

TEMA

CARACTERÍSTICAS y TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE ADEREZO DE ACEITUNA DE MESA

Rafael López Núñez. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla - CSIC
rlnunez@irnase.csic.es

PRODUCCION DE ACEITUNA DE MESA:

La producción mundial de aceituna de mesa ronda el millón de toneladas de las que España produce el 30%. De la producción española, un 75% corresponden a aceitunas verdes, y un 25% a negras, que son fabricadas por procesos diferentes. El 50% son consumidas por el mercado interno, y el otro 50% se destina a exportación.

En España, la producción se centra fundamentalmente en Andalucía, que representa el 75% de la producción nacional, y corresponde a las variedades Gordal Sevillana, Manzanilla de Sevilla y Hojiblanca cultivadas en las provincias de Sevilla, Málaga, Córdoba y Huelva.

PROCESO DE ADEREZO DE ACEITUNAS VERDES.

CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES. REUTILIZACIÓN y TRATAMIENTO.

El proceso de aderezo consiste esencialmente en un tratamiento con lejía alcalina y un acondicionamiento posterior en salmuera en la que se da una fermentación láctica.

Esquemáticamente, los pasos que se siguen en el proceso industrial de aderezo son:

Recolección y transporte - Lavado del fruto* - Clasificación - Cocido* - Lavados* - Salmuera de fermentación* - Clasificación - Deshuesado y relleno* - Envasado en salmuera*.

(en los señalados con * se produce agua residual).

COCIDO

Tratamiento con solución diluida de hidróxido sódico: 2.5-4.5 % según variedad, temp. ambiente.

Su finalidad es eliminar el amargor mediante la hidrólisis de oleuropeína.

El consumo de agua en el proceso es 0.5 l/kg aceituna.

Al final (vertido) la lejía mantiene una concentración de NaOH residual del 0.5-1% y un contenido de materia orgánica alto.

LAVADOS

Para eliminar la mayor cantidad posible de sosa que cubre las aceitunas y de su interior.

El número de lavados es variable aunque la tendencia actual es dar sólo uno, de unas 12-15 horas.

Se puede añadir un ácido fuerte (HCl).

El consumo de agua en el proceso es 0.5 l/kg aceituna.

Las características de las aguas residuales de cocido y lavado se dan en las tablas 1 y 2. Se trata de aguas de tipo alcalino, con elevada cantidad de sosa, azúcares y polifenoles. Se producen durante los meses de campaña. Por sus características, son de muy difícil depuración por los sistemas normales.

La mejor estrategia con respecto a estas aguas es la reducción del volumen de uso por reutilización. Se consigue así un ahorro de agua, de aditivos y de costes de vertido.

La reutilización de la lejía de cocido es fácil de realizar. Sólo se requiere un depósito auxiliar.

Se ha comprobado que reutilizándola 10 veces, la carga contaminante sólo se multiplica por 3 y no se altera calidad del producto

La reducción del volumen de agua de lavados se puede conseguir realizando un solo lavado, lo que es ya práctica normal en la mayoría de empresas. Estas aguas se pueden reutilizar como lejía de cocido adicionando sosa.

		Cocido	Lavado 1°	Lavado 2°
pH		12.2	11.2	9.8
NaOH	g/l	11.0	1.5	--
DQO	g/l	23.0	24.6	28.4
DBO5	g/l	15.0	12.3	15.6
Sól. volátiles	g/l	30.2	35.1	39.7
Sól. fijos	g/l	18.0	11.4	9.9
Az. reduct.	g/l	8.6	8.0	7.1
Polifenoles	g/l	4.1	4.0	6.3
Tomada de Rejano y Garrido (2001)				

Mezcla de cocido + 1 lavado					
pH		11.2	Calcio	mg/l	36.2
C.E.	dS/m	10.1	Magnesio	mg/l	58.8
Sól. suspend.	g/l	0.27	N-nitrato	mg/l	13.7
Sól. disueltos	g/l	25.2	P-fosfato	mg/l	12.0
Alcal. total	meq/l	75.8	P-total	mg/l	26.8
Sodio	mg/l	2695	Hierro	mg/l	2.43
Potasio	mg/l	1452	Cobre	mg/l	1.08
Cloruro	mg/l	1139	Zinc	mg/l	0.77

Las técnicas de tratamiento aplicadas a estas aguas no han tenido éxito. La mejor opción actual es su almacenamiento en balsas de evaporación (impermeabilizadas, poca altura). Su pH inhibe la fermentación posterior y por tanto los problemas de olores e insectos.

FERMENTACIÓN EN SALMUERA

El siguiente proceso es la adición de salmuera, con concentración aproximada del 10% de sal.

