto al residuo no tratado. Aumenta en un 67% la composición de CH ₄ (%v/v) Reducción de SV 55,66%.	(Ruggeri et al., 2015)
Pretratamiento químico: Se adiciona NaOH 2N hasta pH 12 agitación 70 rpm durante 24 h a 30°C.	Orujo y alpechín en proporción 1:2	Aumento la producción de biogás en aproximadamente 60 veces respecto al residuo no tratado. Aumenta en un 61% la composición de CH ₄ (%v/v) Reducción de SV 31,18%	(Ruggeri et al., 2015)
Pretratamiento biológico: Se procesa térmicamente a 100°C, y luego el residuo fue pretratado con <i>P.ostreatus</i> .	Alpechín	Degradación del 78,3% de fenoles presentes en alpechín. Aumenta la producción de bigas en un 33 % aproximadamente.	(Fountoulakis, Dokianakis, Kornaros, Aggelis, & Lyberatos, 2002)
Pretratamiento biológico: el residuo fue pretratado con <i>Geotrichum candidum</i> , <i>Azotobacter chroococcum</i> y <i>Aspergillus Terreus</i> .	Alpechín	Degradación del 65,6%, 90% y 94,3% respectivamente de fenoles presentes en alpechín.	(Borja, Martín, Alonso, García, & Banks, 1995)
Pretratamiento ultrasónico: Dos condiciones: 8000 y 750kJ/L.	Orujo y alpechín en proporción 1:2	Aumenta la producción de biogás en 62 y 15 veces respectivamente	(Ruggeri et al., 2015)
Pretratamiento combinado: Ultrasónico y químico 8000 kJ/L, y posteriormente se adicionan sales: CaCO ₃ y FeCl ₃ .	Orujo y alpechín en proporción 1:2	Aumenta la producción de biogás en 46 y 25 veces respectivamente	(Ruggeri et al., 2015)
Pretratamiento ultrasónico: 20kHz y 0,4W/ml por 10 min.	Alpechín	Aumenta la producción de CH ₄ en un 20%.	(Oz & Uzun, 2015)
Pretratamiento ultrasónico: Dos condiciones: 153 y 383 kJ/L. Pretratamiento térmico: 134 °C, 20 min a 3,12 bar.	Alpechín, orujo y aguas residuales lácteas.	Pretratamiento ultrasónico: La producción de biogás Nm ³ /kgSV aumento un 9% Pretratamiento térmico: La producción de biogás Nm ³ /kgSV disminuye un 23%	(Gianico, Braguglia, Mescia, & Mininni, 2013)

Pretratamiento ultrasónico: 24kHz, 200 W por 20, 40, 60, 90, 120 y 180 min	Alperujo	A 90 min aumentó la producción de CH ₄ en un 12%.	(Rincón, Bujalance, Feroso, Martín, & Borja, 2014)
Pretratamiento térmico: se evalúan diferentes temperaturas (100, 120, 160 y 180 °C) y tiempos (60, 120 y 180 min).	Alperujo	A 120°C, 180 min y 180°C, 180 min disminuye la composición de lignina en un 31% y 17,8% respectivamente. Producción de CH ₄ aumenta en 5% y 1,9 % respecto a sin pretratamiento.	(Rincón et al., 2009)
Pretratamiento enzimático “in situ” y “ex situ”. Pretratamiento térmico 4 bar por 30 min. Explosión por vapor.	Alperujo y orujo	Pretratamiento enzimático, “ex situ”, aumentó un 22% el potencial de metano. Pretratamiento térmico aumentó un 90% respecto al valor teórico. No se observaron resultados favorables con explosión por vapor.	(Ortega, 2015)
Dilución	Orujo y alpechín en proporción 1:2	Aumento la producción de biogás en aproximadamente 38 veces respecto al residuo no tratado. Aumenta en un 44% la composición de CH ₄ (%v/v) Reducción de SV 43,87%	(Ruggeri et al., 2015)

De la tabla 2 se observa que en la mayoría los estudios se han realizados para el residuo olivícola orujo, alpechín o mezcla de ellos, ambos residuos que provienen del proceso de tres fases.

Por lo que conforme a los buenos resultados obtenidos con este tipo de residuos se pretenden replicar algunas condiciones con el fin de evaluar el efecto de los pretratamientos sobre un residuo olivícola proveniente de un proceso de dos fases, alperujo.

3. Objetivos

Conforme a los antecedentes presentados se puede establecer como hipótesis que al realizar pretratamientos previos a la digestión anaerobia a residuos lignocelulósicos como el residuo olivícola, se genera un aumento de producción de biogás. Dentro de estos pretratamientos se destacan los pretratamientos térmicos, químicos, físicos, biológicos y combinación de estos.

Por otra parte a nivel nacional, la mayor parte de los residuos generados por la industria olivícola corresponde a alperujo obtenido del procesamiento de la variedad de olivo arbequina.

Adicionalmente se sabe que es posible que existan variaciones en los cultivos de olivos debido a diferentes condiciones climáticas, y de suelo, grado de madurez, etc. Por lo que en este estudio se evaluará el efecto de diferentes pretratamientos sobre la digestión anaerobia de dos alperujos (variedad arbequina), de distinto origen, pertenecientes a la IV y VI región de Chile.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la factibilidad de producción de biogás a partir de residuos olivícolas mediante el uso de pretratamientos, para incrementar la producción de biogás.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Estudiar el efecto de un pretratamiento mediante ultrasonido.
2. Estudiar el efecto de un pretratamiento químico, utilizando hidróxido de sodio o carbonato de calcio.
3. Estudiar el efecto de un pretratamientos térmico, considerando como variables la temperatura y el tiempo de contacto.
4. Estudiar el efecto de un pretratamiento combinado, térmico-químico.
5. Evaluar el efecto de un pretratamiento en función del origen de alperujos (IV y VI región).

4. Materiales y métodos

4.1 Descripción del procedimiento experimental

En el presente estudio se tiene por objetivo evaluar el efecto de los pretratamientos en alperujos de diferente origen, debido a esto se propone el siguiente diseño experimental:

Se estudiaron tipos de pretratamientos que fueron agrupados en 4: térmico, químicos, ultrasonido, y térmico químico. Los pretratamientos fueron definidos con letra T. En la figura 6 es posible observar que T1 corresponde al alperujo que no fue sometido a pretratamiento, es por ello que fue llamado control. Se realizaron pretratamientos térmicos, T2 y T7, a alta y baja temperatura respectivamente. Pretratamientos químicos T3 y T4 con NaOH y CaCO₃, respectivamente. Pretratamiento con ultrasonido T5, y pretratamientos en donde se combina pretratamiento térmico a alta temperatura con químicos ya antes mencionados, T6 y T8.

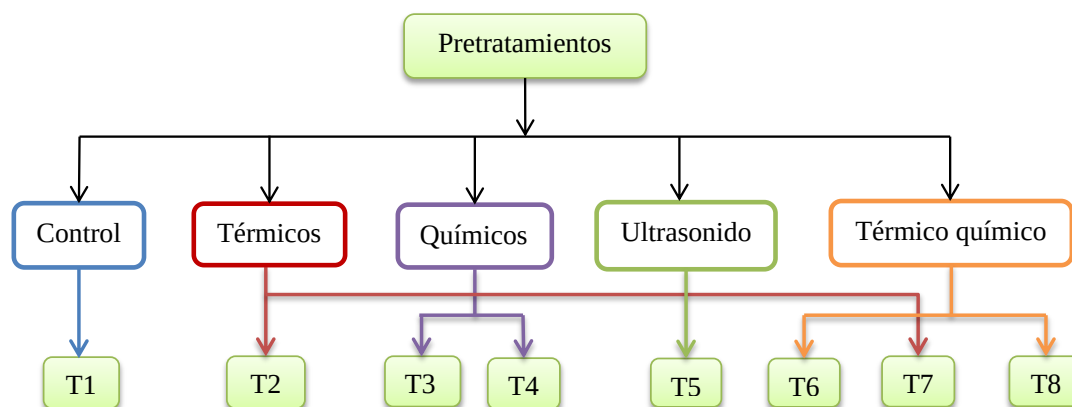


Figura 6: Pretratamientos realizados.
Fuente: Elaboración propia.

En la figura 7 es posible observar que primero se caracteriza el residuo fresco, para posteriormente realizar los pretratamientos, luego con el alperujo pretratado se realiza la digestión anaerobia. De forma paralela se caracterizó el residuo pretratado, con el fin de evaluar los efectos provocados por los pretratamiento. La metodología antes explicada fue aplicada para 2 tipos de alperujos utilizados como sustrato.

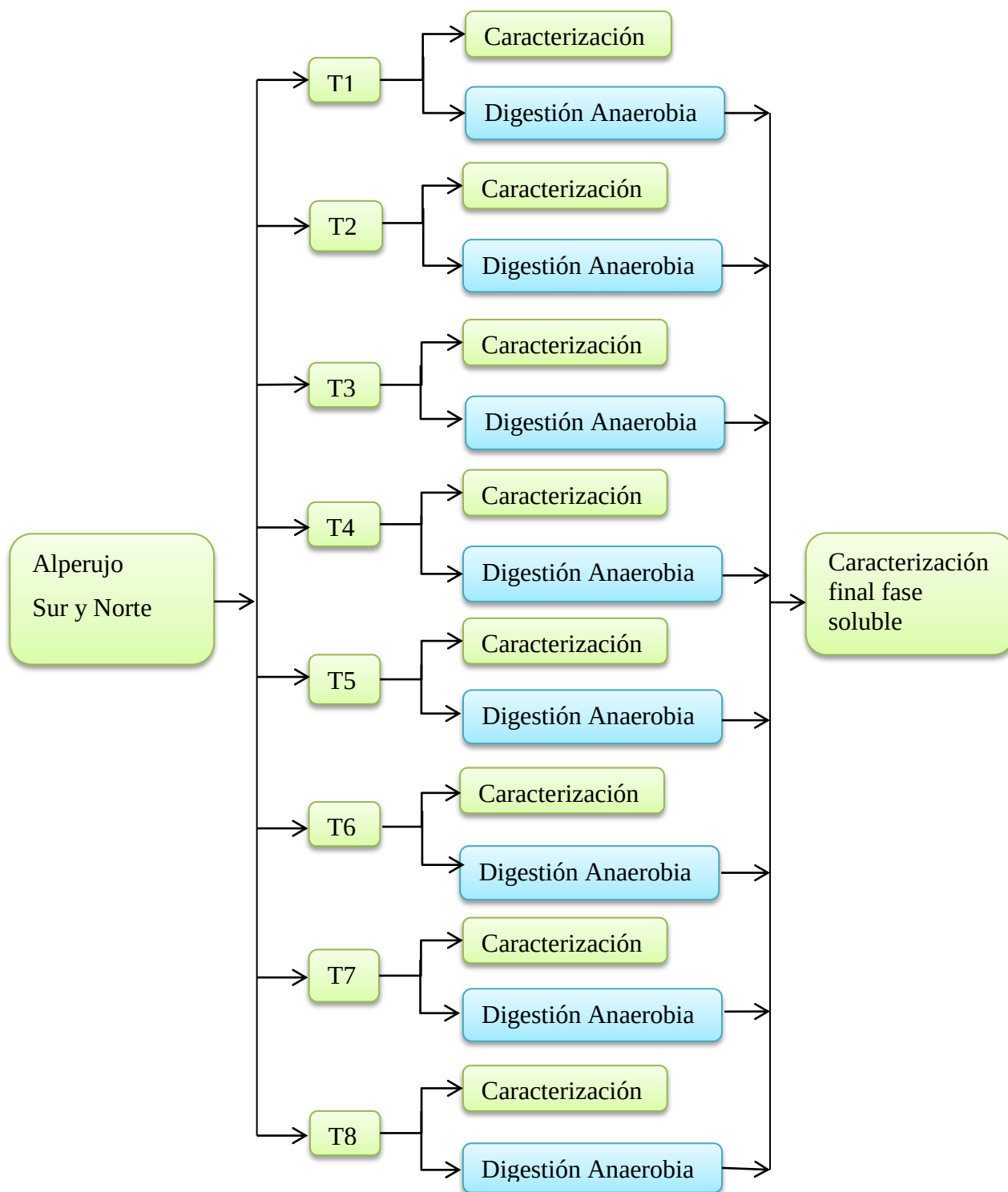


Figura 7: Metodología utilizada.
Fuente: Elaboración propia.

4.2 Materiales

4.2.1 Inóculo

El inóculo anaerobio utilizado provino de un reactor anaerobio industrial ubicado en la planta de EcoRiles S.A, filial de Aguas Andinas.

4.2.2 Sustrato

Se utilizaron 2 alperujos, cada uno provino de distintas regiones del país:

4.2.2.1 Alperujo zona Sur

El residuo provino de la región del Libertador General Bernardo O'Higgins, y era producto del procesamiento de olivo variedad arbequina. Fue facilitado por la empresa Agroindustrial Valle arriba S.A.

4.2.2.2 Alperujo zona Norte

Residuo olivícola, que provino de la región de Coquimbo, Ovalle. La variedad correspondió a arbequina. Fue facilitado por Sociedad Agrícola y Ganadera Rio Negro Ltda.

4.2.3 Reactivos

A continuación se describen los reactivos que fueron necesarios para realizar los pretratamientos:

- NaOH: Comprado a G.A. Ventas (Viña del Mar, Chile), pureza 98,6 %. Se utilizó una solución 2N, para realizar pretratamiento químico y térmico químico
- HCl: Marca J.T.Baker, pureza 37 %. Se utilizó una solución 2N, para neutralizar pH
- CaCO₃: Comprado a G.A. Ventas (Viña del Mar, Chile), pureza 99,9 %. Se utilizó esta sal para realizar pretratamiento químico y térmico químico en una concentración de 5g/L.

4.2.4 Equipos

Durante la experimentación se utilizó:

- Autoclave: Modelo All American modelo 25x, equipo eléctrico con capacidad de 24L. Posee un manómetro, donde indica la temperatura (vapor saturado), y presión hasta 20 psi (Figura 8a).
- Baño ultrasónico: Se utilizó un equipo con capacidad de 5 L, potencia 120 W y frecuencia 40 kHz (Figura 8b).
- pH-metro: Se utilizó el equipo Thermo Scientific, modelo Orion 3 Star para ajustar pH en pretratamientos químicos.
- Equipo de digestión y destilación Kjeldahl Velp: Se utilizó para la caracterización del residuo y cuantificar Nitrógeno total Kjeldahl.
- Medidor de presión: Marca IFM, con un rango de medición de 0-900 mbar. Se utilizó para medir presión durante el ensayo de potencial metanogénico.
- Cromatógrafo de gases: Marca Agilent Technologies modelo 7890B, se utilizó para determinar la composición de metano, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico del biogás producido. También se utilizó para determinar ácidos grasos volátiles.
- Roller: Se utilizó para desarrollar el ensayo en un sistema calefaccionado a 30 °C y agitado.

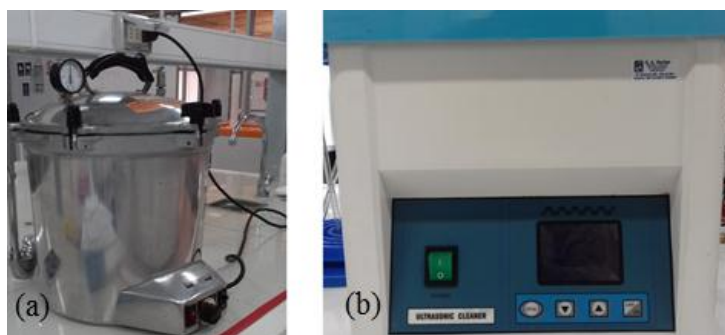


Figura 8: Equipos utilizados para realización pretratamientos, (a) Autoclave (b) Equipo Ultrasónico.

4.3 Métodos analíticos

Para caracterizar y evaluar los efectos de los pretratamientos en el residuo olivícola se realizó los siguientes análisis:

- Sólidos totales (ST) y Humedad: A través de este método se determinó la cantidad de sólidos totales y humedad (contenido de agua) de la muestra. El método consiste en

secado en estufa a 105°C durante 24 horas (American Public Health Association, American Water Works Association, 1999).

