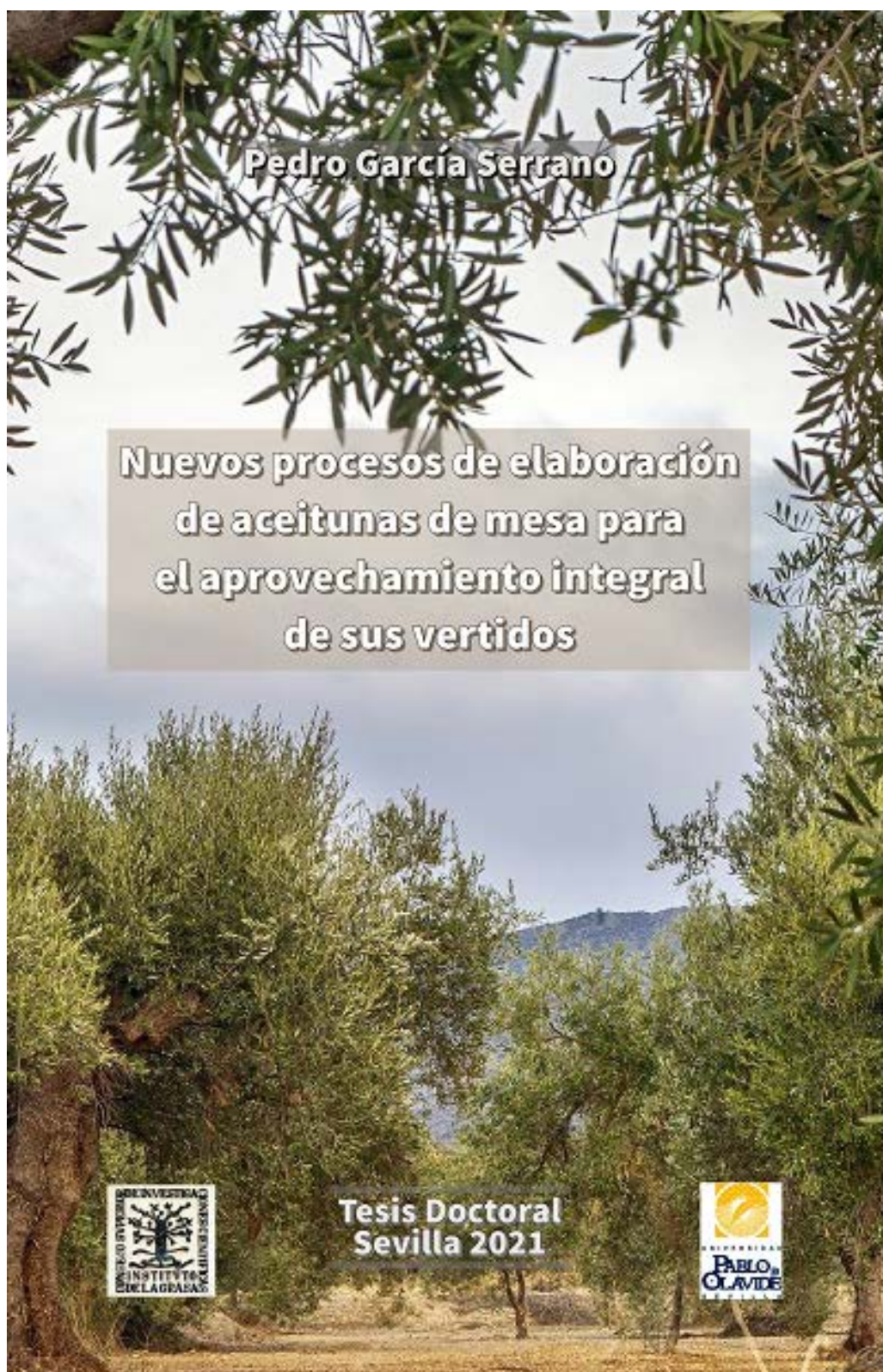




TESIS GANADORA DEL  
“VI PREMIO CÁTEDRA AGROBANK A LA MEJOR TESIS DOCTORAL”



# RESUMEN DE LA TESIS GANADORA DEL “VI PREMIO CÁTEDRA AGROBANK A LA MEJOR TESIS DOCTORAL”

**Autor:** Dr. Pedro García Serrano

**Director:** Dr. Manuel Brenes Balbuena

**Título:** Nuevos procesos de elaboración de aceitunas de mesa para el aprovechamiento integral de sus vertidos.

## NUEVOS PROCESOS DE ELABORACIÓN DE ACEITUNAS DE MESA PARA EL APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE SUS VERTIDOS