Se realiza en recipientes enterrados, para que la temperatura se mantenga en 22-25°C y se produzca una fermentación láctica durante unos 30 días. Inicialmente el pH es superior a 10, pero a medida que transcurre la fermentación va disminuyendo: a los 5-7 días el pH es alrededor de 6, y al final es 4. La concentración de sal va decreciendo hasta un 5-6%, y es necesario realizar una adición de sal hasta 8.5-9.5%.

La necesidad de salmuera es 0.5 l/kg aceituna.

pH		3.9
DQO	g/l	10.7
DBO5	g/l	9.5
Sól. fijos	g/l	100.7
Sól. volát.	g/l	17.8
Acidez libre	g.lác t/l	6.0
NaCl	g/l	97.0
Polifenoles	g/l	6.3
Tomada de Rejano y Garrido (2001)		

Las características generales de las aguas residuales de salmuera se muestran en la tabla 3. Se trata de aguas fuertemente ácidas, con elevada cantidad de sal y materia orgánica. Se producen durante todo el año.

Su reutilización resulta complicada pues los metabolitos de microorganismos anteriores inhiben el crecimiento posterior, por lo que no suele hacerse. Se ha ensayado la separación del material en suspensión por filtración o centrifugación y la separación de sustancias orgánicas disueltas mediante adsorción en carbón activo, ultrafiltración, ósmosis inversa. La salmuera regenerada puede ser rehusada (en proporción hasta el 70%) para el envasado con pasteurización, con un ahorro de ácido láctico y sal (Brenes et al. 1990).

Su tratamiento habitual es el almacenamiento en balsas, que suelen presentar problemas de olores, espumas, etc. Se pueden someter en fábrica a un tratamiento primario (junto con otros efluentes): desbaste de sólidos gruesos, decantación primaria por coagulación/floculación o arrastre con aire, corrección de pH y en este caso, ser vertidas a continuación a redes de alcantarillado (aunque pueden originar problemas en las depuradoras por la carga orgánica y de sal).

ENVASADO

En el proceso de envasado se generan aguas residuales provenientes del lavado de envases, esterilización, enfriamiento, escurrido y derrames. Se trata en general de aguas de características variables: pueden tener detergentes, sólidos en suspensión y materia orgánica; de modo general su composición podría ser: pH 4.5-6.0, DQO 800-6000 mg/l, DBO 500-3000 mg/l

Se pueden tratar con las salmueras como se ha indicado antes o ser vertidas a red.

PROCESO DE ACEITUNAS NEGRAS POR OXIDACIÓN

Las aceitunas negras son aquellas obtenidas por oxidación en medio alcalino a partir de frutos no completamente maduros y conservados en salmuera mediante esterilización por calor (hay también aceitunas negras naturales pero su producción en España es simbólica).

Esquemáticamente, el proceso de preparación de estas aceitunas sería el siguiente:

Recolección y transporte - Lavado del fruto* - Conservación en salmuera* - Clasificación* - Tratamientos con lejía (oxidación)* - Lavados* - Fijación de color* y equilibrio en sal* - Pasteurización - Clasificación* - Deshuesado y preparación* - Envasado y esterilización* (* indica generación de aguas residuales).

CONSERVACIÓN

Las aceitunas que van a ser destinadas a este proceso normalmente se conservan en salmuera diluida (2-3 % de sal, según variedad) porque antes se preparan las verdes. Durante esta conservación se da fermentación láctica.

La necesidad de agua es de 0.5 l/kg aceituna.

Es recomendable una corrección inicial de pH (<4.5) con HCl o acético y burbujeo de aire. Se puede utilizar también la conservación en medio ácido (láctico/ málico/ cítrico/ HCl/ H3PO4/ acético/sorbato/ benzoato).

Las características generales de las aguas residuales del proceso de conservación dependen de cómo se haya realizado, pudiendo oscilar desde DQO 38 g/l en el caso de proceso aerobio a DQO 72 g/l para anaerobio acidificado. En la tabla 4 se muestran los análisis obtenidos en el caso de un proceso de conservación en acético.

		3.8-3.9	Calcio	mg/l	337-393
pH					
C.E.	dS/m	12.8-21.4	Magnesio	mg/l	113-180
Sól. suspend.	g/l	0.7-4.5	N-nitrato	mg/l	80-122
DQO	g/l	50.7-65.3	N-amonio	mg/l	0.02
Acético	mg/l	11.4-12.3	N-kjeld	mg/l	288
Sodio	g/l	2.6-5.0	P-PO4	mg/l	72
Potasio	g/l	2.3-2.7			
Cloruro	g/l	1.2-7.5			

ENNEGRECIMIENTO

Se realiza aplicando tratamientos alternados de lejía/lavado (1 a 5, usualmente 3), con una concentración de sosa del 1- 3.5%. Los lavados se pueden realizar con salmuera diluida (2-3%) o agua, con aireación, normalmente hasta completar 24 h. Al final, se realizan lavados (2-3) adicionales de forma que las aceitunas tengan pH 9.