- Sólidos volátiles (SV): Mediante este parámetro se determinó la cantidad de materia orgánica presente en el residuo. La masa de residuo se dejó secar previamente en una estufa a 105°C durante 24 horas, para luego calcinar durante 24 horas a 550 °C.
- Demanda química de oxígeno (DQO): Este método consiste en determinar la cantidad de oxígeno requerido para oxidar materia orgánica presente en una muestra. Las sustancias orgánicas e inorgánicas oxidables presentes en la muestra, se oxidan mediante reflujo cerrado en solución fuertemente ácida (H_2SO_4), con dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en presencia de sulfato de plata (Ag_2SO_4). El contenido de materia orgánica se calculó en términos de oxígeno equivalente tanto para muestras solubles como totales (Ramalho, 2003).
- Carbohidratos: Se cuantificó contenido de carbohidratos en fase total y soluble. El método consiste en determinar azúcares totales, monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos y sus derivados, incluyendo los metil éteres con grupos reductores libres por método Fenol- Sulfúrico o método Dubois. El método se basa en la hidrólisis de los azúcares con ácido sulfúrico, que con ayuda del fenol y el sulfato de hidracina, formando furfural dando un color amarillo (Dubois, Michel, 1956).
- Proteínas: Para el extracto soluble se cuantificó contenido de proteína mediante el método basado en la propiedad del colorante Coomassie azul brillante G-250 de unirse a proteínas y su afinidad con los aminoácidos básicos y aromáticos (Bradford, 1976).
- Nitrógeno total Kjeldahl (NTK): El método se basa en digerir proteínas y otros componentes orgánicos en presencia ácido sulfúrico y catalizadores. El nitrógeno orgánico total se convierte mediante esta digestión en sulfato de amonio. La mezcla digerida se neutraliza con una base y se destila posteriormente. El destilado se recoge en una solución de ácido bórico. Los aniones del borato así formados se titulan con H_2SO_4 estandarizado, para determinar el nitrógeno contenido en la muestra. Este análisis se realizó sólo al alperujo sin tratar. (AOAC International, 1980), (AOAC International, 2000), (Nielsen, 1994), (Nielsen, 2003).
- Nitrógeno amoniacal: Para las muestras en estudio se utilizó dos métodos, determinación directa con electrodo ion selectivo de amonio y técnica de destilación y titulación.

- Electrodo de ion selectivo de amonio: mide iones de amonio por conversión a gas amoníaco al añadir solución ISA ajustador de fuerza iónica. Se utilizó una membrana hidrófoba permeable al NH_3 . El $\text{NH}_{3(\text{ac})}$ y el NH_4^+ se convierten a NH_3 elevando el pH sobre 11 con base fuerte. El gas difunde a través de la membrana cambiando el pH de la solución interna detectado por el electrodo. Es preferible utilizarlo para altas concentraciones o interferencia.
- Destilación directa y titulación: se destiló un volumen de muestra a una solución de ácido bórico e indicador mixto, el amoníaco destilado se determinó por titulación.
- Ácido grasos volátiles (AGV): Para cuantificar contenido de ácidos grasos volátiles las muestras fueron acidificadas con ácido ortofosfórico, luego se filtró por poro 0,22 μm . Finalmente las muestras fueron inyectadas y analizadas por método de cromatografía de gases.

4.4 Caracterización de muestras

4.4.1 Inóculo

El inóculo se caracterizó mediante los siguientes parámetros: ST, SV, DQO en fase soluble y total. Donde la fase soluble se obtuvo filtrando por poro 0,45 μm , y la fase total es la muestra de inóculo.

4.4.2 Sustratos

Con el fin de caracterizar el residuo olivícola sin pretratar, y posterior a cada pretratamiento, se realizaron las siguientes mediciones:

En fase total (muestra de alperujo completa): ST y Humedad, SV, DQO, carbohidratos, NTK.

Para caracterizar compuestos solubles, se preparó un extracto, donde se agregó 50 ml de agua destilada, se agitó durante 1 hora y luego se filtró la muestra por poro 0,45 μm . Al extracto se le realizó las siguientes mediciones: DQO, Carbohidratos, Proteínas, Nitrógeno amoniacal, destilación y titulación (Sólo al alperujo sin pretratar).

4.4.3 Digestato

Al finalizar la digestión anaerobia, se realizó los siguientes análisis a la fase soluble del digestato, la que se obtuvo filtrando por poro 0,45 µm: AGV, Nitrógeno amoniacal (electrodo de ion selectivo de amonio), DQO.

4.5 Descripción de pretratamientos

4.5.1 Pretratamientos

Los pretratamientos realizados a ambos tipos de alperujo se dividen en 4 grupos: térmico, químicos, ultrasonido, y térmico químico. Se definieron de la siguiente manera:

1. Sin pretratamiento **(T1)**: Alperujo fresco sin ser sometido a ningún pretratamiento.
2. Pretratamiento térmico a alta temperatura **(T2)**: El alperujo se sometió durante 3 horas a 120 °C en autoclave (Rincón et al., 2009). Para alcanzar la temperatura deseada se demoró 1 hora y luego en el proceso de enfriamiento 30 minutos. Luego para detener el pretratamiento la muestra se refrigeró.
3. Pretratamiento químico con NaOH **(T3)**: Este pretratamiento alcalino fue llevado a cabo agregando una solución 2N NaOH al residuo, hasta alcanzar un pH 12. Luego la mezcla se llevó a agitación durante 24 horas a 30°C. Finalmente, se llevó a pH 7 con una solución 2N HCl (Ruggeri et al., 2015).
4. Pretratamiento químico con CaCO₃ **(T4)**: Éste pretratamiento se realizó agregando la cantidad necesaria de sal hasta alcanzar una concentración de 5 g/L. Luego la mezcla se llevó a agitación durante 24 horas a 30 °C. Finalmente, se llevó a pH 7 con una solución 2N NaOH (Ruggeri et al., 2015). Se utilizó la concentración de 5 g/L.
5. Pretratamiento con ultrasonido **(T5)**: Este pretratamiento fue llevado a cabo en un baño ultrasónico bajo las siguientes condiciones: 17°C, presión atmosférica durante 30 minutos (Rincón et al., 2014).

$$Energía = \frac{Potencia\ W * Tiempo\ s}{masa\ alperujo\ g} = \frac{120\ W * 1800\ s}{20\ g} = 10,8\ kJ/g$$

6. Pretratamiento térmico-químico con CaCO₃ **(T6)**: Éste pretratamiento se realizó agregando la cantidad necesaria de CaCO₃ al alperujo hasta llegar a una concentración de

5 g/L. Luego el residuo fue sometido durante 3 horas a 120 °C, al término del ciclo se lleva a pH 7 con una solución de 2N NaOH, y se refrigeró.

7. Pretratamiento térmico a baja temperatura (**T7**): Éste pretratamiento se realizó para evaluar el efecto del pretratamiento térmico a baja temperatura de los pretratamientos químicos (T4 y T3). El alperujo se mantuvo en agitación, 70 rpm, a 30 °C durante 24 horas.
8. Pretratamiento térmico-químico con NaOH (**T8**): El pretratamiento se realizó llevando el pH de la masa de alperujo a 12 con una solución de 2N NaOH, luego fue sometido a 120°C por 3 horas, al término del ciclo se lleva a pH 7 con una solución de 2N HCl, y se refrigeró.

4.5.2 Digestión anaerobia

La digestión anaerobia utilizando residuos olivícolas se evaluó realizando el ensayo de potencial metanogénico (BMP) descrito en la literatura (Angelidaki et al., 2009).

El proceso se desarrolló bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura: 32 °C
- pH inóculo anaerobio: 7
- Concentración SV de inóculo en el reactor: 10 g SV/L
- Razón $S_0/X_0=0,5$ (Donde S_0 : SV de sustrato y X_0 :SV de inóculo), (Rincón et al., 2013).

El montaje del ensayo BMP se realizó en botellas serum de vidrio (figura 9), con un volumen útil de 120 ml y volumen de reacción de 60 ml, a los que se les agregó en el siguiente orden:

- Sustrato, ambos tipos de alperujo pretratados e identificados desde T1 a T8. Cada pretratamiento a evaluar se realizó en triplicado.
- Inóculo, que previamente se ajustó su pH a 7.
- Micronutrientes, (1 ml de micronutrientes por cada 1 L de inóculo presente en el reactor) (Nieto, 2006).
- Macronutrientes, (misma concentración de macronutrientes)(Nieto, 2006).
- Agua
- Buffer, se utilizó una concentración de 100 g NaHCO_3 /L.



Figura 9: Botella ensayo digestión anaerobia.

También se tuvo botellas llamados blancos (en duplicado), los que permitieron cuantificar el biogás producto de la degradación propia del inóculo.

Cada botella se selló con tapón de caucho, teflón y tapa de aluminio, luego se inyectó nitrógeno con el fin de retirar el oxígeno presente y asegurar condiciones anaerobias. Finalmente, con el fin de aclimatar los reactores estos se mantuvieron en incubadora a 30 °C durante 1 hora, sin agitación.

Durante el desarrollo del ensayo, las botellas se mantuvieron en un roller, equipo que posee un sistema en donde las botellas se agitan y permanecen a 30°C aproximadamente.

Para la cuantificación de volumen de biogás producido se midió la presión periódicamente con un sensor de presión digital. Utilizando un cromatógrafo de gases se determinó la fracción de biogás correspondía a metano.

Para calcular el volumen en condiciones estándar se utilizó la ecuación de gases ideales (presión menor a 5 bar):

$$V_0 = \frac{P * V}{T} * \frac{T_0}{P_0}$$

Dónde:

V_0 : Volumen en condiciones estándar.

T_0 : Temperatura en condiciones estándar.

P_0 : Presión en condiciones estándar.

P : Presión experimental

V : Volumen disponible en la botella

T : Temperatura experimental

Luego es posible determinar el volumen de biogás y metano generado producto de la degradación del residuo por gramo de sólidos volátiles agregados al reactor, lo que permite comparar pretratamientos en función de la cantidad de metano que fue producido por gramo de sólido volátil o materia orgánica presente en el reactor.

4.6 Análisis de datos

Con los valores obtenidos para cada pretratamiento (medias de productividad de metano al día 30), se realizó test de Fisher con el fin de determinar si las varianzas de las medias evaluadas pueden ser consideradas iguales. Luego de definir esto, se realizó una prueba t para determinar si hubo entre las medias evaluadas una diferencia significativa con un 95% de confianza. La prueba t se realizó utilizando la herramienta de análisis de datos de Excel 2010.

5. Resultados y discusiones

5.1 Caracterización residuos olivícolas

El residuo proveniente de diferentes regiones del país, se caracterizó antes de realizar el pretratamiento y posterior a éstos. En la tabla 3 **Tabla 3** se muestran los resultados obtenidos, a los cuales se realizó una prueba t, con el fin de establecer si existieron diferencias estadísticamente significativas con un 95%.

Tabla 3: Caracterización de los residuos utilizados.

Parámetros	Alperujo Sur	Alperujo Norte
pH	5,35	4,97
Contenido de aceite [%]	3	3,5
ST [g/g]	0,21 ($\pm 0,006$)	0,33 ($\pm 0,004$)
SV [g/g]	0,20 ($\pm 0,01$)	0,31 ($\pm 0,006$)
H [%]	79 ($\pm 0,6$)	67 ($\pm 0,5$)
DQO _T [mg O ₂ /L]	254,56 ($\pm 31,56$)	240,36 ($\pm 4,73$)
DQO _S [mg O ₂ /L]	19,53 ($\pm 3,29$)	48,29 ($\pm 2,95$)
CH _T [mg/g]	15,41 ($\pm 0,32$)	33,54 ($\pm 4,12$)
CH _S [mg/g]	2,06 ($\pm 0,34$)	8,25 ($\pm 0,23$)
Prot _T [g/kg]	12,49 ($\pm 2,08$)	18,36 ($\pm 2,03$)
Prot _S [mg/g]	0,30 ($\pm 0,056$)	0,48 ($\pm 0,018$)
NTK [g N/kg]	2,00 ($\pm 0,33$)	2,94 ($\pm 0,32$)
NH ₄ ⁺ [g N/kg]	0,29 ($\pm 0,009$)	0,67 ($\pm 0,01$)

Para el análisis de datos se realizó una prueba t, con el fin de establecer si existieron diferencias estadísticamente significativas con un 95%.

En la tabla 3 es posible observar que los distintos parámetros utilizados para caracterizar los residuos arrojaron distintos resultados al comparar entre su origen. De forma específica:

- ST y SV: El alperujo proveniente de la zona norte presenta un mayor contenido de sólidos totales y de sólidos volátiles por gramo de alperujo, siendo ambos parámetros un 55% superior respecto al alperujo de la zona sur, considerando que existe una diferencia significativa entre ambos alperujos.
- DQO_T: No se observó diferencia significativa para la DQO_T de alperujo proveniente de la zona norte y sur. Esta diferencia de comportamiento pudo ocurrir debido a que la medición de DQO requiere usar muestras pequeñas para la medición, por lo que no fue

posible realizar análisis representativos del residuo. Adicionalmente es necesario considerar la presencia de trozos de cuesco en el alperujo, lo que también dificultó la medición. Debido a lo anterior se decidió realizar el ensayo de digestión anaerobia utilizando ratio de SV entre sustrato e inóculo.

- DQO_S: Se observó una diferencia significativa para la DQO_S entre ambos tipos de alperujo, siendo un 147 % mayor para el alperujo de la zona norte respecto al de la zona sur. Los resultados indican que para el alperujo de la zona sur, un 8% de la materia orgánica está soluble, mientras que para el alperujo norte un 20%. Sin embargo, estos resultados pudiesen no ser representativos debido a la poca homogeneidad de las muestras, según lo mencionado previamente respecto al análisis de DQO_T.
- Carbohidratos totales: Para realizar la medición de carbohidratos totales, se efectuó un procedimiento similar al de DQO_T, arrastrándose la poca representatividad de la muestra. Se obtuvo para los carbohidratos totales del alperujo norte un contenido mayor en un 117%, respecto al del sur, existiendo diferencias significativas entre ambas.
- Carbohidratos solubles: Los carbohidratos solubles correspondientes al alperujo de la zona norte fueron aproximadamente cuatro veces mayor al del alperujo de la zona sur, existiendo diferencias significativas entre carbohidratos solubles de ambos alperujos. Para el residuo de la zona norte un 25% de los carbohidratos se encontró en estado soluble, mientras que para el de la zona sur sólo un 13%.
- Proteínas: Las proteínas presentes en la fase soluble del alperujo de la zona norte fueron un 60% mayor que la zona sur, existiendo diferencias significativas entre ambas.
- Nitrógeno total Kjeldahl: Se observa que el alperujo de la zona norte posee un mayor contenido de nitrógeno total, siendo un 47% mayor al del alperujo de la zona sur, sin embargo se estableció que no hay diferencias significativas. Utilizando el factor F=6,25 se determinó el contenido de proteínas totales.
- Nitrógeno amoniacal: Se observa que el residuo proveniente de la zona norte posee un mayor contenido de nitrógeno amoniacal en un 135% respecto al alperujo de la zona sur, existiendo diferencias significativas entre ambos alperujos.

En base a la caracterización realizada, se puede indicar que el alperujo de la zona norte presentó concentraciones superiores en todos los parámetros analizados, lo que se debe a que la muestra

estaba más concentrada y con menor contenido de agua, reflejándose en la diferencia de humedad con el alperujo sur. Esto se puede deber a que eventualmente los olivos de la zona norte durante el proceso de maduración pueden acumular menos agua, o ambos tipos de olivos fueron cosechadas en distintos estados de madurez. Se sabe que en estados inmaduros la aceituna puede llegar a tener hasta un 90% de agua, mientras que el contenido de aceite va incrementando hasta llegar a la madurez con un 18 a 25%. Adicionalmente el porcentaje de agua del fruto puede aumentar, por exceso de riego o por sobremaduración (Instituto de Investigaciones Agropecuarias, n.d.).