### ÍNDICE:

1.	INTRODUCCIÓN .....	1
2.	OBJETIVO .....	3
3.	RESULTADOS Y CONCLUSIONES PARCIALES .....	4
3.1	Conservación de aceitunas destinadas a negras oxidadas en medio ácido sin sal ...	4
3.2	Sustitución del NaOH por KOH en los procesos de elaboración .....	6
3.3	Características y acondicionamiento de los líquidos generados .....	7
3.4	Actividad fertilizante de los concentrados .....	9
3.5	Tratamiento para la disminución de la carga contaminante de los destilados .....	10
3.6	Estimación económica de los nuevos procesos con KOH .....	12
4.	CONCLUSIÓN GLOBAL .....	13



### 1. INTRODUCCIÓN

España es líder mundial en producción y exportación de aceitunas de mesa. Anualmente se producen unas 550.000 toneladas, de las cuales más del 60 % se exportan a numerosos países. El cultivo destinado a este producto genera más de 3,5 millones de jornales anuales y mantiene más de 8.000 empleos directos en las industrias transformadoras, además del originado en empresas auxiliares y de servicios. Por ello, **este sector agroindustrial tiene una gran importancia social y económica ya que, durante todo el año, es generador de empleo y riqueza en las zonas rurales y, consecuentemente, ayuda a la fijación de su población.**

Existen numerosas formas de preparación de aceitunas de mesa, sin embargo, sólo las aceitunas verdes estilo español y las negras oxidadas tienen relevancia en España, ya que representan más del 95 % de la producción nacional.

Las aceitunas cuando llegan a las industrias se limpian de hojas, ramas o cualquier elemento extraño y, por último, se lavan. Si se destinan a negras (Figura 1) se introducen en tanques de almacenamiento o fermentadores para su conservación durante meses en una salmuera acidificada. Posteriormente,

se oxidan en tanques cilíndricos horizontales en los que se inyecta aire y donde se tratan con una solución de NaOH seguida de 2-3 lavados con agua; por último, se colocan en una solución ferrosa para fijar el color negro y, seguidamente, los frutos se envasan y esterilizan los recipientes.

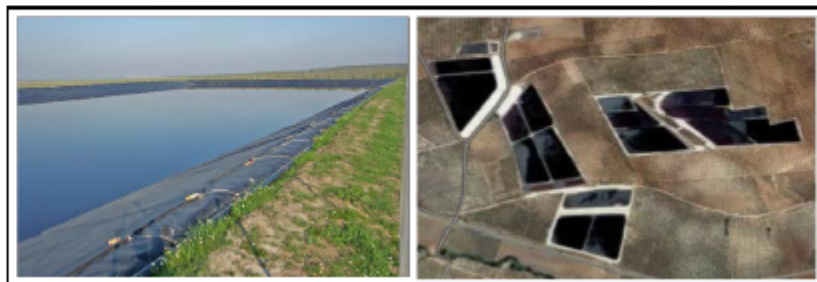


Figura 1. Procesos de elaboración de aceitunas negras por oxidación y verdes estilo español. Volumen de vertidos que se originan por cantidad de aceituna transformada

Las aceitunas destinadas a verdes estilo español (Figura 1) se tratan con una solución de NaOH (cocido) en depósitos elevados, seguido de un lavado (6-20 h). Seguidamente, se añade la salmuera y transvasa a los fermentadores en los que tiene lugar la fermentación láctica que le da las características típicas de esta preparación. Por último, las aceitunas se envasan y en la mayoría de los casos se pasterizan.

Es destacar que en estas elaboraciones se produce un volumen elevado de vertidos (Figura 1), con una gran carga orgánica y, sobre todo, mineral debido a la presencia de sodio.

A pesar de los numerosos estudios efectuados no existe una metodología para la depuración de estas aguas residuales con coste asumible por las empresas. Hoy en día, la gestión de los vertidos consiste en su almacenamiento en balsas de evaporación, lo que es una medida transitoria ya que medioambientalmente no es sostenible por los problemas de olores, filtraciones y durabilidad de las mismas (Figura 2).