Las características típicas de las aguas que se generan en estos procesos se dan en las tablas 5 y 6.

		Lejía 1	Lejía 2	Lejía3
pH		12.0-12.5	11.8-12.1	11.8-12.1
NaOH	g/l	8.5-9.0	2.5-4.7	2.0-4.3
DQO	g/l	9.0-11.0	10.0-12.5	3.5-4.5
DBO5	g/l	0.5-0.9	0.5-1.0	0.8-1.2
Sól. volátiles	g/l	1.6-2.5	2.0-4.3	1.1-4.3
Sól. fijos	g/l	17.2-18.7	10.8-12.3	12.0-16.6
Polifenoles	g/l	0.21-0.30	0.20-0.34	0.30-0.49
Tomada de Sequeiro (2000)				

		Lavado 1°-1	Lavado 2°-1	Lavado 1°-2	Lavado 2°-2
pH		10.8-12.0	8.0-11.5	11.8-12.4	9.8-12.0
Alcalinidad	meq/l	15-18	7-16	13-20	10-21
DQO	g/l	2.4-3.4	2.5-9.6	0.6-5.1	0.6-7.5
DBO5	g/l	0.8	1.4	1.8	2.6
Sól. Susp.	mg/l	131-216	60-360	50-200	30-125
C.E.	dS/m	2.3-5.9	2.1-4.7	3.9-13.6	2.5-16.0
Polifenoles	mg/l	210-230	--	290-330	--
N-kjeldahl	mg/l	11.0	6.0	14.0	37.0
N-NO ₃	mg/l	10-15	5-9	12-13	7-11
Sodio	g/l	0.38-1.62	0.50-0.88	0.80-4.90	0.60-5.78
Potasio	mg/l	114-228	81-360	67-250	70-225
Calcio	mg/l	8.0-35.0	3.4-36.0	8.0-22.0	11.0-26.0
Cloruro	g/l	0.09-0.80	0.08-0.77	0.11-3.04	0.15-4.35

Puesto que las lejías mantienen después del tratamiento del 40-90% de la sosa original, es posible y recomendable reutilizarlas. Para ello se debe realizar una corrección rápida del nivel de sosa y se pueden reutilizar varias veces según la carga que vayan tomando (la reutilización 1 vez es bastante habitual).

Por el contrario la reutilización de los lavados es difícil. Por la poca cantidad de sosa que contienen se desarrollan rápidamente microorganismos indeseables. Es posible reducir el volumen o nº de lavados que se realizan después de cada tratamiento con lejía adicionando un ácido fuerte (HCl) o CO₂ con lo que la neutralización es más eficaz.

El destino final de estos efluentes suele ser la balsa.

FIJACIÓN de COLOR y EQUILIBRIO en SAL

El color obtenido con los tratamientos de lejía/lavado no es permanente. Es necesario fijarlo con sales de hierro, mejor en salmueras diluidas. Se puede utilizar gluconato (al 0.1%) o lactato ferroso (al 0.05%). El máximo residual permitido es de 150 ppm de Fe.

Si la fijación no se ha realizado en salmuera, a continuación es necesario equilibrar las aceitunas en salmuera del 3-4%.

Las características de un agua residual de fijación de color con gluconato se dan en la tabla 7. La minimización de estos vertidos se puede conseguir aplicando conjuntamente el gluconato y la salmuera y reutilizando después el efluente para el envasado, con lo que se ha comprobado que mejora la textura y color del producto final.

		Gluconato
pH		3.5-5.8
C.E.	dS/m	2.1-5.9
DQO	g/l	1.0-6.9
DBO5	g/l	1.0-3.0
Sól. Susp.	mg/l	15-88
Polifenoles	mg/l	720-870
N-kjeldahl	mg/l	22.0
N-NO ₃	mg/l	4.4-5.4
Sodio	g/l	0.48-1.58
Potasio	mg/l	58-107
Calcio	mg/l	16-71
Cloruro	g/l	0.1-1.1

		6.0-8.9	Calcio	mg/l	50-300
pH					
C.E.	dS/m	1.8-6.2	Magnesio	mg/l	10-70
Sól. suspend.	g/l	88-500 +	N-nitrato	mg/l	2-17
DQO	g/l	0.48-5.4	N-amonio	mg/l	0
Alcalinidad	mg/l	0-20	N-kjeld	mg/l	14-17
Sodio	g/l	0.3-1.8	P-PO4	mg/l	0
Potasio	g/l	5-80			
Cloruro	g/l	0.29-1.5			

ENVASADO Y PROCESADO FINAL

Los procesos finales originan aguas residuales muy variables, especialmente en el contenido en sólidos en suspensión y en carga orgánica, dependiendo de las operaciones que se realicen; procesos como el deshuesado o el corte en rodajes aumentan notablemente estos parámetros. Aguas como las de enfriamiento después de la esterilización quedan muy limpias y es posible reutilizarlas sin ningún problema, después de enfriadas. Estas aguas suelen someterse a un tratamiento primario antes de su vertido a la red.