5.2 Efectos cualitativos de pretratamientos

A continuación se describen los efectos cualitativos observados en los alperujos estudiados causados por los distintos pretratamientos. Se consideraron efectos cualitativos como el cambio en aspecto y color, así como el cambio de pH. Se presentan fotografías de los alperujos en la tabla 4.

- T1 (Sin pretratamiento): En la tabla 4 se observan ambos alperujos frescos, sin realizar ningún pretratamiento. Es posible observar que el alperujo de la zona sur es de color café y tiene un pH 5,35, mientras que el de la zona norte posee una tonalidad verde y registró un pH 4,97.
- T2 (120°C, 3 h): Al retirar los residuos olivícolas del autoclave se observa que ambos se tornan de color café claro, así como también las fases solubles de estos.
- T3 (NaOH; 30 °C, 24 h) Para alcanzar pH 12 en ambos alperujos, se adicionó una concentración de 6,35 g/L y 9,37 g/L de NaOH para el alperujo sur y norte, respectivamente. Posterior a las 24 horas quedaron de un color café oscuro, y su pH fue aproximadamente 9,7 y 9,1 para el alperujo de la zona sur y norte, respectivamente.
- T4 (CaCO₃; 30 °C, 24 h): Al agregar CaCO₃ a ambos alperujos no sufrieron cambios visibles, sin embargo al término de las 24 horas se observó que cambiaron a un color café producto de la oxidación, y que el pH fue 6 y 5,6 para el alperujo de zona sur y norte respectivamente.

- T5 (Ultrasonido, 30 minutos): Posterior al pretratamiento con ultrasonido durante 30 min en ambos alperujos, al igual que en los otros pretratamiento, cambiaron a un color café producto de la oxidación.
- T6 (CaCO_3 ; 120 °C, 3 h): Al agregar CaCO_3 a ambos alperujos no sufrieron cambios visibles, sin embargo al finalizar el pretratamiento cambiaron a color café, y el pH fue 5,8 y 5,5 alperujo zona sur y norte, respectivamente.
- T7 (30 °C, 24 h): Al finalizar las 24 horas de pretratamiento no se observaron cambios significativos, sólo una coloración café más acentuada producto de la oxidación en ambos alperujos.
- T8 (NaOH ; 120 °C, 3 h): Al término del pretratamiento ambos alperujo cambian a un color café oscuro y el pH final fue 6,9 y 5,8 para el alperujo zona sur y norte respectivamente.

Se observó que los pretratamientos provocan un cambio de color en el alperujo, en el caso del perteneciente a la zona sur de café a café oscuro y para el alperujo del norte de verde a café. El cambio de color o pardeamiento enzimático ocurre debido a que el proceso de molienda que sufren los olivos provocó una pérdida de la integridad celular en las superficies. Esto genera una destrucción de la compartimentación de enzimas y substratos, con lo que se catalizan las reacciones. Este proceso se observa en vegetales que poseen enzimas del tipo polifenoloxidasas, que catalizan la oxidación de compuestos fenólicos a quinonas. Estas prosiguen su oxidación por el oxígeno del aire sobre el tejido en corte reciente, para formar pigmentos oscuros, melanoides, por polimerización. Las enzimas responsables son: la tirosinasa, la catecolasa, lacasa, la ascorbico-oxidasa y las polifenol-oxidasas. Para que se produzca este pardeamiento es necesario, por lo tanto, la presencia de los tres componentes: enzima, substrato más el oxígeno.(Universidad de Chile).

Respecto al pretratamiento térmico a alta temperatura, se observó que los extractos de ambos alperujos fueron de un café claro diferente a los demás extractos. Esto probablemente se deba a que a 120°C se inactivaron las enzimas que generan el pardeamiento. No obstante, se observó que ambos alperujos cambiaron a un café más claro que los demás. Este proceso probablemente ocurrió durante el tiempo en que demoró el autoclave en llegar a la temperatura de inactivación de la enzima (75-85°C)(Universidad de Chile, n.d.).

Adicionalmente, se observó que ambos alperujos cambiaron de color con diferente rapidez. El alperujo de la zona sur al término del proceso de producción de aceite de oliva ya se encontraba color café, mientras que el de la zona norte días después de ser retirado de la almazara, se mantuvo de color verde (a excepción de la superficie en contacto con oxígeno). Esto pudo ser debido a que la velocidad con que se desarrolla el pardeamiento enzimático depende de la actividad oxidativa relativa de la enzima y la concentración de sustrato y de oxígeno molecular, además de condiciones de pH, temperatura y actividad de agua, al igual que factores como la especie, variedad y edad del órgano, entre los más importantes (García & Barret, 2002) (Pérez, 2003) (Luchsinger & Escalona, 2008).

En el caso de los pretratamientos químicos con CaCO_3 , T4 y T6 se observó que el pH aumentó de manera similar para ambos alperujos. Sin embargo, los pretratamientos químicos con NaOH, T3 y T8 se observó que en ambos pretratamientos el pH bajó, pero el cambio más significativo fue para T8. Al inicio del pretratamiento se registró una concentración de iones $[\text{OH}^-]$ equivalentes a pH 12, y al finalizar el pretratamiento esta concentración disminuyó hasta ser equivalente a 5,8 y 6,9 para el alperujo del sur y norte, respectivamente. Esto se puede deber a que los iones $[\text{OH}^-]$ reaccionaron con algún compuesto de manera más favorable en el caso de T8, es decir, al someter a alta temperatura (120 °C) a ambos alperujos reaccionó una mayor cantidad de iones hidroxilo que al estar a (30 °C).

Al realizar los pretratamientos también se observó una diferencia en los extractos como se observa en la tabla 4.

Tabla 4: Aspecto de los alperujos utilizados en el estudio antes y después de cada pretratamiento.

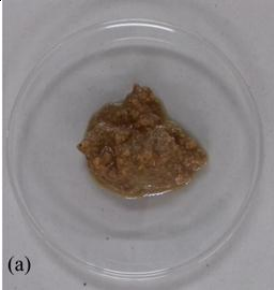
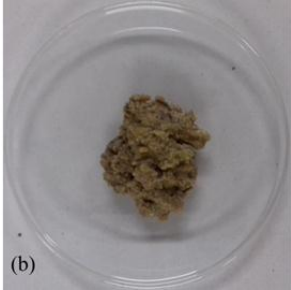
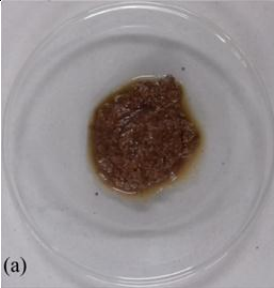
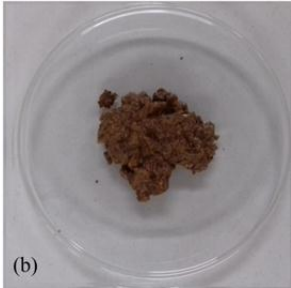
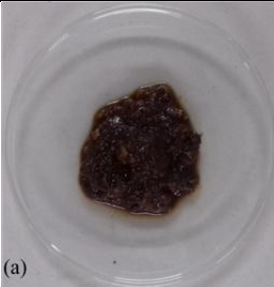
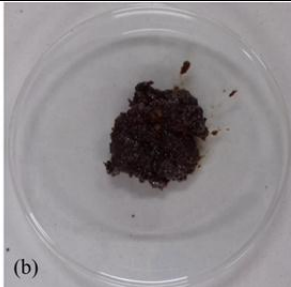
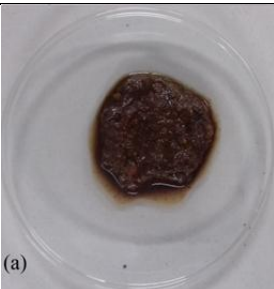
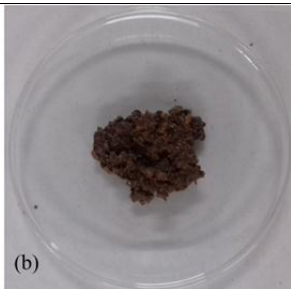
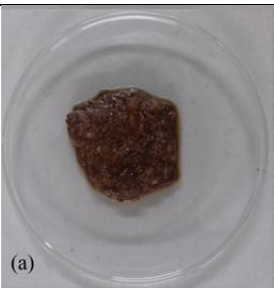
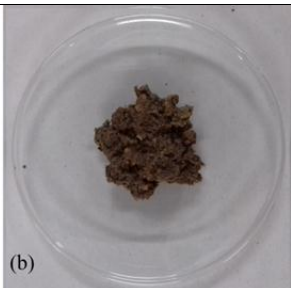
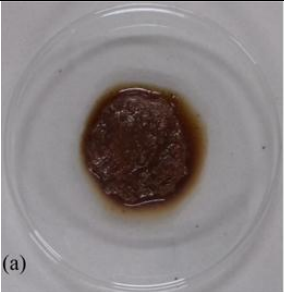
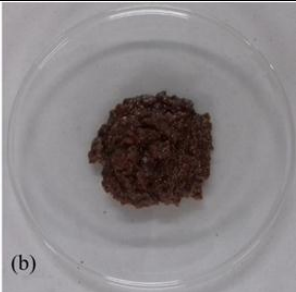
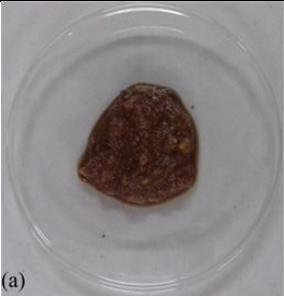
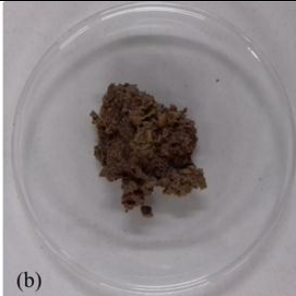
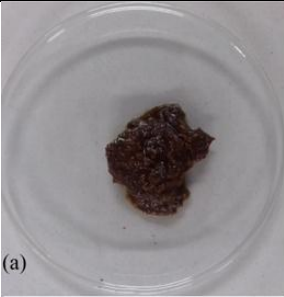
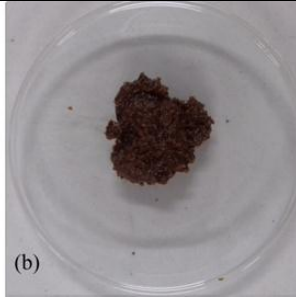
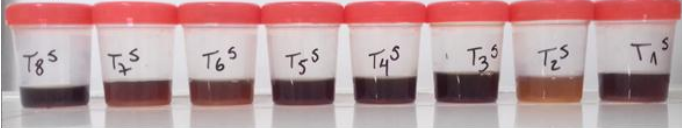
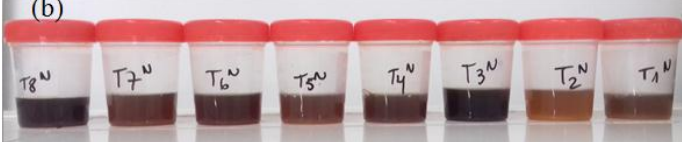
Imagen de Alperujos: (a) Norte / (b) Sur		Descripción
		Sin pretratamiento (T1).
		Pretratamiento térmico (T2: 120 °C, 3 h).
		Pretratamiento químico con NaOH (T3: NaOH, 30 °C, 24 h).
		Pretratamiento químico con CaCO_3 (T4: CaCO_3 , 30 °C, 24 h).
		Pretratamiento con ultrasonido (T5: Ultrasonido, 30 min).

Tabla 4(continuación).

 (a)	 (b)	Pretratamiento térmico-químico con CaCO_3 (T6: CaCO_3, 120 °C, 3 h).
 (a)	 (b)	Pretratamiento térmico a baja temperatura (T7: 30 °C, 24 h).
 (a)	 (b)	Pretratamiento térmico-químico con NaOH (T8: NaOH, 120 °C, 3 h).
(a)  (b) 		Extracto alperujo pretratado.

5.3 Caracterización post-pretratamientos

5.3.1 Sólidos totales

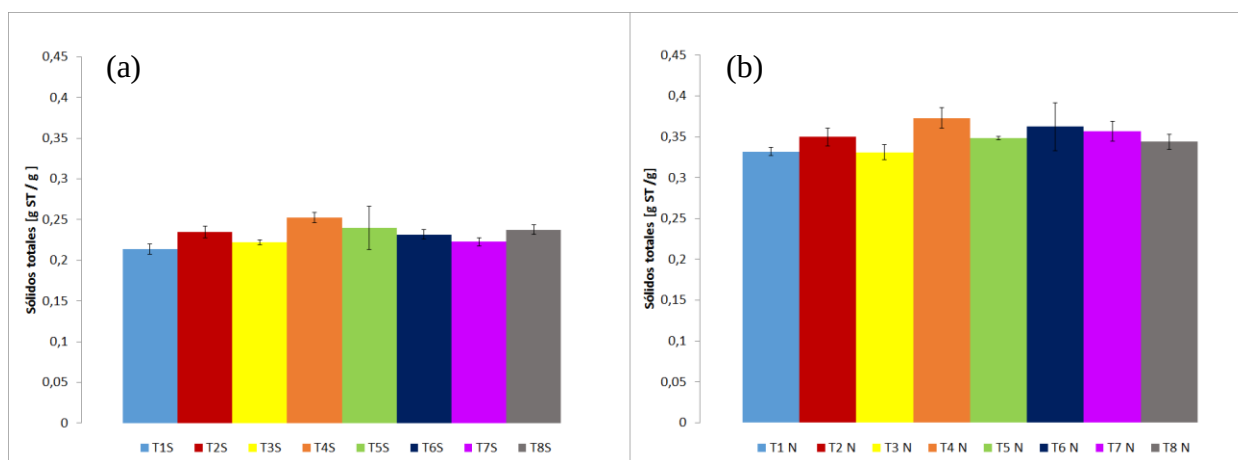


Figura 10: Sólidos totales después de pretratamiento, (a) Alperujo Sur, (b) Alperujo Norte.

Al observar la figura 10, se aprecia que el alperujo de la zona norte posee mayor cantidad de sólidos totales que el alperujo de la zona sur, para todos los pretratamientos propuestos, aspecto discutido en la sección anterior.

Al analizar de forma particular los sólidos totales para cada tipo de alperujo, se encontró que T4 (Pretratamiento químico, CaCO_3) tuvo mayor cantidad de sólidos totales, con una diferencia significativa respecto a T1 (sin pretratamiento) para ambos tipos de alperujo. Esto se puede deber a que la cantidad de sólidos totales aumentó, ya que se agregó CaCO_3 . Cabe señalar que la cantidad agregada de CaCO_3 para ambos alperujos es de 1,6 y 1,2 % de sólidos totales para el alperujo sur y norte, respectivamente.

Considerando que el error experimental asociado a esta medición es muy pequeño, entre 1 y 3% (a excepción de T5 (Ultrasonido, 30 min) y T6 (CaCO_3 , 120 °C, 3 h) del alperujo de sur y norte, con un error de 11 y 8 %, respectivamente) la medición se vuelve muy sensible, por lo que el CaCO_3 aparece reflejado en las mediciones como una diferencia significativa.

Adicionalmente para el alperujo de zona norte se observó que hubo una diferencia significativa de los sólidos totales de T5 respecto a T1, lo que puede estar asociado a error experimental.

Conforme a lo mencionado, los pretratamientos para ambos alperujos no generaron un cambio significativo en los sólidos totales.