*Figura 2. Balsas de evaporación de vertidos de empresas elaboradoras de aceitunas de mesa*

Una posible solución sería reutilizar agronómicamente las aguas residuales para lo que será necesario eliminar el sodio de los procesos; entonces, habría que conservar los frutos destinados a negras en un medio sin NaCl y realizar la oxidación empleando KOH mientras que en las verdes estilo español será necesario emplear KOH en el “cocido”. En ambos casos habrá que optimizar las condiciones de elaboración para obtener un producto similar al tradicional.

Como consecuencia, se generarían unas soluciones ricas en K que se podrían utilizar como fertilizantes. Estudios previos indican que algunas soluciones del aderezo de aceitunas con bajo contenido en Na pueden estimular el crecimiento de plantas, además de mostrar una importante actividad biopesticida y biofungicida frente a patógenos de plantas.

Por tanto, será necesario caracterizar estas soluciones procedentes de los nuevos procesos de elaboración, sus mezclas y concentrados y evaluar su actividad biofertilizante.

Los conocimientos que se generen permitirán aumentar la competitividad de las empresas del sector de aceitunas de mesa en España y mantener su liderazgo a escala internacional.

## 2.- OBJETIVO

El objetivo general de la tesis ha sido investigar el desarrollo de nuevos procesos de elaboración de aceitunas de mesa libres de sodio y la evaluación del empleo de las soluciones generadas como fertilizantes.

### 3.- RESULTADOS Y CONCLUSIONES PARCIALES

#### 3.1.- Conservación de aceitunas destinadas a negras oxidadas en medio ácido sin sal

Durante la conservación a nivel de planta piloto (Figura 3) de las aceitunas de las variedades Manzanilla, Hojiblanca y Cacereña en medio ácido sin sal en condiciones aeróbicas con, y sin, adición de cloruro o lactato de calcio no se observó el desarrollo de ningún tipo de alteración.



Figura 3. Equipos con los que se realizaron las experiencias a nivel de planta piloto en el Instituto de la Grasa

La adición de las sales de calcio impide el ablandamiento de los frutos. Así, cuando se añadieron, la firmeza de las aceitunas negras era significativamente mayor que en los testigos sin el catión (Figura 4A).

Además, en los análisis sensoriales no se encuentran diferencias significativas en ningún atributo gustativo entre los frutos a los que se adicionó, o no (testigos), calcio; por el contrario, los catadores si encuentran una mayor firmeza en los frutos cuando se añadió el catión (Figura 4B).

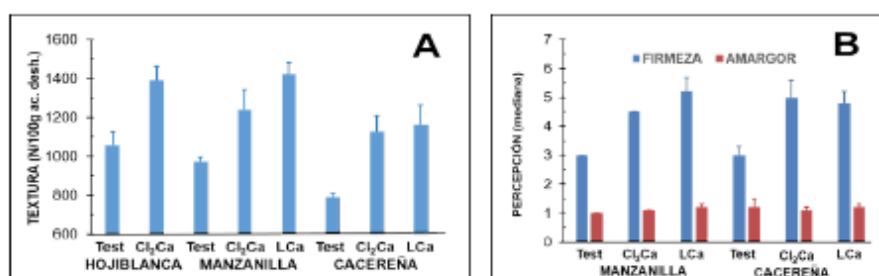


Figura 4. Efecto de la adición inicial de cloruro y lactato de calcio (20 mM) en la solución empleada para la conservación de las aceitunas de las variedades Hojiblanca, Manzanilla y Cacereña en medio aeróbico sobre la textura del producto final (A) y los atributos sensoriales de firmeza y amargor (B)

También se ha estudiado la adición de las sales de calcio en el envasado con resultados similares a los encontrados en la conservación, incrementándose la textura de los frutos sin ninguna influencia sobre las características gustativas del producto final. Asimismo, se ha demostrado que la elevada absorción del catión en la pared celular de las aceitunas oxidadas se debe a la desesterificación de las pectinas como consecuencia del tratamiento alcalino.

Estos resultados, obtenidos a escala piloto, se confirmaron también a escala industrial (Figura 5), no desarrollándose alteraciones y comprobándose que la adición de calcio en la conservación en medio ácido implica una mayor textura de las aceitunas negras que cuando no se añade el catión.



*Figura 5. Instalaciones en las que se realizaron las experiencias a nivel industrial*

Además, en estas experiencias se perseguía disminuir la formación del arrugado superficial en las aceitunas de la variedad Hojiblanca, ya que es un problema que presenta esta variedad. Así, se demostró que la conservación tradicional en salmuera era en la que se producía un mayor porcentaje de frutos con arrugado, evitándose este cuando se empleaba el medio ácido con adición de calcio.