MÉTODOS DE TRATAMIENTO FINAL. BALSAS

En general, las aguas residuales originadas en la industria de la aceituna de mesa son vertidos difíciles y complejos de tratar. La dificultad radica en que se producen vertidos con diferentes características químicas, en cantidades muy considerables pero de forma discontinua, con elevado contenido orgánico y particularmente de polifenoles (que hace inviables los tratamientos biológicos aerobios o anaerobios convencionales) y con elevada concentración salina (difícil de eliminar, que ocasiona corrosión).

La mayoría de los tratamientos que se han propuesto se han utilizado sólo a escala de laboratorio o piloto. Entre estos se han ensayado, solos o conjuntamente:

- La digestión anaerobia, sobre diferentes soportes: de aplicación limitada ya que sólo ha resultado válida para carga orgánica baja (< 1g/l), por los polifenoles.
- Los procedimientos de evaporación/incineración. Su aplicabilidad es más general. El coste de instalación de las plantas suele ser elevado. Los costes de funcionamiento (sobre todo energéticos) pueden ser reducidos si se utiliza como combustible los residuos del propio proceso (huesos de aceituna, concentrados de evaporación). Existe algún sistema de este tipo en funcionamiento. Los condensados suelen presentar todavía una carga orgánica elevada (por los ácidos volátiles, alcoholes, etc.) por lo que se requiere un tratamiento adicional para ellos (normalmente biológico).
- Los sistemas de filtración y membrana: ósmosis inversa, electroultrafiltración. Adecuados para algunos tipos de efluentes. Permiten la reutilización en el proceso de las aguas y el ahorro de reactivos. Pueden requerir realizar modificaciones en los procesos de elaboración de manera que a la vez que se mantiene la calidad del producto se facilite el tratamiento de los residuos.

Así, en España y en la actualidad el método más generalizado para el "tratamiento" de estas aguas es su acumulación- evaporación en balsas. Por el carácter muy contaminante de los efluentes, se deben evitar las filtraciones o reboses de las balsas (éstas deben estar correctamente construidas e impermeabilizadas y tener superficie y profundidad adecuadas) y deben ubicarse alejadas de núcleos habitados y con vientos dominantes en sentido contrario para evitar los problemas de olores. Es recomendable que cuenten con algún sistema adicional que favorezca la evaporación. Aún así la oposición ciudadana a las balsas estará presente. Los costes de almacenamiento en balsas se estiman entre 15-20 €/m³, más unos 12 €/m³ si se habilita algún sistema adicional de evaporación. Se debe tener presente que éste no es un sistema final de eliminación. En la tabla 9 se muestran las características del agua de 3 balsas con distinto grado de "envejecimiento".

Tabla 9. Aguas residuales en balsas				
		Reciente	Balsa 1	Balsa 2
pH		7.2	6.8	7.6
Alcalinidad	meq/l	296	140	260
DQO	g/l	73	31	15
DBO ₅	g/l	53	17	10
Sól. Susp.	g/l	5.9	4.3	5.1
C.E.	dS/m	62.3	37	62.8
Sól. Disol.	g/l	90	38	51
N-NO ₃	mg/l	2.6	1.0	1.3
N-NH ₄	mg/l	54	23	47
P-PO ₄	mg/l	102	33	25
Sodio	g/l	17.2	9.0	15.0
Potasio	g/l	5.8	3.3	2.6
Calcio	mg/l	281	196	492
Cloruro	g/l	20.3	12.0	25.6
Hierro	mg/l	12.5	20.4	8.7

Referencias

- Rejano L., Garrido A., 2001. El aderezo de las aceitunas. Capítulo 18 en "El cultivo del Olivo", eds. Barranco D., Fernández-Escobar R., Rallo L. Mundi-Prensa y Junta de Andalucía. pág. 617-662.
- Brenes M., García P., Garrido A., 1990. Ultrafiltration of green table olive brines: influence of some operating parameters and effect on polyphenol composition. J. of Food Sci., 55, 214-217.
- Brenes M., García P., Romero C., Garrido A., 1998. Ripe olives storage liquids reuse during the oxidation process.. J. of Food Sci., 63, 117-121.
- Kopsidas G.C., 1994. Wastewater from the table olive industry. Water Research 28, 201-205.