5.3.2 Sólidos volátiles

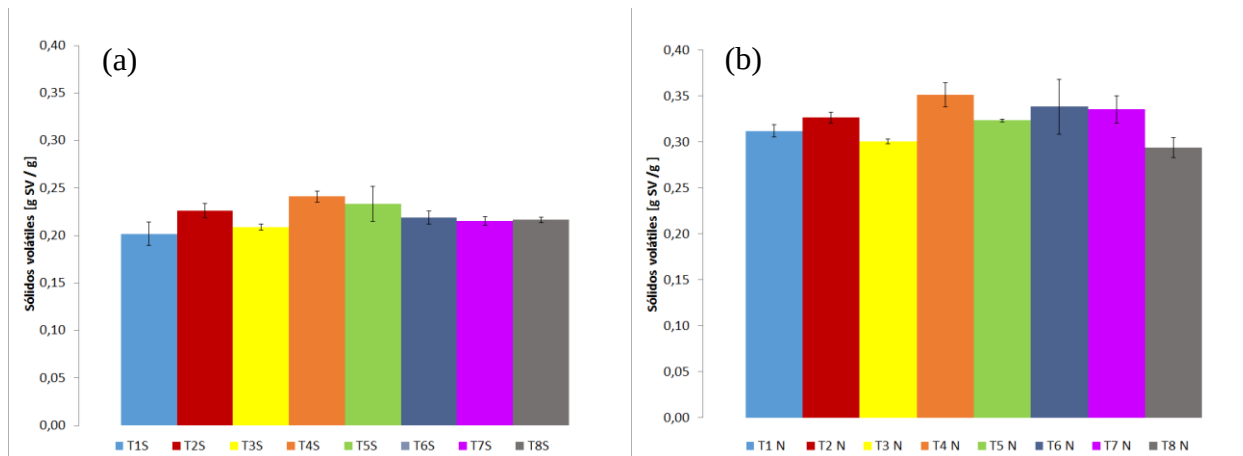


Figura 11: Sólidos volátiles después de pretratamiento, (a) Alperujo Sur, (b) Alperujo Norte.

Al comparar el contenido de sólidos volátiles de ambos alperujos sin pretratar se obtuvo que el alperujo de la zona norte tiene un contenido de sólidos volátiles por gramo de muestra superior en un 55%. Para el alperujo del sur se observó pequeñas variaciones en el contenido de sólidos volátiles para cada pretratamiento, así como también para el alperujo de la zona norte. Sin embargo, se concluyó que no hay diferencias estadísticamente significativas entre los sólidos volátiles correspondientes a los diferentes tratamientos respecto a T1 para cada tipo de alperujo, por lo que los sólidos volátiles de alperujo del sur para todos los pretratamientos no fueron afectados respecto al alperujo sin pretratar, así mismo para el alperujo de la zona norte. Por lo tanto los pretratamientos no destruyeron la materia orgánica presente en ambos residuos.

5.3.3 DQO solubles

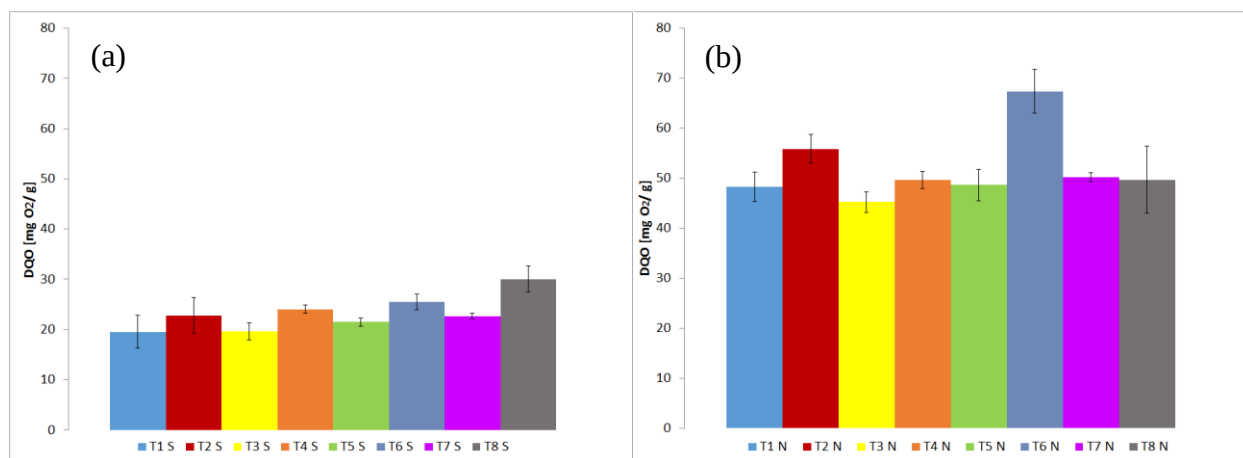


Figura 12: DQO soluble después de pretratamiento, (a) Alperujo Sur, (b) Alperujo Norte.

Al analizar la variación de la DQO₅ para el alperujo de la zona sur se obtuvo pequeñas variaciones para todos los pretratamientos estudiados. No obstante, al realizar el análisis estadístico fue posible determinar que sólo T6 (CaCO₃, 120 °C, 3 h) y T8 (NaOH, 120 °C, 3 h) presentaron diferencias significativas, aumentando en un 30 % y 54 %, respectivamente la solubilización de la materia orgánica respecto al contenido de materia orgánica soluble del residuo sin pretratar.

Al analizar el alperujo de la zona norte también se obtuvo variaciones. Sin embargo, al realizar el análisis estadístico, se obtuvo que los pretratamientos T2 (120 °C, 3 h) y T6 (CaCO₃, 120 °C, 3 h) aumentaron la solubilización de materia orgánica con una diferencia significativa respecto a T1 en un 16 % y 39%, respectivamente.

Conforme a estos resultados se observó que el comportamiento es similar para ambos alperujos, debido a que se ven afectados positivamente por la alta temperatura (120 °C), favoreciendo la solubilización de materia orgánica en ambos casos, es decir, los únicos pretratamientos que generaron diferencias significativas en la solubilización de la materia orgánica fueron los pretratamientos en donde se utilizó alta temperatura (T2, T6 y T8). Además, se observó que los pretratamientos combinados fueron los más beneficiosos, T8 para el alperujo de la zona sur y T6 para el alperujo de la zona norte. Este resultado pudo ser debido a que el pretratamiento térmico tiene la capacidad de solubilizar carbohidratos tales como la hemicelulosa.(Zheng et al., 2014) .

Se esperaba que el alperujo de la zona sur con el pretratamiento T2 aumentara de forma significativa la solubilización de la materia orgánica, así como para el alperujo norte el pretratamiento T8. Sin embargo, ninguno de estos mostró una diferencia significativa, esto pudo deberse a que probablemente la medición de DQOs no detectó algunas moléculas que otros ensayos probablemente detectarían, por esta razón es que se requiere cuantificar el efecto de los pretratamientos en la solubilización de carbohidratos y proteínas.

5.3.4 Carbohidratos solubles

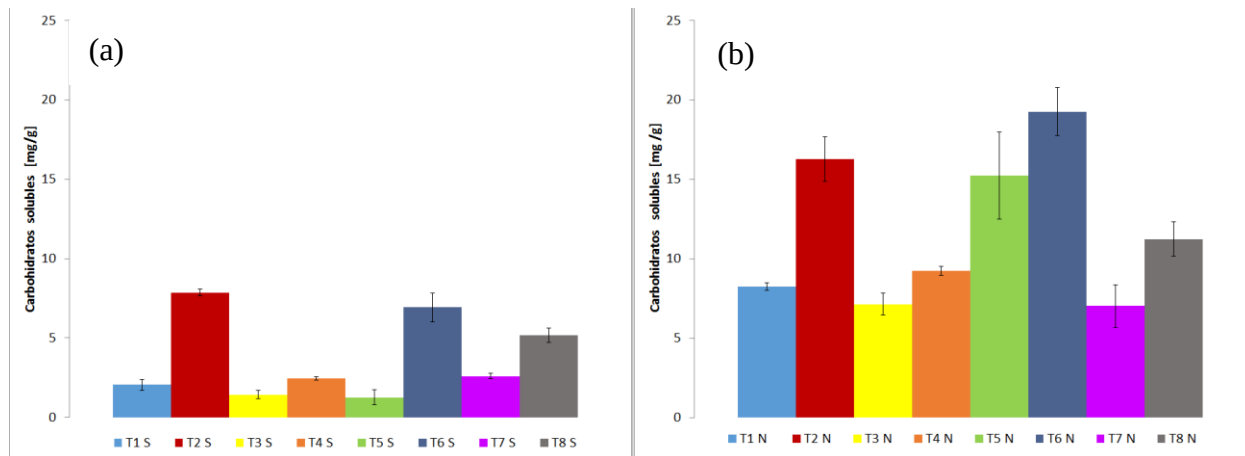


Figura 13: Carbohidratos solubles después de pretratamiento, (a) Alperujo Sur, (b) Alperujo Norte.

Al analizar los carbohidratos solubles del alperujo sur se determinó que hay diferencias significativas en los pretratamientos T2 (120 °C, 3 h), T6 (CaCO₃, 120 °C, 3 h), T7 (30 °C, 24 h) y T8 (NaOH, 120 °C, 3 h) donde para todos los casos aumentó la concentración de carbohidratos solubles respecto al alperujo sin tratar (T1). De forma más específica los pretratamientos T2, T6 y T8 fueron los que presentaron un mayor aumento en la concentración de carbohidratos solubles respecto a T1, aumentando la solubilización en un 282 %, 236 % y 150 %, respectivamente. Conforme a esto, es que se observó que el pretratamiento a alta temperatura afectó favorablemente la solubilización de carbohidratos en el alperujo de la zona sur.

Al analizar la concentración de carbohidratos solubles para el alperujo norte se observó que los pretratamientos que lograron un aumento de solubilización con una diferencia significativa fueron T2 (120°C, 3 h), T4 (CaCO₃, 30 °C, 24 h), T5 (Ultrasonido, 30 min), T6, T8, siendo T2, T5, T6 y T8 los que presentaron una mayor concentración de carbohidratos solubles respecto a T1, aumentando en un 97%, 84%, 133% y 36 % respectivamente, donde nuevamente los pretratamientos en donde se utilizó alta temperatura solubilizaron mayor cantidad de carbohidratos. Adicionalmente se observó que los pretratamientos tuvieron más efecto en el alperujo del sur que en el del norte respecto a la solubilización de carbohidratos.

Para el caso del alperujo del sur, el pretratamiento T2 logró una mayor solubilización de carbohidratos, aunque que en los resultados presentados de solubilización de materia orgánica esto no se vio reflejado, esto pudo deberse a que probablemente la medición de DQO_s no

contempló algunas moléculas, por lo que eventualmente no fue capaz de detectarlas, mientras que la medición de carbohidratos si lo hizo.

El pretratamiento T6 permitió la solubilización de materia orgánica tal como se observó analizando DQO_s, y parte de ésta fue carbohidratos que fueron solubilizados. Por otra parte, el pretratamiento T8 fue el pretratamiento que logró solubilizar una mayor cantidad de materia orgánica, como también carbohidratos, pero en menor medida que T2 y T6.

Para el alperujo del norte, T2, T6 y T8 permitieron una solubilización de materia orgánica, como también de carbohidratos. Por lo que para ambos alperujos se presenta una situación similar en donde los pretratamientos realizados a alta temperatura lograron una mayor solubilización de carbohidratos. Esto pudo deberse a que los pretratamientos a alta temperatura se caracterizan principalmente por hidratar la celulosa y remover la mayoría de la hemicelulosa, y así eventualmente favorecer la solubilización de estos carbohidratos (Rincón et al., 2013).

5.3.5 Proteínas solubles

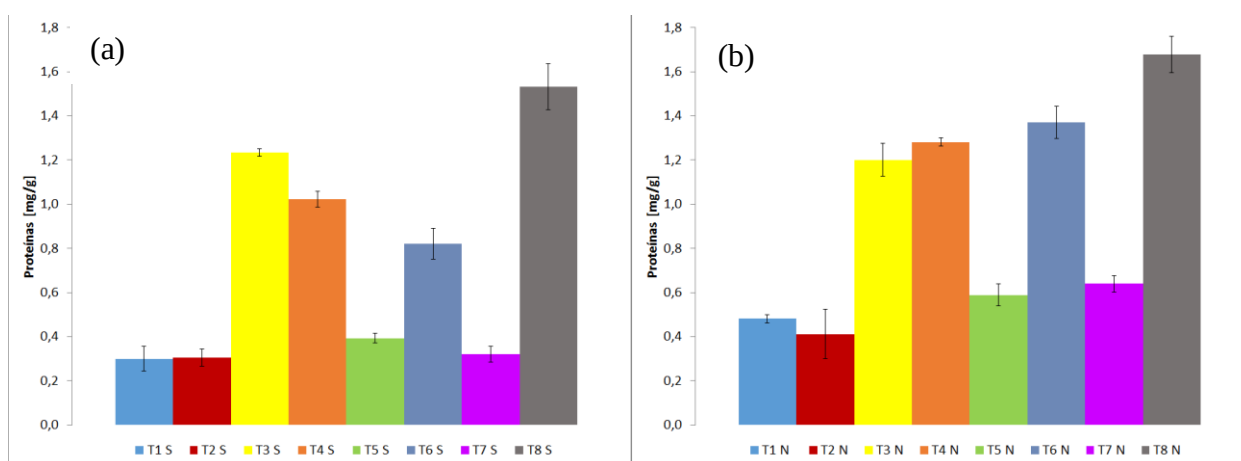


Figura 14: Proteínas [mg/L] (a) Alperujo Sur, (b) Alperujo Norte.

Todos los pretratamientos generaron un aumento en la solubilización de proteínas con una diferencia significativa para el alperujo sur, a excepción de T2 (120 °C, 3 h) y T7 (30 °C, 24 h) que no presentaron diferencia respecto a T1. Adicionalmente, los pretratamientos que lograron una mayor concentración de proteínas en fase soluble fueron T3 (NaOH, 30 °C, 24 h), T4 (CaCO₃, 30 °C, 24 h) y T8 (NaOH, 120 °C, 3 h), aumentando en un 310 %, 240 % y 410 % respecto a las proteínas en fase soluble del alperujo sin pretratar.

Al analizar el contenido de proteínas solubles del alperujo de la zona norte se observó que los pretratamientos generaron cambios en las concentraciones de proteínas, sin embargo al realizar el análisis estadístico se obtuvo que todos los pretratamientos, a excepción de T2, aumentaron la concentración de proteínas en fase soluble con diferencias significativas; siendo los pretratamientos T3, T6 y T8 que lograron una mayor solubilización de proteínas aumentando en un 150%, 184% y 248% respecto a T1.

Conforme a los datos obtenidos es posible deducir que el pretratamiento térmico T2, no fue suficiente por sí sólo para aumentar la solubilización de proteínas, ya que en ambos alperujos no se observaron cambios significativos.

Por otra parte se observó, un aumento en la solubilización de proteínas en T3 y T8, siendo la concentración de proteínas correspondiente a T8 superior a T3 para ambos alperujos. Esto puede deberse a que el hidróxido de sodio pudo haber atacado de forma más específica la pared celular, aumentando la disponibilidad de proteínas (presentes en la pared celular) para ser solubilizadas. Es probablemente por esta razón que el pretratamiento térmico no tiene efecto por sí solo.

Se puede observar que T4 en ambos alperujos presenta un aumento de solubilidad de las proteínas respecto a T1. Para el caso del alperujo del norte, al comparar el efecto de la solubilización de proteínas generado por T4 y T6, se observó que no hay diferencias significativas. Por otra parte, para el alperujo sur al comparar T4 y T6, se obtuvo que hubo una diferencia significativa, en donde T6 disminuye la solubilización de proteínas. Por lo que la utilización de diferentes pretratamientos químicos y combinados se obtuvieron situaciones diferentes: al utilizar NaOH, la solubilización se vio potenciada al utilizar alta temperatura. Mientras que al utilizar CaCO₃, la solubilización de proteínas no se vio mejorada por el uso de alta temperatura.

5.4 Digestión anaerobia

Para evaluar los objetivos de este estudio, se graficó la productividad de metano para evaluar el efecto de los pretratamientos sobre los residuos olivícolas. Los pretratamientos se agruparon de la siguiente manera:

- Sin pretratamiento: T1.
- Pretratamiento con ultrasonido: T5 (ultrasonido, 30 min).

- Pretratamientos térmicos: T2 (120°C, 3h), T7 (30°C, 24 h).
- Pretratamientos químicos: T3 (NaOH, 30°C, 24 h) y T4 (CaCO₃, 30°C, 24 h).
- Pretratamiento combinados T6 (CaCO₃, 120°C, 3 h) y T8 (NaOH, 120°C, 3 h).