Por consiguiente, se puede concluir que *la conservación de aceitunas destinadas a negras en medio ácido sin sal con adición de calcio mejora la calidad del producto final disminuyendo el porcentaje de frutos arrugados e incrementando su firmeza; además, se elimina el sodio no sólo de los líquidos de conservación sino también en todas las aguas que se generan a lo largo del proceso de ennegrecimiento.*

### 3.2.- Sustitución del NaOH por KOH en los procesos de elaboración

#### Aceitunas Negras

Para tener vertidos libres de sodio se estudia la posibilidad de sustituir el NaOH por KOH durante la oxidación (Figura 6).



Figura 6. Etapa del proceso de elaboración de aceitunas negras en la que se sustituye el NaOH por KOH

6

Ni el color, ni la firmeza de las aceitunas negras se afectó por sustituir el NaOH por KOH a iguales concentraciones molares, no observándose diferencias incluso después de 10 meses de vida de mercado. Al utilizar KOH, el contenido final en potasio de los frutos fue 5 veces superior a cuando se emplea NaOH, no observándose diferencias significativas en cuanto a las sensaciones gustativas y kinestéticas entre las aceitunas procesadas con ambos álcalis.

Como conclusión se puede afirmar que *el empleo de KOH en la oxidación de aceitunas da lugar a un producto final con similares características organolépticas a cuando se utiliza el NaOH como se realiza tradicionalmente; además, se tienen las mismas características fisico-químicas excepto por el mayor contenido de K en la pulpa.*

#### Aceitunas verdes estilo español

Los primeros estudios sobre el efecto del uso de KOH en lugar de NaOH se llevaron a cabo empleando iguales concentraciones molares de ambos álcalis durante el cocido (Figura 7), no observándose cambios en el posterior proceso de fermentación de los frutos de las variedades Manzanilla y Hojiblanca, ni tampoco diferencias en el color y sabor del producto final. Por el contrario, tanto en las medidas objetivas de textura como en el análisis sensorial se observó que la firmeza de las aceitunas tratadas con KOH era inferior a las de NaOH, independientemente de la variedad.



Figura 7. Etapa del proceso de elaboración de aceitunas verdes en la que se sustituye el NaOH por KOH

Por ello, se ensayó el uso de los dos álcalis a igual concentración peso/volumen y, además, se investigó el empleo de estas soluciones a temperatura inferior a la del ambiente, tal como se realiza en numerosas industrias. Los resultados obtenidos indicaron que en este caso el producto fermentado presenta similar textura, color y sabor que el tradicional tratado con NaOH.

7

Lo comentado *muestra la viabilidad del empleo de KOH para la elaboración de aceitunas verdes estilo español con similares resultados a cuando se emplea el NaOH*, tal como está permitido en la reglamentación internacional.

### 3.3.- Características y acondicionamiento de los líquidos generados

Los volúmenes y características de las aguas residuales generadas en los dos procesos son muy diferentes.

#### *Aceitunas negras*

Tanto en la industria como en la planta piloto durante el proceso de oscurecimiento se originan unos 4L de líquido por Kg de aceituna.

Las aceitunas tratadas con KOH generan aguas residuales (lejías de cocido y aguas de lavado) con una alta concentración de potasio (Figura 8) lo que hace que el vertido global tenga entre 6700-8300 mg de K/L, lo que sugiere su aprovechamiento como fertilizante.



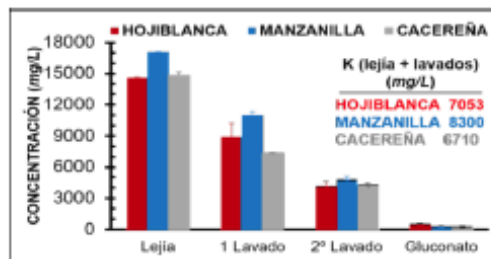


Figura 8. Concentración de K en los diferentes líquidos generados en la elaboración de aceitunas negras con KOH, así como en el vertido global

Sin embargo, el uso directo para regar de estas soluciones plantearía el inconveniente de su almacenamiento en grandes balsas o depósitos en las que se podrían producir fermentaciones no deseadas y malos olores. Asimismo, si se pretende su aprovechamiento comercial sería conveniente transportar sólo un concentrado de los mismos.

Como algunas industrias disponen de evaporadores al vacío para gestionar sus vertidos, el tratamiento en ellos de las aguas generadas en el nuevo proceso permitiría obtener un concentrado fácil de transportar y almacenar. Sin embargo, debido a proceder de soluciones alcalinas tendría un pH superior a 10 unidades que haría imposible su empleo como fertilizante; por ello, se debe corregir el pH hasta valores de 5,5-6,0 mediante adición de ácido nítrico (Figura 9).



Figura 9. Tratamientos de los vertidos ricos en K para obtener un concentrado con posibilidades de emplearse agrónicamente

Los concentrados obtenidos a partir de los líquidos del proceso de oxidación tiene un contenido en potasio entre 60-80 g/kg. Sin embargo, el contenido en nitrógeno es bajo (11-17 g/kg) para poder considerarse como abono según la legislación y, además, gran parte del mismo procede del ácido nítrico añadido para disminuir el pH del concentrado.

**Aceitunas verdes estilo español**

El volumen de aguas residuales generadas durante la campaña de recolección en este tipo de elaboración es de sólo 1 litro/kg de aceituna. Su evaporación al vacío origina un concentrado con un contenido en K de unos 60 g/kg y sólo 13-14 g/Kg de nitrógeno total, en su mayor parte proveniente de la adición de ácido nítrico.

Se ha comprobado que en la conservación de los concentrados de los líquidos de la elaboración de aceitunas verdes y negras durante un año a temperatura ambiente no se produce alteración de las características físico-químicas, ni desarrollo microbiano.

*Los concentrados cumplirían las especificaciones en cuanto al contenido en potasio y carbono para considerarse un abono líquido órgano-mineral, siendo necesario complementarlos con nitrógeno para cumplir la legislación española tal como se ha propuesto para los abonos procedentes del compostaje del "alperujo".*

**3.4.- Actividad fertilizante de los concentrados**

El estudio de la actividad fertilizante de los concentrados procedentes de las aguas residuales de aceitunas tratadas con KOH se llevó a cabo en plantas de tomate en campo abierto (Figura 10).



Figura 10. Ensayos de fertilización en plantas de tomate en la finca Las Torres (IFAPA)

En primer lugar, destacar que en la aplicación de los concentrados no se detectó toxicidad en las plantas de tomate.

Durante la primera campaña de estudio, cuando se fertiliza con el concentrado procedente de la elaboración de aceitunas negra, los parámetros de producción (frutos por planta y gramos por planta) fueron superiores a los del riego sólo

con agua (Tabla 1), pero inferiores a los del abonado tradicional ( $\text{NH}_4\text{NO}_3+\text{KNO}_3$ ).

**Tabla 1.- Influencia de la fertilización con los concentrados de los líquidos del proceso de elaboración de aceitunas negras en la producción de tomate**

Tipo de fertilización	2018		2019		2020	
	frutos/planta	g/planta	frutos/planta	g/planta	frutos/planta	g/planta
Agua	8,0c	689c	14,6b	1370b	8,2a	303c
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3$	21,9a	1929a	27,0a	2282a	8,5a	424bc
Concentrado (30mL)	13,5b	1263b	14,4b	1352b	8,4a	423bc
Concentrado (70mL)	13,4b	1106b				
Concentrado (30mL + $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )			28,5a	2245a	10,0a	388bc
Concentrado (70mL + $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )					12,7a	599ab

Nota: Para cada columna y campaña valores seguidos de la misma letra son estadísticamente iguales ( $p \leq 0,05$ ) según el test de Duncan

10

Conocido el déficit en nitrógeno de los concentrados, en las dos siguientes campañas se introdujo la aplicación del concentrado juntamente con el abono nitrogenado comercial (Concentrado+ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) dando lugar a unos parámetros de producción similares al abonado tradicional (Tabla 1).

**Tabla 2.- Influencia de la fertilización con los concentrados del proceso de aderezo de aceitunas verdes en la producción de tomate**

Tipo de fertilización	2019	
	frutos/planta	g/planta
Agua	14,6b	1352b
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3$	27,0a	2282 <sup>a</sup>
Concentrado (30mL + $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )	27,5a	2360a

Nota: Para cada columna valores seguidos de la misma letra son estadísticamente iguales ( $p \leq 0,05$ ) según el test de Duncan

Cuando se fertiliza con el concentrado procedente de aceitunas verdes, los parámetros de producción fueron similares a los del riego sólo con agua, y muy inferiores en ambos casos a los del abonado tradicional (Tabla 2). Sin embargo, la aplicación conjunta del concentrado junto con el abono nitrogenado comercial (Concentrado+ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) dio lugar a unos parámetros de producción similares al abonado tradicional.