5.4.1 Sin pretratamiento.

Al comparar ambos tipos de alperujos sin pretratamiento se obtuvo que el alperujo de la zona norte tuvo una productividad de metano mayor que para el alperujo de la zona sur en un 14%, sin diferencias estadísticamente significativas (figura 15). Además se comparó el contenido de metano donde se obtuvo que ambos tuvieron un porcentaje similar de composición de metano (alperujo zona sur 69,5 % y alperujo zona norte 69,1%).

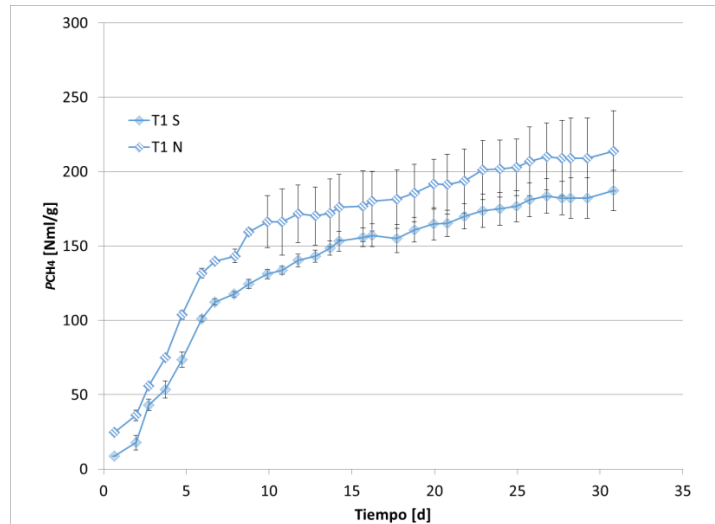


Figura 15: Productividad de metano acumulado obtenido durante el ensayo BMP con residuos olivícolas sin pretratar.

El resultado obtenido de una productividad de metano superior para el alperujo de la zona norte se pudo deber a una mayor cantidad de materia orgánica soluble (tabla 3).

De la figura 15 se observó que la productividad de metano correspondiente al alperujo del norte sufrió un aumento de velocidad en el día 8. Esto se puede deber a que los microorganismos disponen de materia orgánica más fácilmente biodegradable, como por ejemplo materia orgánica soluble, presente en mayor cantidad en el alperujo de la zona norte.

Estudios previos en donde se ha realizado digestión anaerobia con alperujo han obtenido productividades de metano mayores en aproximadamente en un 100% y 74% respecto al alperujo de la zona sur y norte respectivamente (Rincón et al., 2013) (Rincón et al., 2014), lo que puede deberse principalmente a la composición y características de cada residuo.

5.4.2 Pretratamiento con ultrasonido

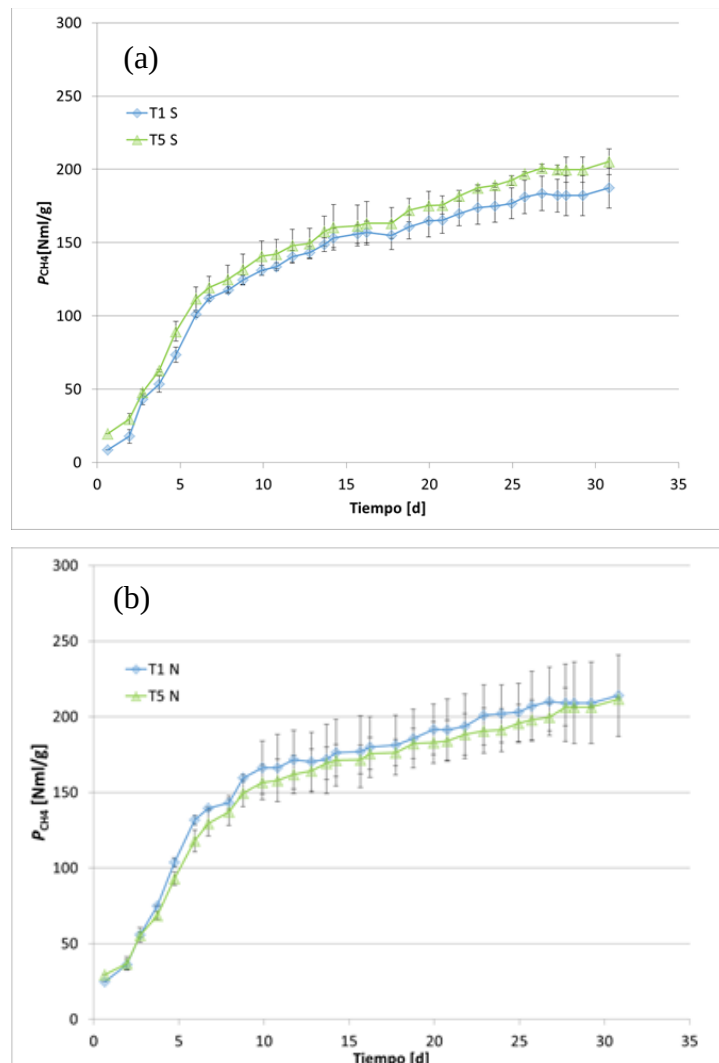


Figura 16: Productividad de metano acumulado obtenido durante el ensayo BMP con residuo olivícola sin pretratar y residuo pretratado con ultrasonido: (a) alperujo sur, (b) alperujo norte.

En la figura 16 (a), gráfica de productividad de metano correspondiente al alperujo de la zona sur, se observó que ambas curvas se comportan de manera similar. El pretratamiento con ultrasonido generó un aumento de la productividad de metano de 9,6%, sin embargo, al analizar estadísticamente los resultados se obtuvo que no existió una diferencia significativa entre T1 y T5 (ultrasonido, 30 min), es decir, no hubo diferencia entre realizar o no el pretratamiento ultrasónico al residuo del sur.

Al analizar la figura 16 (b), para el alperujo de la zona norte se observó, al igual que para el alperujo de la zona sur, un comportamiento similar entre T1 y T5. Sin embargo para este caso el

pretratamiento con ultrasonido generó una disminución de la productividad de metano de 1%. Al realizar un análisis estadístico se determinó que no existen diferencias significativas entre T1 y T5.

Por lo que se puede afirmar que estadísticamente el pretratamiento con ultrasonido no fue efectivo para ambos tipos de alperujos estudiados. Sin embargo, el alperujo de la zona sur, a diferencia del alperujo del norte, mostró un aumento en la productividad. Esto se pudo deber al contenido de agua del alperujo del sur superior en un 55 % al de la zona norte; ya que la alta concentración de sólidos totales contenidos en el residuo pudo causar que el pretratamiento no fuera efectivo en el alperujo del norte. Una mayor concentración de sólidos totales puede obstaculizar la cavitación y por tanto la formación de micro burbujas, por lo que el efecto del pretratamiento ultrasónico, como la solubilización de materia orgánica, se ve favorecida mientras se disminuye la concentración de sólidos totales (Gianico et al., 2013).

Es probable, en el caso del alperujo del norte, que la energía entregada por el ultrasonido haya inducido la aglomeración de partículas, aumentando así el tamaño de partícula, disminuyendo ligeramente o manteniendo constantes los niveles de solubilización (González-Fernández, Sialve, Bernet, & Steyer, 2012), esto a pesar de que T5 en el alperujo del norte mostró un aumento de un 84% de carbohidratos solubles, ya que estos no necesariamente eran biodegradables.

5.4.3 Pretratamientos térmicos

Se consideraron pretratamientos térmicos a alta temperatura T2 (120°C, 3 h) y baja temperatura T7 (30°C, 24 h). En la figura 17 se presenta la productividad de metano al realizar T2 y T7 en ambos tipos de alperujo previo a digestión anaerobia.

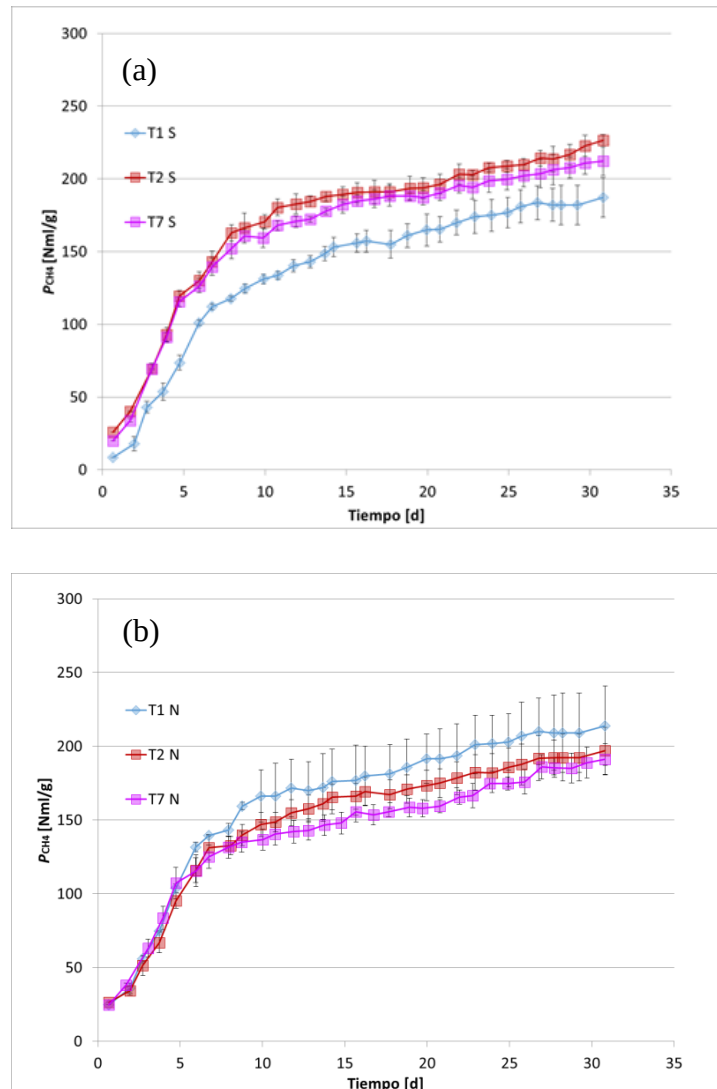


Figura 17: Productividad de metano acumulado obtenido durante el ensayo BMP con residuo olivícola sin pretratar y residuo pretratado térmicamente: (a) alperujo sur, (b) alperujo norte.

En la figura 17 (a) se observó la productividad de metano para el alperujo sur T2 y T7 tienen una velocidad de producción mayor que T1, ambas con un comportamiento similar hasta el día 7. Se observó que el día 10, T7 y T2 aumentaron la velocidad de productividad de metano, siendo T2 el que aumento la velocidad más notoriamente. Mientras la productividad de T1 se mantiene a velocidad constante.

Se analizó el último día del ensayo, se observó que T2 y T7 obtuvieron una mayor productividad de metano aumentando en 20,9% y 13,3% respecto a T1 respectivamente. Sin embargo sólo T2 tuvo diferencias significativas con T1.

El aumento de la biodegradabilidad de ambos pretratamientos, como también el aumento de velocidad en el día 10, pudo deberse a que T2 mostró un aumento en la solubilización de carbohidratos en un 283%, mientras que T7 un aumento de un 26%. La materia orgánica soluble pudo ser hidrolizada en la primera etapa de la digestión de manera más rápida, lo que podría verse reflejado en una mayor velocidad de producción de metano que T1.

Al analizar la figura 17 (b), correspondiente a la productividad de metano al utilizar alperujo del norte, se observó un panorama distinto donde ambos pretratamientos no favorecieron la digestión anaerobia, ya que se observa una menor productividad. Durante los primeros cinco días se observó que T1, T2 y T7 tuvieron la misma velocidad de producción de metano, al día seis la velocidad de producción de metano de T2 y T7 comienza a disminuir, mientras que la de T1 permanece constante y aumenta el día 8. T2 y T7 disminuyeron la productividad respecto a T1 en un 7,9% y 10,6 % respectivamente. Sin embargo, ninguno de los pretratamientos térmicos presentó diferencias significativas respecto a T1, es decir, estadísticamente es indiferente realizar los pretratamientos térmicos para el alperujo de la zona norte.

Estos resultados indican que, a pesar de que T2 mostró un aumento de 16% de DQOs y un aumento de 97% de carbohidratos solubles, la productividad no aumentó, ya que probablemente lo solubilizado fue materia orgánica no biodegradable. La disminución de la productividad pudo deberse a la posible formación de compuestos recalcitrantes, en lugar de compuestos biodegradables.

El resultado del alperujo norte pudo deberse a que al ser sometido al pretratamiento a alta temperatura se favoreció la formación de compuestos fenólicos, los que pueden inhibir en cierto grado a los microorganismos (Taherzadeh & Karimi, 2008), disminuyendo la producción de metano respecto a T1, pero no lo suficiente para ser considerado perjudicial estadísticamente. No obstante, para el alperujo de la zona sur el pretratamiento a alta temperatura probablemente favoreció la hidratación de la celulosa, eliminando parte de la hemicelulosa y parte de la lignina aumentando la biodisponibilidad de la materia orgánica (Rincón et al., 2013).

5.4.4 Pretratamientos químicos

En la figura 18 se presentan gráficos de la productividad de los pretratamientos realizados utilizando químicos, NaOH y CaCO_3 (T3 y T4), además del pretratamiento a baja temperatura (T7), esto para determinar su influencia en el pretratamiento químico, ya que forma parte de él.

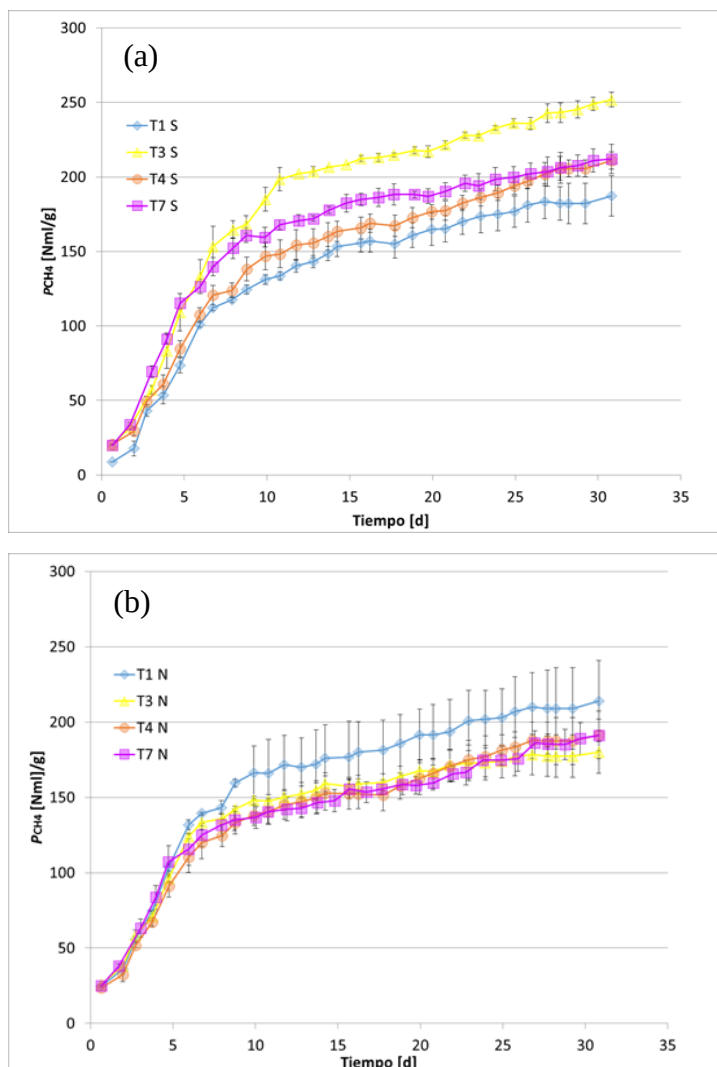


Figura 18: Productividad de metano acumulado obtenido durante el ensayo BMP con residuo olivícola sin pretratar y residuo pretratado con NaOH y CaCO_3 . (a) alperujo sur, (b) alperujo norte.

Al analizar la figura 18 (a) de productividad de metano correspondiente al alperujo de la zona sur se observó durante los primeros 5 días, T3 y T7 tienen velocidades de productividad de metano similares, mientras que T4 y T1 se comportan de forma parecida, pero con una velocidad de productividad inferior. Adicionalmente se observó que en los días 6 y 9, T3 aumentó su velocidad de productividad de metano, mientras que la velocidad de T7 en el día 9 comenzó a disminuir. El

día ocho, T4 aumenta su velocidad de productividad de metano respecto a T1, mientras que T1 permanece con una velocidad constante.

Al analizar estadísticamente las productividades del último día correspondiente a cada pretratamiento químico evaluado, sólo T3 tuvo una diferencia significativa con T1, aumentando la productividad en un 34,5%. Adicionalmente T4 y T7 aumentaron la productividad de metano en un 12,7% y 13,3%, respectivamente, sin que esto signifique una mejora significativa para el alperujo sin tratar.

Respecto a los resultados obtenidos, se puede afirmar que es necesario potenciar el pretratamiento térmico a baja temperatura con NaOH para obtener diferencias significativas de productividad de metano respecto a sin realizar pretratamiento, ya que el pretratamiento térmico a baja temperatura no es suficiente por si sólo (existe una diferencia significativa entre T3 y T7).

El pretratamiento químico T3, que mostró una mayor biodegradabilidad, no muestra un aumento de solubilización de materia orgánica, pero si se observa una mayor concentración de proteínas solubles. La mejora de productividad de metano respecto a T1 se debió a que probablemente T3 alteró macromoléculas del residuo, para volverlas biodegradables, no obstante éstas no se redujeron de tamaño lo suficiente como para ser cuantificadas en la fase soluble. Debido a esto es que no se observó un aumento de DQOs, ni carbohidratos solubles.

Adicionalmente, el pretratamiento alcalino de residuos lignocelulósicos genera diversos efectos como: aumento de área superficial interna, solubilización y alteración de la estructura de la lignina (Zheng et al., 2014).

El pretratamiento a baja temperatura, T7, produjo una solubilización de carbohidratos significativa respecto a T1, por lo que pudo facilitar el proceso de hidrólisis quedando de manifiesto al tener una velocidad de producción de metano superior a T1 y T4 durante los primeros cinco días, por lo que al realizar este pretratamiento térmico a baja temperatura, T7, se obtuvieron mejores resultados que al adicionar CaCO_3 , de lo que se puede deducir que probablemente la presencia del químico produjo compuestos no biodegradables, debido a las reacciones químicas que ocurren, es decir, la adición de CaCO_3 no aumentó la biodegradabilidad de forma significativa.

Como ya se mencionó anteriormente, T4 de igual manera mostró un aumento de productividad de metano aunque no significativo, esto pudo deberse a que mostró un aumento de solubilidad de proteínas en un 240%. Adicionalmente se sabe que el calcio es esencial para el crecimiento de

ciertas cepas de metanogénicas y para la formación de conjuntos microbianos. Por otra parte, ayuda a prevenir la acidificación del medio por la producción de AGV durante la fase de acidogénica, ya que CaCO_3 puede actuar como *buffer*. Por otra parte, según estudios a una concentración de 5 g/L de CaCO_3 hay un aumento en la formación de biofilm en materiales lignocelulósicos y en la biomasa (Ruggeri et al., 2015).

Al observar la figura 18 (b) correspondiente a la productividad de metano del alperujo de la zona norte es posible notar que durante los primeros seis días las curvas correspondientes a T1, T3, T4 y T7 se comportan de forma parecida, sin embargo en el día ocho T1 aumenta la velocidad de producción de metano separándose de las demás curvas. Conforme a lo descrito anteriormente, gráficamente es posible ver que los pretratamientos no generaron ningún beneficio, por el contrario, perjudicaron la producción de metano disminuyendo la productividad de metano. Pese a esta observación, se determinó que no existen diferencias significativas entre T1 con T3, T4 y T7. Es decir, estadísticamente los pretratamientos no benefician ni perjudican, sin embargo se obtuvo que la productividad disminuyó en 15,8%, 10,5%, 10,6 %. Estos resultados indican que probablemente los pretratamientos realizados generaron compuestos no biodegradables.

Posterior al análisis de las figuras correspondientes a los pretratamientos químicos es posible deducir que las características del alperujo a pretratar influyeron en el resultado obtenido, ya que para el alperujo de la zona sur se encontró un pretratamiento beneficioso, T3, en donde se aumentó la productividad en un 34,5 %. Sin embargo, al aplicar los mismos pretratamientos a un alperujo de diferente origen, zona norte, con características diferentes (por ejemplo sólidos totales) no se tuvieron resultados favorables, observando que ningún pretratamiento químico benefició la productividad de manera significativa.

5.4.5 Pretratamientos combinados

A continuación se muestran las productividades de los pretratamientos combinados que consistieron en la aplicación de pretratamientos térmicos y químicos. Adicionalmente se encuentran las curvas de ambos pretratamientos químicos y térmico a alta temperatura con el objetivo de visualizar el cambio generado al combinar estos pretratamientos.

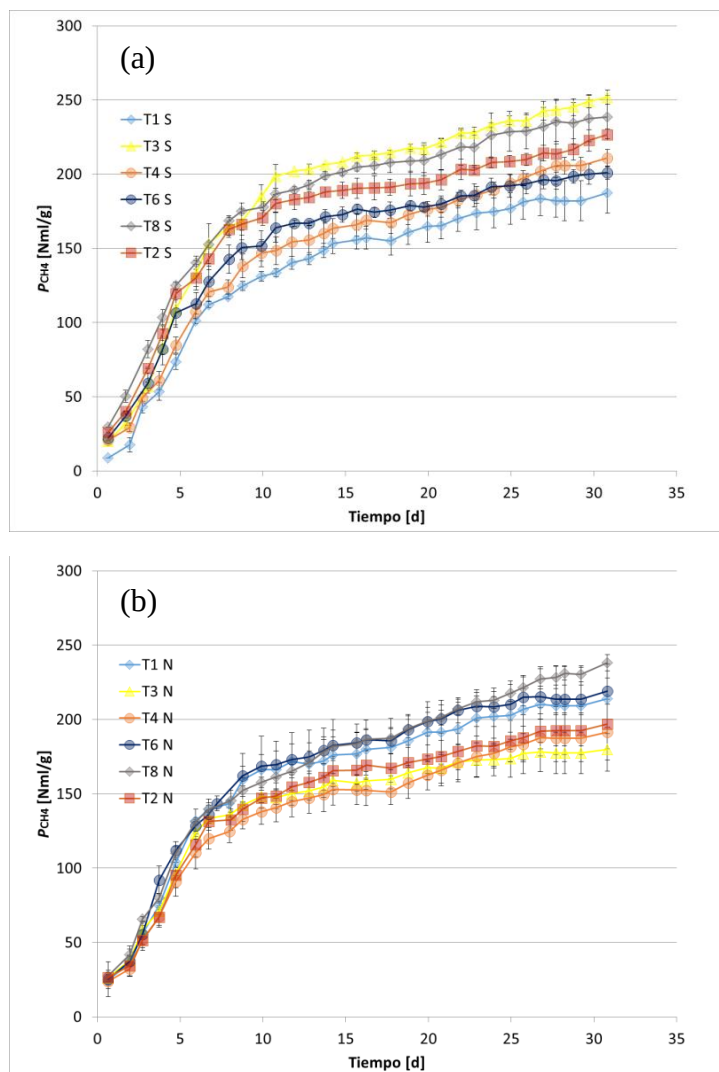


Figura 19: Productividad de metano acumulado obtenido durante el ensayo BMP con residuo olivícola sin pretratar y residuo pretratado con NaOH/CaCO₃ y posterior pretratamiento térmico. (a) alperujo sur, (b) alperujo norte.

En la figura 19 (a), la gráfica de productividades de metano correspondiente al alperujo de la zona sur es posible observar que T8 (NaOH, 120°C, 3h) mostró una velocidad de producción de metano superior a T6 (CaCO₃, 120°C, 3h) durante los primeros días del ensayo. No obstante, el día 10 se observó un aumento de velocidad de producción de metano para ambos pretratamientos. Adicionalmente en el día 5 se observó que T6 aumentó su productividad de metano, pero en menor medida que T8.

Los pretratamientos térmicos químicos tuvieron T6 y T8 tuvieron un aumento de productividad de metano de 7,3 % y 27,4%, sólo T8 mostrando diferencias significativas respecto a T1. Adicionalmente, es posible notar que T3 y T8 son los pretratamientos que resultan más

beneficiosos. Sin embargo entre T3 (NaOH, 30°C, 24h) y T8 (NaOH, 120°C, 3 h) se estableció que no hay diferencias significativas.

La disminución de productividad al utilizar alta temperatura en presencia de NaOH, pudo haber generado solubilización de materia orgánica, tal como se mostró en la sección anterior, sin embargo ésta pudo eventualmente ser no biodegradable. Por lo que la adición de NaOH, a 30 °C fue suficiente para solubilizar materia orgánica biodegradable.

También es importante señalar que entre T2 (120°C, 3 h) y T8 (con aumentos de productividad de metano 20,9% y 27,4% respectivamente) no hay diferencias significativas, es decir, no hay diferencias si no se adiciona al alperujo NaOH hasta llegar a 12 pH, (manteniendo el pretratamiento térmico a alta temperatura).

Por otra parte, es posible observar que el químico CaCO_3 no tuvo efectos favorables significativos en la digestión anaerobia para el alperujo sur. Al utilizarse en pretratamiento combinado a alta temperatura (T6) la productividad de metano disminuyó en comparación a T4 (CaCO_3 , 30°C, 24h), esto pudo deberse a que el alperujo con el CaCO_3 sometido a alta temperatura pudo favorecer la formación de compuestos no biodegradables.

Luego al analizar la gráfica de productividad del alperujo de la zona norte es posible observar que durante los primeros siete días del ensayo T8 y T6 poseen un comportamiento similar a T1, sin embargo, T8 en los días 12 y 24 aumenta la velocidad de productividad de metano, finalmente logrando ser el pretratamiento con un mayor porcentaje de aumento de productividad de metano respecto al alperujo sin pretratar.

Cabe destacar que T6 y T8 fueron los únicos pretratamientos que presentaron mejoras de productividad de metano respecto a T1 para el alperujo norte, esto concuerda con la solubilización de proteínas de 184% y 248%, respectivamente. Como también de carbohidratos 133% y 36%. A pesar de esto, se determinó que ningún pretratamiento combinado, T6 y T8 presenta una diferencia significativa con T1.

Conforme a lo analizado, la realización de un determinado pretratamiento no implica que pueda resultar beneficioso para todos los tipos de residuos olivícolas, más en específico, de la misma variedad de olivo pero de diferentes origen, que posean diferentes características.

Tabla 5: Resultados obtenidos al finalizar digestión anaerobia, Alperujo Sur.

T	$P_{biogás}$ [Nml/g]	Variación $P_{biogás}$ [%]	Composición CH ₄ [%]	P_{CH_4} [Nml/g]	Variación CH ₄ [%]
T1	285,63		69,5	187,48	
T2 (*)	350,91	22,9	68,2	226,91	21,0
T3 (*)	368,94	29,2	69,5	251,89	34,5
T4	293,19	2,6	70,6	211,07	12,7
T5	306,88	7,4	69,6	205,2	9,6
T6	312,12	9,3	68,4	200,88	7,3
T7	321,62	12,6	69,2	212,13	13,3
T8 (*)	345,96	21,2	69,0	238,67	27,4

(*) Pretratamientos que poseen diferencias significativas respecto a T1, alperujo sin pretratar.

Tabla 6: Resultados obtenidos al finalizar digestión anaerobia, Alperujo Norte.

T	$P_{biogás}$ [Nml/g]	Variación Biogás [%]	Composición CH ₄ [%]	P_{CH_4} [Nml/g]	Variación CH ₄ [%]
T1	322,57		69,1	213,91	
T2	313,70	-2,8	69,7	196,62	-7,9
T3	272,77	-15,4	68,6	180,05	-15,8
T4	289,77	-10,2	68,3	191,46	-10,5
T5	325,92	1,0	68,5	211,83	-1,0
T6	336,41	4,3	69,6	219,10	2,4
T7	299,63	-7,1	68,7	191,25	-10,6
T8	350,47	8,7	68,4	238,3	11,4

En la tabla 5 se observa que para el alperujo de la zona sur todos los pretratamientos lograron un aumento en la productividad, aunque no necesariamente un aumento significativo. Sin embargo, según la tabla 6 para el alperujo de la zona norte sólo los pretratamientos combinados T6 y T8 presentan un aumento, aunque no significativo. Respecto a la composición del biogás en las tablas 5 y 6 se presenta la composición metano al final del ensayo, en donde para ambos tipos de alperujo no se observaron mayores diferencias.

Del presente análisis se obtuvieron resultados radicalmente distintos en ambos tipos de alperujos, en el proveniente de la zona sur presentaron diferencias significativas T2, T3 y T8 y ninguno para el alperujo de la zona norte. Por lo que es posible afirmar que para la implementar la mejora de digestión anaerobia mediante pretratamientos es necesaria una caracterización previa. Estos resultados pueden deberse a los posibles compuestos polifenólicos y polialcoholes, considerados inhibitorios y tóxicos para microorganismos que pueden estar presentes en mayor concentración en el alperujo del norte (Ruggeri et al., 2015).

Otro factor que probablemente influyó en la efectividad de los pretratamientos en el alperujo de la zona norte es el contenido de agua. En estudios previos se ha visto que al diluir el alperujo se obtuvo una mejora en la producción de metano (Borja et al., 2002). Adicionalmente (Ruggeri et al., 2015) agregó agua a residuos olivícolas aumentando la producción de biogás en 57 veces. El efecto que provoca la dilución puede deberse a que mitiga el pH ácido del residuo, como también disminuye la concentración de polifenoles dentro del medio en donde ocurre la digestión anaerobia. En la caracterización inicial se observó que los sólidos totales por gramo de muestra del alperujo norte fueron superiores en un 55% respecto al alperujo de la zona sur, por lo que considerando lo anterior los resultados obtenidos para el alperujo de la zona norte puedan deberse a la alta cantidad de sólidos totales y el efecto que esto tiene en los pretratamientos y en la misma digestión, como por ejemplo en el pretratamiento con ultrasonido, en donde en un estudio realizado, el efecto del pretratamiento con ultrasonido se vuelve más evidente a mayor dilución o menos gramos de sólidos totales por gramos de muestra, ya que aumentó la solubilización de materia orgánica y compuestos fenólicos (Gianico et al., 2013).

Considerando lo anterior, es que para trabajos futuros se recomienda estudiar la dilución o contenido de agua llevando el alperujo de la zona norte a la misma concentración de sólidos totales del alperujo del sur. Este último, con un contenido de sólidos totales de 0,21 g ST/g, mientras que el alperujo de la zona norte 0,33 g ST/g, por lo que para que el alperujo de la zona norte tenga la misma concentración de sólidos totales, se debe agregar 0,55 g de agua por g de muestra.

5.5 Caracterización post-digestión anaerobia

Al finalizar la digestión anaerobia se caracterizó cada reactor, determinando el contenido de nitrógeno amoniacal [mg N/L] (figura 20) y DQOs [mg O₂/L] (figura 21) y AGV.

5.5.1 Nitrógeno amoniacal

El nitrógeno orgánico es hidrolizado a formas amoniales durante la digestión anaerobia. Se puede observar que en general que la caracterización final de los ensayos correspondientes al alperujo norte poseen menor concentración de nitrógeno amoniacal, sin embargo lo esperable que estos sean los que posean mayor concentración de nitrógeno amoniacal debido al contenido inicial de nitrógeno orgánico superior al del alperujo de la zona sur, como también un mayor

contenido de proteínas. Esto puede indicar que el nitrógeno orgánico del alperujo de la zona norte no fue hidrolizado en su totalidad.

Adicionalmente se puede observar que todos los ensayos, correspondientes a ambos tipos de alperujo poseen una concentración inferior a 0.2 g/L de nitrógeno amoniacal (T. Liu & Sung, 2002), lo que indica que no hubo en ningún caso inhibición de por alta concentración de nitrógeno amoniacal.

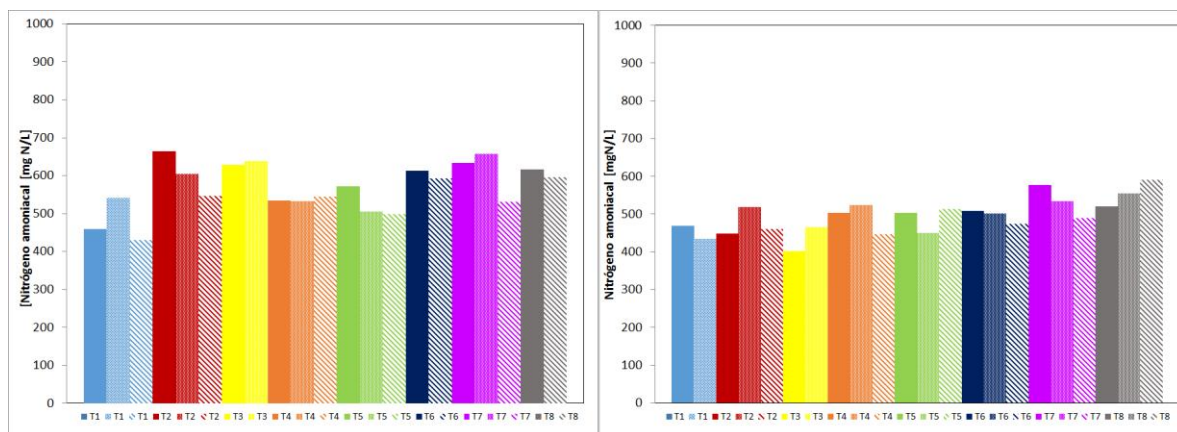


Figura 20: Nitrógeno amoniacal (a) Alperujo sur, (b) Alperujo norte.

5.5.2 DQO

Al analizar los gráficos de DQO soluble se logra una reducción de la materia orgánica hasta un rango entre 1- 2 mg O₂/L.

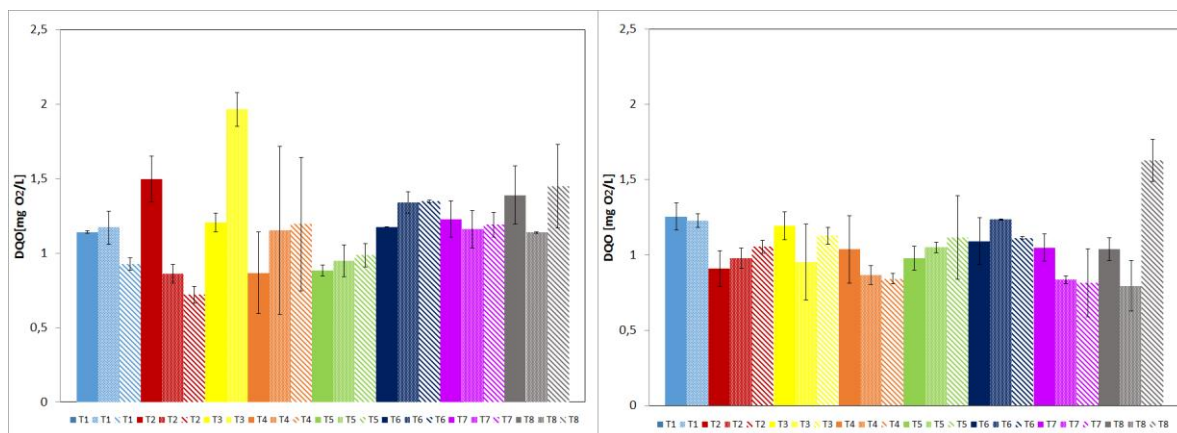


Figura 21: DQO digestato, (a) Alperujo Sur (b) Alperujo norte.

5.5.3 AGV

Al analizar las muestras de todos los reactores según el método ya mencionado en materiales y métodos se observó que estos se encontraban en bajo el límite de detección, lo que indica que no hubo acumulación de estos durante la digestión, es decir, fueron utilizados para la producción de metano.

6. Evaluación energética

Es necesario realizar una evaluación energética con el fin de comparar las mejores opciones de pretratamiento para el alperujo de la zona sur. En base a esto se podrá tomar una mejor decisión respecto al pretratamiento a realizar en la almazara de la zona sur. La almazara norte no será considerada para el análisis ya ningún pretratamiento presentó diferencias significativas.

Del análisis de la sección previa se obtuvo que T3 y T8 presentaron diferencias significativas respecto a T1, sin embargo, entre ellos no hubo diferencia significativa aunque presenten diferentes porcentajes de aumento de productividad de 34,5% y 27,4% respectivamente. Debido a esto es que se evalúa la energía necesaria para en el caso de T3, mantener el alperujo durante 24 horas a 30°C y para el caso de T8 durante 3 horas a 120°C. En ambos pretratamientos se debe adicionar NaOH, por lo que éste no será un factor a evaluar.

Para realizar los cálculos se realizaron los siguientes supuestos:

- c_p del alperujo no varía con la temperatura
- Temperatura inicial del alperujo es de 20°C.

Para calcular la energía requerida en ambos pretratamientos se definió:

1. Energía de calentamiento necesaria para llevar el alperujo desde la temperatura inicial a la requerida (E_1).

Para ambos casos a evaluar, T3 y T8, la energía se definió como:

$$E_1(T3) = m * c_p * \Delta T_{T3} \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$E_1(T8) = m * c_p * \Delta T_{T8} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Dónde:

ΔT_{T8} : Diferencia entre la temperatura a la que se desarrolla el pretratamiento T8 y la inicial del alperujo, suponiendo que es 20°C.

ΔT_{T3} : Diferencia entre la temperatura a la que se desarrolla el pretratamiento T3 y la inicial del alperujo.

Luego de definir las energías de mantenimiento, se calculó una razón entre ellas con el fin de realizar una comparación:

$$\frac{E_1(T8)}{E_1(T3)} = \frac{m * c_p * \Delta T_{T8}}{m * c_p * \Delta T_{T3}} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Debido a que se compara la misma masa de alperujo, se obtiene:

$$\frac{E_1(T8)}{E_1(T3)} = \frac{\Delta T_{T8}}{\Delta T_{T3}} = \frac{(120^\circ C - 20^\circ C)}{(30^\circ C - 20^\circ C)} = 10$$

$$E_1(T8) = 10E_1(T3) \quad (\text{Ecuación 4})$$

2. Energía de mantenimiento necesaria para mantener la temperatura del alperujo (E_2).

$$E_2(T8) = U_{T8} * A * \Delta T_{T8} * t_{T8} \quad (\text{Ecuación 5})$$

$$E_2(T3) = U_{T3} * A * \Delta T_{T3} * t_{T3} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Dónde:

A: Área de transferencia de calor

U_{T8} : Coeficiente global de transferencia de calor, asociado al pretratamiento T8

U_{T3} : Coeficiente global de transferencia de calor, asociado al pretratamiento T3

t_{T8} : Tiempo duración de pretratamiento T8, 3 h.

t_{T3} : Tiempo duración de pretratamiento T3, 24 h.

Se determinó los coeficientes globales de transferencia de calor en ambos casos (ver anexo A3):

$$U_{T8} = \frac{1}{h_{T8}}^{-1} = h_{T8} = 3,75 \frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C}$$

$$U_{T3} = \frac{1}{h_{T3}}^{-1} = h_{T3} = 2,11 \frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C}$$

Posteriormente se realizó una comparación de energías de mantenimiento:

$$\frac{E_2(T8)}{E_2(T3)} = \frac{U_{T8} * A * \Delta T_{T8} * t_{T8}}{U_{T3} * A * \Delta T_{T3} * t_{T3}} \quad (\text{Ecuación 7})$$

$$\frac{E_2(T8)}{E_2(T3)} = \frac{3,75 \frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C} * 100^\circ C * 3 h * 3600 \frac{s}{h}}{2,11 \frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C} * 10^\circ C * 24 h * 3600 \frac{s}{h}} = 2,2$$

$$E_2(T8) = 2,2E_2(T3) \quad (\text{Ecuación 8})$$

Conforme al análisis realizado se obtuvo como resultado que para llevar el alperujo desde la temperatura inicial, 20°C, hasta 120°C (T8), se necesita 10 veces la energía que se requiere para llevar el alperujo desde la temperatura inicial hasta 30°C (T3). Por otra parte, para mantener la

temperatura del alperujo por el tiempo de duración del pretratamiento, para T8 se necesita aproximadamente el doble de la energía que se requiere para el pretratamiento T3.

Se concluyó que en términos energéticos es más conveniente realizar el pretratamiento T3, ya que requiere menos energía que T8.

Desde el punto de vista operacional, también es favorecedor el pretratamiento T3, ya que la plantas disponen de agua caliente (40°C-50°C) para el proceso de batido, la que parte de ella puede destinarse eventualmente para calentar el alperujo como lo requiere el pretratamiento T3.

7. Conclusiones

En el presente trabajo se evaluaron los efectos de diferentes pretratamientos sobre dos tipos de alperujo, provenientes de la zona norte y de zona sur: solubilización de materia orgánica, proteínas, carbohidratos y finalmente la influencia sobre la digestión anaerobia de los residuos olivícolas, evaluando la productividad de metano (P_{CH_4} ml/g), estos resultados fueron analizados estadísticamente en primera instancia con test de Fisher para establecer igualdad de varianzas, y luego prueba t con el fin de determinar diferencias estadísticamente significativas con un nivel de confianza de 95% entre los pretratamientos realizados. Por lo tanto en base a los resultados fue posible concluir:

Al evaluar el pretratamiento con ultrasonido no se obtuvieron cambios significativos para ambos alperujos.

Al realizar pretratamientos térmicos a 30°C y 120°C por 24 y 3 horas respectivamente, se obtuvieron resultados diferentes para los dos alperujos: para el de la zona sur solo se observó diferencias significativas en pretratamiento a 120°C, con un aumento de productividad de metano de 20,9%. Para el alperujo de la zona norte no se obtuvo resultados con diferencias significativas.

La aplicación de pretratamiento químico con NaOH a 30°C durante 24 horas produjo para el alperujo de la zona sur una mejora significativa en la productividad de metano aumentando en un 34,5%. Por el contrario, el alperujo de la zona norte no presentó mejoras significativas.

En cuanto, el pretratamiento químico con $CaCO_3$ no produjo diferencias significativas para ambos alperujos.

Al evaluar los efectos de los pretratamientos combinados se determinó que:

Para el alperujo de la zona sur mejoró significativamente la productividad de metano en un 27,4% al realizar pretratamiento térmico químico con NaOH, 120°C durante 3 horas. Mientras que el pretratamiento con $CaCO_3$, 120°C por 3 horas no mostró diferencias significativas.

Para el alperujo de la zona norte ningún pretratamiento combinado mostró diferencias significativas.

Adicionalmente, para el alperujo del sur se determinó que no hubo diferencias significativas entre el pretratamiento químico NaOH realizado a 30°C o 120°C. Por lo que al realizar una evaluación energética, se determinó que la opción más prometedora para la almazara de la zona sur es realizar el pretratamiento químico con NaOH, a 30°C, debido a que presentó una mayor productividad de metano y un menor consumo energético. Mientras que para la almazara de la zona norte, debido a que no presentó resultados con diferencia significativa, se recomienda no realizar ningún pretratamiento estudiado en la presente memoria.

Finalmente se puede concluir que al evaluar una mejora en la productividad de metano, utilizando distintos alperujos se debe tener en consideración las características del residuo, como contenido de agua y compuestos propios de olivo, ya que al aplicar pretratamientos a alperujos con características diferentes, estos no necesariamente generarán las mismas respuestas de productividad de metano.

8. Referencias

- American Public Health Association, American Water Works Association, W. E. F. (1999). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.
- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J. L., Guwy, A. J., ... van Lier, J. B. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 59(5), 927–934. <http://doi.org/10.2166/wst.2009.040>
- AOAC International. (1980). Official Methods of Analysis. Washington, D.C.
- AOAC International. (2000). Official Methods of Analysis. Gaithersburg, USA.
- Appels, L., Baeyens, J., Degreè, J., & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(6), 755–781. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2008.06.002>
- Azbar, N., Keskin, T., & Catalkaya, E. C. (2008). Improvement in anaerobic degradation of olive mill effluent (OME) by chemical pretreatment using batch systems. *Biochemical Engineering Journal*, 38(3), 379–383. <http://doi.org/10.1016/j.bej.2007.08.005>
- Azbar, N., Tutuk, F., & Keskin, T. (2009). Biodegradation performance of an anaerobic hybrid reactor treating olive mill effluent under various organic loading rates. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(6), 690–698. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2009.02.009>
- Borja, R., Martín, A., Alonso, V., García, I., & Banks, C. J. (1995). Influence of different aerobic pretreatments on the kinetics of anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Water Research*, 29(2), 489–495. [http://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00180-F](http://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00180-F)
- Borja, R., Rinco, B., Raposo, F., Alba, J., & Martí, A. (2002). A study of anaerobic digestibility of two-phases olive mill solid waste (OMSW) at mesophilic temperature, 38.
- Bradford, M. M. (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72(1-2), 248–254. [http://doi.org/10.1016/0003-2697\(76\)90527-3](http://doi.org/10.1016/0003-2697(76)90527-3)
- Cengel, Y. (2006). *Mecánica de fluidos: Fundamentos y aplicaciones*. (McGraw-Hill, Ed.).
- Cengel, Y. (2007). *Transferencia de calor y masa. Un enfoque práctico*. (McGraw-Hill, Ed.).

- Retrieved from https://www.ucursos.cl/usuario/cfd91cf1d8924f74aa09d82a334726d1/mi_blog/r/Transferencia_de_Calor_y_Masa_-_Yunus_Cengel_-_Tercera_Edicion.pdf
- Centro de Energías Renovables. (2012). *Biomasa*.
- Chandra, R., Takeuchi, H., Hasegawa, T., & Kumar, R. (2012). Improving biodegradability and biogas production of wheat straw substrates using sodium hydroxide and hydrothermal pretreatments. *Energy*, 43(1), 273–282. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2012.04.029>
- Cheng, X.-Y., & Liu, C.-Z. (2010). Enhanced biogas production from herbal-extraction process residues by microwave-assisted alkaline pretreatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(1), 127–131. <http://doi.org/10.1002/jctb.2278>
- ChileOliva. (2013). Informe mercado. Retrieved from <http://www.chileoliva.cl/files/informemercado2013.pdf>
- ChileOliva. (2014a). *Informe Anual Mercado Nacional de Aceite de Oliva*. Santiago, Chile.
- ChileOliva. (2014b). *Informe anual mercado nacional de aceite de oliva*. Santiago, Chile.
- ChileOliva. (2015a). Características de Chile. Retrieved from <http://www.chileoliva.cl/index.php/productor/ventajas>
- ChileOliva. (2015b). La oliva en Chile. Retrieved from <http://www.chileoliva.cl/index.php/aceite/la-oliva-en-chile>
- ChileOliva. (2015c). Variedades. Retrieved from <http://www.chileoliva.cl/index.php/aceite/variedades>
- Departamento de Geofísica de la UDEC. (n.d.). Temperatura, dilatación térmica y gases. Retrieved from <http://old.dgeo.udec.cl/~juaninzunza/docencia/fisica/cap12.pdf>
- Deublein, D., & Steinhauser, A. (2008). Biogas from waste and renewable source: an introduction (Weinheim:).
- Dubois, Michel, y otros. (1956). Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. In M. Division of Biochemistry, University of Minesota, St. Paul (Ed.) (pp. 350–356.).
- Duque García, A. (2015). Pretratamiento de extrusión reactiva para la producción de bioetanol a partir de paja de cebada, 305.
- El olivo. (2015). Información y noticias sobre el aceite de oliva. Retrieved from

- http://www.aceitedeoliva.net/el_olivo.php
- Eroğlu, E., Eroğlu, İ., Gündüz, U., Türker, L., & Yücel, M. (2006). Biological hydrogen production from olive mill wastewater with two-stage processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(11), 1527–1535. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.06.020>
- Ferreira, L. C. G. (2013). Evaluación De La Biodegradabilidad Anaerobia De Residuos Orgánicos Pre-Tratados Térmicamente, 363.
- Fountoulakis, M. S., Dokianakis, S. N., Kornaros, M. E., Aggelis, G. G., & Lyberatos, G. (2002). Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Water Research*, 36(19), 4735–4744. [http://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00184-7](http://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00184-7)
- Frederick, R. (2006). Apuntes para transferencia de calor. Universidad de Chile.
- García, E., & Barret, D. M. (2002). Preservative treatments for fresh-cut fruits and vegetables. EE.UU.
- Gianico, A., Braguglia, C. M., Mescia, D., & Mininni, G. (2013). Ultrasonic and thermal pretreatments to enhance the anaerobic bioconversion of olive husks. *Bioresource Technology*, 147, 623–626. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.054>
- González-Fernández, C., Sialve, B., Bernet, N., & Steyer, J. P. (2012). Comparison of ultrasound and thermal pretreatment of *Scenedesmus* biomass on methane production. *Bioresource Technology*, 110, 610–616. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.043>
- Hartmann, H., Angelidaki, I., & Ahring, B. K. (2000). Increase of anaerobic degradation of particulate organic matter in full-scale biogas plants by mechanical maceration. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 41(3), 145–153.
- Instituto de Investigaciones Agropecuarias. (n.d.). Manual del cultivo del olivo. Retrieved from <http://www2.inia.cl/medios/biblioteca/boletines/NR30549.pdf>
- Kim, S., & Holtzapple, M. T. (2005). Lime pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn stover. *Bioresource Technology*, 96(18), 1994–2006. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.01.014>
- Kratky, L., & Jirout, T. (2011). Biomass Size Reduction Machines for Enhancing Biogas Production. *Chemical Engineering & Technology*, 34(3), 391–399.

<http://doi.org/10.1002/ceat.201000357>

- Kumakura, M., & Kaetsu, I. (1983). Effect of radiation pretreatment of bagasse on enzymatic and acid hydrolysis. *Biomass*.
- La Cara, F., Ionata, E., Del Monaco, G., Marcolongo, L., Gonçalves, M. R., & Marques, I. P. (2012). Olive mill wastewater anaerobically digested: Phenolic compounds with antiradical activity. *Chemical Engineering Transactions*, 27, 325–330. <http://doi.org/10.3303/CET1227055>
- Liu, C.-Z., & Cheng, X.-Y. (2009). Microwave-Assisted Acid Pretreatment for Enhancing Biogas Production from Herbal-Extraction Process Residue. *Energy & Fuels*, 23(12), 6152–6155. <http://doi.org/10.1021/ef900607f>
- Liu, T., & Sung, S. (2002). Ammonia inhibition on thermophilic aceticlastic methanogens. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 45(10), 113–120.
- Luchsinger, L., & Escalona, V. (2008). Una revisión sobre frutas y hortalizas mínimamente procesadas en fresco.
- Melo, E., & Kennedy, J. F. (1988). Cellulose hydrolysis (biotechnology monographs, Vol. 3) edited by L.-T. Fan, M. M. Gharpuray and Y.-H. Lee, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris and Tokyo, 1987. pp. viii + 198, price DM168.00. ISBN 3-540-17671-3. *British Polymer Journal*, 20(6), 532. <http://doi.org/10.1002/pi.4980200616>
- Ministerio de Energía. (2011). Manual del biogás. Retrieved from <http://www.fao.org/docrep/019/as400s/as400s.pdf>
- Ministerio de Energía. (2014). Agenda de energía. Retrieved from http://www.sec.cl/pls/portal/docs/PAGE/SEC2005/ACTUALIDAD/2014/LANZAMIENTO_AGENDA/AGENDAENERGIA.PDF
- Ministerio de Energía. (2015a). Aprende con energía. Retrieved from <http://www.aprendeconenergia.cl/index.php/energia-en-chile/matriz-energetica/matriz-energetica-primaria-y-secundaria>
- Ministerio de Energía. (2015b). Energías renovables. Retrieved from <http://www.energia.gob.cl/energias-renovables>
- Ministerio de Energía. (2015c). Hidrocarburos. Retrieved from <http://www.energia.gob.cl/hidrocarburos>

- Ministerio del Medio Ambiente. (2012). Estrategia nacional de energía. Retrieved from http://portal.mma.gob.cl/wp-content/uploads/2014/10/3_Estrategia-Nacional-de-Energia-2012-2030_Energia-para-el-Futuro.pdf
- Mollí de la Vall Major. (n.d.). Separacion del aceite de oloiva y sus impurezas. La centrifuga vertical. Retrieved from <http://www.molidelavallmajor.es/es/la-almazara/obtencion-en-frio-del-aceite-de-oliva-virgen-extra/separacion-del-aceite-de-oliva-y-sus-impurezas.-la-centrifuga-vertical>
- Mosey, F. ., & Fernandez, X. . (1984). Mathematical modeling of methanogenesis in sewage digestion. *Microbiological Methods for Environmental Biotechnology* (J.M. Grain, pp. 159–168). New York.
- Nielsen, S. S. (1994). *Introduction to the Chemical Analysis of Foods*. Ed. Jones and Bartlett Publishers. U.S.A.
- Nielsen, S. S. (2003). *Food Analysis*. Ed. Kluwer Academic/Plenum Publ.
- Nieto, P. (2006). *Desarrollo de equipos automatizados para la realización de ensayos anaerobios*.
- Ortega, E. (2015). Evaluación del uso de pre-tratamientos y de la razón sustrato / inóculo sobre el incremento en la producción de biogás generado a partir de la digestión anaerobia de residuos olivícolas.
- Oz, N. A., & Uzun, A. C. (2015). Ultrasound pretreatment for enhanced biogas production from olive mill wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 565–572. <http://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.04.018>
- Paraskeva, P., & Diamadopoulos, E. (2006). Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 81(9), 1475–1485. <http://doi.org/10.1002/jctb.1553>
- Pavlostathis, S. & Giraldo-Gómez, E. (1991). *Kinetics of anaerobic treatment: a critical review*.
- Peces, M., Astals, S., & Mata-alvarez, J. (2015). Effect of moisture on pretreatment efficiency for anaerobic digestion of lignocellulosic substrates. *Waste Management*, 46, 189–196. <http://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.022>
- Pérez, L. (2003). Aplicación de métodos combinados para el control del desarrollo del pardeamiento enzimático en pera (var. Blanquilla) mínimamente procesada.
- Porras, S. (2011). Producción de compost a partir de residuos sólidos de una planta de celulosa,

1–90.

Quiñones, J. M. J. (2016). *Jefe de producción Rio Negro S.A.*

Ramalho, R. S. (2003). *Tratamiento de Aguas Residuales*. España: Reverté.

Rincón, B., Borja, R., Martín, M. A., & Martín, A. (2009). Evaluation of the methanogenic step of a two-stage anaerobic digestion process of acidified olive mill solid residue from a previous hydrolytic–acidogenic step. *Waste Management*, 29(9), 2566–2573. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2009.04.009>

Rincón, B., Bujalance, L., Feroso, F. G., Martín, A., & Borja, R. (2013). Biochemical methane potential of two-phase olive mill solid waste: Influence of thermal pretreatment on the process kinetics. *Bioresource Technology*, 140, 249–255. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.090>

Rincón, B., Bujalance, L., Feroso, F. G., Martín, A., & Borja, R. (2014). Effect of ultrasonic pretreatment on biomethane potential of two-phase olive mill solid waste: Kinetic approach and process performance. *Scientific World Journal*, 2014(March 2016). <http://doi.org/10.1155/2014/648624>

Ruggeri, B., Battista, F., Bernardi, M., Fino, D., & Mancini, G. (2015). The selection of pretreatment options for anaerobic digestion (AD): A case study in olive oil waste production. *Chemical Engineering Journal*, 259, 630–639. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.035>

Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83(1), 1–11. [http://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00212-7](http://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00212-7)

Taherzadeh, M. J., & Karimi, K. (2008). *Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. International Journal of Molecular Sciences* (Vol. 9). <http://doi.org/10.3390/ijms9091621>

Tarkow, H., & Feist, W. C. (1969). A Mechanism for Improving the Digestibility of Lignocellulosic Materials with Dilute Alkali and Liquid Ammonia. In *Cellulases and Their Applications* (Vol. 95, pp. 12–197). AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. <http://doi.org/doi:10.1021/ba-1969-0095.ch012>

Universidad de Chile. (n.d.). Pardeamiento enzimático. Retrieved from http://mazingher.sisib.uchile.cl/repositorio/lb/ciencias_quimicas_y_farmaceuticas/schmidth02

/parte05/02.html

- UTN Buenos aires. (n.d.). Gráficos y tablas. Retrieved from http://www.civil.frba.utn.edu.ar/Materias/hidraulica/archivos/tablas_graficos.pdf
- Valle arriba. (2016). Investigación y desarrollo. Retrieved from <http://www.vallearriba.cl/avasa/index.php?mod=investigacion>
- Varnero, M. T., Galleguillos, K., & Rojas, R. (2011). Sistemas de Compostaje para el Tratamiento de Alperujo. *Información tecnológica, 22*, 49–56. Retrieved from http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642011000500007&nrm=iso
- Vidal, P. F., & Molinier, J. (1988). Ozonolysis of lignin — Improvement of in vitro digestibility of poplar sawdust. *Biomass, 16*(1), 1–17. [http://doi.org/10.1016/0144-4565\(88\)90012-1](http://doi.org/10.1016/0144-4565(88)90012-1)
- Weiland, P. (2003). Production and energetic use of biogas from energy crops and wastes in Germany. *Applied Biochemistry and Biotechnology, 109*(1-3), 263–274.
- Weiland, P. (2010). Biogas production: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology, 85*(4), 849–860. <http://doi.org/10.1007/s00253-009-2246-7>
- Williams, B. A., van der Poel, A. F. B., Boer, H., & Tamminga, S. (1997). The Effect of Extrusion Conditions on the Fermentability of Wheat Straw and Corn Silage. *Journal of the Science of Food and Agriculture, 74*(1), 117–124. [http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(199705\)74:1<117::AID-JSFA777>3.0.CO;2-F](http://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(199705)74:1<117::AID-JSFA777>3.0.CO;2-F)
- Zelada, S. (2016). Caracterización energética de la industria nacional de aceite de oliva y su potencial para desarrollar proyectos de energías renovables.
- Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F., & Li, Y. (2014). Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Progress in Energy and Combustion Science, 42*, 35–53. <http://doi.org/10.1016/j.pecs.2014.01.001>

ANEXOS

A1 Caracterización Inóculo

En la tabla A1 se presenta la caracterización del inóculo utilizado para realizar la digestión anaerobia.

Tabla A 1: Caracterización inóculo

Parámetro	Valor
Densidad [g/ml]	0,9876
SV [g/g]	0,0485
ST [g/g]	0,0572
DQO _S [mg O ₂ /L]	3.684
DQO _T [mg O ₂ /L]	102.344

A2 Resultados de Prueba t, comparación de productividades de metano.

En la tabla A2 se muestran los datos obtenidos al realizar la prueba t, utilizando herramienta de análisis de datos de Excel, con el fin de comparar medias de productividad de metano entre pretratamientos y determinar si hubo diferencias estadísticamente significativas con un 95% de confianza.

Tabla A 2: Resultados prueba t

Zona Sur/Norte	Pretratamientos	t estadístico	t crítico	Varianzas test Fisher
S/S	T1-T2	-3,62	2,78	Iguales
S/S	T1-T3	-4,62	3,18	Iguales
S/S	T1-T4	-1,93	2,78	Iguales
S/S	T1-T5	-1,42	2,78	Iguales
S/S	T1-T6	-1,24	4,30	desiguales
S/S	T1-T7	-2,02	2,78	Iguales
S/S	T1-T8	-3,72	2,78	Iguales
S/S	T2-T6	8,44	2,78	Iguales
S/S	T2-T3	6,18	3,18	Iguales
S/S	T2-T8	-1,29	2,78	Iguales
S/S	T3-T7	4,63	3,18	Iguales
S/S	T3-T8	1,14	3,18	Iguales
S/S	T4-T7	-0,40	2,78	Iguales
S/S	T4-T6	1,90	2,78	Iguales
S/S	T6-T7	-1,75	2,78	Iguales
S/S	T7-T8	-2,43	2,78	Iguales

S/N	T1-T1	-1,44	3,18	Iguals
N/N	T1-T2	0,97	3,18	Iguals
N/N	T1-T3	2,04	3,18	Iguals
N/N	T1-T4	1,20	3,18	Iguals
N/N	T1-T5	0,17	3,18	Iguals
N/N	T1-T6	-0,37	3,18	Iguals
N/N	T1-T7	1,52	3,18	Iguals
N/N	T1-T8	-1,88	3,18	Iguals
N/N	T6-T8	-3,22	2,78	Iguals

A3 Determinación coeficiente global de transferencia de calor

Para evaluar las diferencias de consumo energético de ambos pretratamientos fue necesario suponer un equipo, que conforme a la producción de alperujo, pueda pretratar el residuo generado diariamente (10.000 L). Se supuso un equipo de 3,2 m y 2 m de altura y diámetro respectivamente, con un volumen de 10 m³ aproximadamente. Esto permitirá pretratar, si así se requiere diariamente el volumen de alperujo producido.

Debido a que la pared del equipo se trata de una superficie caliente, ésta calienta el fluido en su vecindad inmediata, lo que genera movimiento del fluido debido a cambios de densidad producto del calentamiento del fluido. Por lo que para determinar las pérdidas térmicas se utilizarán correlaciones para convección natural, las que predicen valores medios de los coeficientes convectivos (Frederick, 2006):

$$Nu_L = \frac{hL}{k} = C (Gr_L * Pr)^n \quad (\text{Ecuación 9})$$

Dónde:

$C = 0,59$ y $n = 0,25$ en régimen laminar.

Se definen Grashof y Prandtl:

$$Gr_L = \frac{g\beta\Delta TL^3}{\nu^2}$$

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha}$$

Dónde:

g : Aceleración de gravedad

ΔT : Diferencia de temperatura entre la pared y el fluido

L : Dimensión vertical del cuerpo del fluido

β : Coeficiente de expansión térmica del fluido

ν : Viscosidad cinemática

Para evaluar ambos casos (T3 y T8), se realizaron los siguientes supuestos:

- Resistencia del metal es despreciable
- Dentro del equipo la resistencia del fluido a la transferencia de calor es despreciable

Por lo que el coeficiente de transferencia de calor global se puede calcular de la siguiente manera:

$$U_{T3} = \frac{1}{h_{T3}} = h_{T3}$$

$$U_{T8} = \frac{1}{h_{T8}} = h_{T8}$$

Se utilizaron las siguientes propiedades del aire:

- $\alpha(20^{\circ}\text{C}) = 2,07 * 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (Cengel, 2006)
- $\nu(20^{\circ}\text{C}) = 1,51 * 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (UTN Buenos aires, n.d.)
- $\beta(20^{\circ}\text{C}) = 0,00366 \text{ 1}/^{\circ}\text{C}$ (Departamento de Geofísica de la UDEC, n.d.)
- $k(20^{\circ}\text{C}) = 0,026 \frac{\text{W}}{\text{m}^{\circ}\text{C}}$ (Cengel, 2007)

Luego se calcula:

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} = 0,73$$

$$Gr_{LT3} = 5,16 * 10^{10}$$

$$Gr_{LT8} = 5,16 * 10^{11}$$

Por lo tanto despejando (ecuación 9) se obtiene:

$$h_{T3} = \frac{[C(Gr_{LT3} * Pr)^n] * k}{L} = 2,11 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{C}}$$

$$h_{T8} = \frac{[C(Gr_{LT8} * Pr)^n] * k}{L} = 3,75 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{C}}$$