Esto es, los concentrados de los líquidos de procesos de la elaboración de aceitunas negras y verdes resultaron ser un sustitutivo del abono potásico comercial ( $KNO_3$ ). Además, la calidad de los tomates (firmeza, °Brix, acidez, etc.) no se vio afectada por el hecho de utilizar estas soluciones, ni tampoco su contenido en compuestos bioactivos (sustancias polifenólicas y carotenoides).

### 3.5. Tratamiento para la disminución de la carga contaminante de los destilados

En la evaporación al vacío de estas aguas residuales, además del concentrado, también se genera un volumen muy elevado de destilado (el 90 % del vertido global) que debe contener la menor contaminación posible con vistas a su posible utilización para riego agrícola.

Sin embargo, los destilados presentan una relativa alta carga orgánica debida fundamentalmente al contenido en ácido acético y etanol procedentes de la etapa de conservación de las aceitunas. Para evitar la presencia de estos compuestos, se desarrolla un novedoso proceso, simple y de fácil realización en las industrias, previo a la evaporación al vacío, basado en la simple aireación y depuración del vertido global por los propios microorganismos presentes en el mismo (Figura 11).



Figura 11. Tratamientos de los vertidos ricos en K para obtener un concentrado con posibilidades de emplearse agrónomicamente y un destilado con ligera carga contaminante

Con vertidos industriales (Figura 12) se comprobó que la simple aireación durante 2 días reducía en más del 70 % la DQO de los destilados debido a que se evapora el etanol y, por otra parte, el incremento del pH que se produce consigue que la mayor parte del ácido acético se encuentre en forma de sal, por lo que no destila (Tabla 3).



Figura 12. Líquidos y equipos empleados para las experiencias de disminución de la carga contaminante de los destilados

El proceso se desarrolla al pH que tiene el vertido global de las industrias (5-6 unidades) y en un rango de temperatura de 15-38 °C, siendo de destacar que no necesita adición de ácido o álcali, ni tampoco es necesario diluir o adicionar nutrientes como sucede en otros estudios.

12

**Tabla 3.- Características del vertido y su destilado inicialmente y después de 48 h de aireación a 50 L/h/L a 22 °C**

	VERTIDO GLOBAL		DESTILADO	
	0	48 h	0	48 h
DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	30.720	28.170	2.120	572
Ac. Láctico (mg/L)	2.197	1.277	nd	nd
Ac. Acético (mg/L)	4.372	5024	446	65
Etanol (mg/L)	1.421	nd	192	nd

Es decir, después del tratamiento de aireación de los vertidos y su evaporación al vacío se podrá disponer por un parte de un destilado apto para su uso en riego agrícola y de un concentrado con un elevado contenido en potasio para su empleo como fertilizante.

#### 4.6.- Estimación económica de los nuevos procesos con KOH

El estudio económico para la elaboración de negras se realiza para cada una de las etapas comparando el sistema tradicional y el nuevo propuesto.

Así, durante la conservación no habría grandes diferencias económicas entre ambos procesos, mientras que en el ennegrecimiento el coste del tratamiento con KOH sería el doble que con NaOH. La cuantía de la evaporación, es mínima y sería la misma para ambos sistemas, mientras que neutralizar los concentrados supone unos 6 céntimos de euro/kg de aceitunas procesadas. En resumen, el sobre coste por emplear KOH en lugar de NaOH sería de unos 7 céntimos de €/kg de aceitunas.

Ahora bien, la venta del concentrado al precio equivalente del  $\text{KNO}_3$  comercial representaría un ingreso de 34,4 céntimos de €/kg de aceitunas.

Según lo indicado, *la aplicación del nuevo proceso generaría un beneficio de unos 27 céntimos de euro/kg de aceitunas respecto del proceso con NaOH.* Todo ello, sin tener en cuenta los beneficios medioambientales y de gestión de las aguas residuales.

#### 4.- CONCLUSION GLOBAL

13

El corolario de la Tesis, que se englobaría dentro de lo que se conoce como economía circular, sería el siguiente:

