

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DEL AGUA DE VEGETACIÓN PROVENIENTE DE LA MOLIENDA DE ARBEQUINA PARA LA OBTENCIÓN DE ACEITE

Gómez, Patricia E.¹, Adrián F. Segovia¹, María E. Lorenzo¹, María O. Bravo¹, Rita E. Herrera¹, Pablo D. Ribotta³ y Martha S. Cañas²

¹Laboratorio de Química, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Catamarca. analitica@unca.edu.ar

²Laboratorio de Química, Facultad de Ciencias Tecnológicas, Universidad Nacional de Catamarca. marthacanas@tecnologia.unca.edu.ar

³ISIDA, Secretaría de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de Córdoba pribotta@agro.unc.edu.ar

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF VEGETATION WATER FROM ARBEQUINA GRINDING TO OBTAIN OIL

SUMMARY

In olive industrialization to obtain oil, 80% of ground raw material becomes mostace, a residue consisting of the solid fraction and the vegetation water of processed olives. Mostace has high moisture content (50-70%), is rich in organic matter, fats and phenolic compounds and causes significant environmental problems. For every ton of oil produced, 4 mostace tons containing about 2.8 m³ of water are generated. The aim of this research is to determine the physical and chemical characteristics of vegetation water from Arbequinamostace to improve by-products produced in the olive growing industry. This allows an integral, cost effective use compatible with the environment. Vegetation water taken from vertical centrifuge was used. Samples were obtained at the time of industrial Arbequina olive grinding for oil extraction. Sampling was performed at the Pilot Plant "Olivares del Valle", located in Valle Central, Catamarca, during the 2012 and 2013 campaigns. PH, conductivity and TDS were measured by electrometric methods, suspended solids and fat content by gravimetric methods, total polyphenols by the spectrophotometric method with FolinCiocalteu reagent; hardness, calcium, magnesium, organic matter and chloride ions by titrations, sodium and potassium by flame photometry. Among the main results, it was observed that the analyzed water vegetation was high in fat contents and also had a high concentration of total polyphenols. However, it was also observed that pretreated vegetation water can be used for irrigating crops with tolerance to salinity (moderate to good) or for reuse in the industry itself. This aspect, its agronomic potential, becomes fundamental in arid and semi-arid areas, such as Catamarca, with low availability of water resources as it provides the possibility of agro-industrial effluent as an alternative water source.

KEYWORDS: Industrial agricultural effluents, vegetation water, agronomic potential, reuse.

RESUMEN

En la industrialización de la aceituna para aceite el 80% de la materia prima molida se convierte en alperujo, un residuo constituido por la fracción sólida y el agua de vegetación de la aceituna procesada. El alperujo tiene alto contenido de humedad (50-70%), es rico en materia orgánica, grasas y compuestos fenólicos y provoca importantes problemas ambientales. Por cada ton de aceite producido se generan 4 ton de alperujo que contiene alrededor 2,8 m³ de agua. El objetivo de la presente investigación radica en determinar las características físico-químicas del agua de vegetación proveniente del alperujo de la variedad Arbequina, con la intención de lograr un mejor conocimiento los subproductos producidos en la industria olivícola, que permita su aprovechamiento de manera integral, rentable y compatible con el medio ambiente. Se trabajó con agua de vegetación obtenida a la salida de la centrífuga vertical, en el momento de la molienda industrial de aceitunas, de la variedad Arbequina, para la extracción de aceite. El muestreo se realizó en la Planta Piloto "Oliveros del Valle", ubicada en el Valle Central de Catamarca, en las campañas 2012 y 2013. Se midieron pH, conductividad y TDS por métodos electrométricos, sólidos en suspensión y contenido graso por gravimetría, polifenoles totales por el método espectrofotométrico con el reactivo Folin Ciocalteu, dureza, calcio, magnesio, materia orgánica y iones cloruros por volumetrías, sodio y potasio por fotometría de llama. Entre los principales resultados obtenidos podemos resaltar que la mayor problemática del agua de vegetación analizada fue el alto contenido graso y la elevada concentración en polifenoles totales. Sin embargo la aptitud del agua de vegetación, previamente tratada, para riego de cultivos con tolerancia a la salinidad (de moderada a buena) o para el reuso en la propia industria, es un aspecto que adquiere relevancia en zonas áridas y semiáridas, como Catamarca, con baja disponibilidad de recursos acuíferos, ya que brinda la posibilidad del aprovechamiento de un efluente agroindustrial como fuente alternativa de agua.

PALABRAS CLAVES: efluente agroindustrial, agua de vegetación; aptitud agronómica; reuso.

INTRODUCCIÓN

Olivicultura en Catamarca

A principios de la década de los 90' la olivicultura mundial ingresó en una etapa de profundas transformaciones dirigidas a insertarse en los mercados más exigentes. Dentro de este contexto, Argentina se convirtió en uno de sus nuevos actores.

Según un informe realizado por el Consejo Oleícola Internacional (2008) Argentina posee más de 100.000 hectáreas implantadas con olivos, con un 26% en Catamarca, 24% en La Rioja, 19% en San Juan, 17% en Mendoza, 5% en Córdoba, 1,9% en Buenos Aires e insertándose con proyectos olivícolas recientes Río Negro y San Luis. El mismo organismo sostiene que el 65% de la producción olivícola nacional se destina a aceite y el resto a elaboración de aceituna de mesa y se ubica como el principal productor de aceite de oliva de América del Sur. En la campaña 2011 el sector alcanzó un volumen cercano a las 20000 toneladas de

aceite de oliva, siendo Catamarca, la mayor productora de aceituna del país con destino aceitero, reservando para este fin el 80% de su producción olivarera, el 50% de la cual corresponde a la variedad Arbequina.

Aspectos industriales

En la actualidad los métodos más difundidos para la producción de aceite de oliva virgen son los procesos de extracción de dos y tres fases.

En el sistema de tres fases, además del aceite se generan dos residuos, el “orujo”, que contiene los restos de pulpa y de carozo de la aceituna, y el “alpechín” constituido por el agua de vegetación y el agua de proceso (Usaquen Alvarado, 2008).

El método de dos fases, conocido como “método ecológico”, va reemplazando paulatinamente al de tres fases. En este proceso el decantador ó centrífuga horizontal efectúa la separación de la pasta de aceituna en dos fracciones: una rica en aceite y otra formada por la fracción sólida y el agua de vegetación de la aceituna procesada. Este sistema produce, por tanto, un nuevo subproducto sólido con mayor porcentaje de humedad, y diferente composición y textura que el orujo, que se denomina “alperujo” (Hermoso et al., 1994).

Las principales ventajas de esta nueva tecnología, que es la más usada en nuestra provincia, radican en que opera sin necesidad de agregar agua para fluidificar la pasta, produce aceites con alto contenido de antioxidantes naturales y por lo tanto con mayor estabilidad oxidativa y genera un único efluente (Usaquen Alvarado, 2008).

El 80% de la aceituna procesada se convierte en alperujo como para tener una referencia a nivel industrial consideremos por ejemplo que en el año 2007, en la provincia de Catamarca, con una cosecha que rondó las 52.000 toneladas de aceituna molida, se obtuvieron alrededor de 41.600 toneladas de alperujo, de las cuales alrededor de 29.000 toneladas fueron de agua.

Efecto contaminante del alperujo

El alperujo constituye un nuevo tipo de residuo y sus posibles tratamientos están aún en fase de investigación (Morillo Pérez, 2007). Su composición química depende, entre otros factores, de la variedad, el momento de cosecha, las condiciones climáticas y el proceso de extracción (Niaounakisy Halvadakis, 2004).

El alperujo tiene una humedad de alrededor de 55-70%, mayor que la del orujo obtenido por el sistema de tres fases (40-45%). Este gran contenido en agua, junto a las partículas finas y compuestos químicos que en el sistema de tres fases se concentraban en el alpechín, hacen que el alperujo tenga una gran carga orgánica, sea rico en grasas y compuestos fenólicos y presente una consistencia “pastosa” que dificulta enormemente su transporte, almacenamiento y en general su manejo.

En similitud con el alpechín, debido a la presencia de grandes cantidades de proteínas, polisacáridos, sales minerales y otras sustancias útiles para la agricultura, tiene un gran poder fertilizante. Sin embargo, contiene otros tipos de sustancias que le confieren carácter fitotóxico y biotóxico, principalmente

polifenoles, que impiden su uso directo como abono (Morillo Pérez, 2007), confiriéndole además una difícil biodegradabilidad.

Entre los efectos nocivos de los residuos de la industria del aceite de oliva se pueden mencionar la acción antimicrobiana asociada principalmente al contenido del residuo en compuestos fenólicos (Ramos Cormenzana et al., 1996); la fitotoxicidad al inhibir la germinación de los diferentes tipos de semilla, así como el desarrollo prematuro en diferentes especies vegetales (Capasso et al., 1992) y provocar además la abscisión de hojas y raíces (Bartolini et al., 1994); los efectos nocivos sobre sistemas acuáticos, como la decoloración de aguas, la eutrofización, problemas en las redes de saneamiento de aguas domésticas y efectos tóxicos sobre especies vegetales y bacterianas (Niaounakis y Halvadakis, 2004); el impacto sobre el suelo, alterando no sólo el contenido microbiano del mismo, sino también la capacidad de intercambio catiónico. Además provoca un aumento de la salinidad en suelos alcalinos y del índice C/N. También se comprobó que el alpechín afecta a las propiedades de agregación de las partículas del suelo (Colucci et al., 2002).

Sin embargo, muchos estudios demuestran un efecto benéfico de este residuo, especialmente si se trata de suelos calcáreos, pobres en materia orgánica, ya que a largo plazo desaparece la toxicidad y produce un enriquecimiento nutricional del suelo (Saadi et al., 2007).

Por último cabe mencionar el efecto que los residuos poseen sobre la atmósfera debido a procesos de fermentación que tienen como resultado la emisión de metano, sulfuro de hidrogeno, y otros gases, que producen problemas de contaminación por olores (Balice et al., 1986), inclusive incendios en las piletas de almacenamiento.

Potencialidades de los residuos del olivo como fuente de antioxidantes naturales

En los últimos años ha crecido el interés por el estudio de los principios activos con potencialidades industriales presentes en los residuos de la industria del olivo. Prueba de esto son las numerosas publicaciones que hay al respecto (Chiba, 1979; Altarejos, 1997; Guinda, 2002; Pérez-Bonilla, 2003). El estudio de estos compuestos es prioritario por el papel que desempeñan en campos como la salud o la industria alimenticia y, en general, como vía para evitar el deterioro de productos, como preparados farmacéuticos, cosméticos o plásticos (Pietta, 2000). Por otro lado, cada día se conoce más acerca de los beneficios del empleo de antioxidantes naturales en la salud humana e industria y la desventaja de los antioxidantes sintéticos por ser volátiles y potenciales cancerígenos (Dwyer, 1996; Venereo Gutiérrez, 2002), por lo que es necesario explorar nuevas fuentes. En la Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad Nacional de Catamarca, una de las líneas de investigación prioritarias, está orientada al estudio de las potencialidades de los residuos de la industria olivícola, especialmente su valor suplementario como fuente natural de antioxidantes, concretamente de compuestos fenólicos. Investigaciones anteriores del presente grupo de investigación concluyeron que los residuos de la industria del olivo son fuentes naturales

de fitofenoles y que se pueden llegar a obtener alrededor de 18,57 g de polifenoles por kg de alperujo de Arbequina extractado, es decir, alrededor de 18 kg por tonelada de alperujo (Gómez, et. al. 2011).

El presente trabajo, enmarcado en el proyecto anteriormente mencionado, tiene como objetivo determinar las características físico- químicas del agua de vegetación proveniente del alperujo de la variedad Arbequina, con la intención de lograr un mejor conocimiento de los subproductos generados en la industrialización de la aceituna para aceite, que permita su tratamiento de manera integral , rentable y ambientalmente compatible.

MATERIALES Y METODOS

Muestreo y acondicionamiento de muestras

Se trabajó con agua de vegetación obtenida en la extracción de aceite a partir del fruto de *Olea europea* L., variedad Arbequina. El muestreo se realizó al momento de la molienda industrial, en dos campañas sucesivas (2012 y 2013) en la Planta Piloto “Olivares del Valle” de la Cooperativa 12 Olivos y la Universidad Nacional de Catamarca, ubicada en el complejo industrial El Pantanillo, Valle Central, Catamarca.

El agua de vegetación se recolectó a la salida de la centrífuga vertical en recipientes plásticos y se guardó en heladera a 4-5°C. Se separó la materia grasa solidificada y se filtró con Buchner. Para su caracterización físico-química se midieron: pH, conductividad y TDS por métodos electrométricos, sólidos en suspensión y contenido graso por gravimetría, polifenoles totales por el método espectrofotométrico con el reactivo FolinCiocalteu, dureza total y concentraciones de iones calcio y magnesio por volumetría complejométrica, concentración de iones carbonatos y bicarbonatos por el método volumétrico ácido base de los dos indicadores, materia orgánica por permanganimetría, iones cloruros por el método de Mohr, sodio y potasio por fotometría de llama.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores que se toman de referencia para el porcentaje de aceite, dureza total, materia orgánica, pH y contenido en cloruros corresponden a los fijados como máximos tolerables por la *Reglamentación de control de vertidos de líquidos residuales en la provincia de Catamarca* (2005). Para la conductividad eléctrica (C.E), contenido de calcio, magnesio, sodio y potasio se toman de referencia valores fijados como máximos tolerables para vertidos al dominio público hidráulico por el *Departamento General de Irrigación, Gobierno de Mendoza* (1996). Los resultados para las muestras 2012 y 2013, corresponden a los valores medios de dos repeticiones.

Parámetro	Agua de vegetación	
	2012	2013
Aceite %	2,48	5,83
Residuo sólido %	1.64	0,084
pH	6,93	6,12
C.E. ms/cm	1,303	0,944
TDS mg/l	871	655
Polifenoles (mg/l)	252,74	97,26

Tabla N° 1. Características físico-químicas del agua de vegetación de las muestras 2012 y 2013

Contenido graso

La pérdida de aceite en los residuos de la industria aceitera implica, por un lado, una disminución de la eficiencia del proceso de industrialización y de los rendimientos de la planta. Un valor aceptable de pérdida de aceite en el agua de vegetación no debería superar el 0,1%.

Pero, por otra parte, genera un problema ecológico, ya que los aceites y grasas que se arrastran en los residuos dificultan su posterior manejo y causan efectos nocivos en el medio ambiente: son difíciles de metabolizar por las bacterias, interfieren con el tratamiento del resto de los residuos biológicos, causan problemas en la vida acuática e impacto estético (Decreto Supremo N° 002 - 2008 – MINAM, Perú). La normativa provincial establece como valor de referencia límite permitido para el vertido de efluentes en fuentes superficiales un contenido graso menor a 1 mg/l (Res. N° 65/05 Ministerio Obras y Servicios Públicos Catamarca).

En aguas de riego las grasas y aceites forman una película que al tener contacto con los cultivos, interfieren el ingreso de los rayos solares impidiendo de esta manera su desarrollo biológico y además impermeabilizan el suelo. La Ley General de Aguas establece no superar los 0.5 mg/l de aceites y grasas para aguas destinadas al riego de vegetales de consumo crudo y bebida de animales (Decreto Supremo N° 002 - 2008 – MINAM, Perú).

En la Tabla N° 1, se observa que el contenido en aceite que se registró en las muestras de agua de vegetación analizadas para ambas campañas resultó superior a los valores de referencia citados. Estudios similares señalan también contenidos de aceite en agua de vegetación menores a los reportados en el presente estudio: Fiestas Ros de Ursinosy Borja Padilla (1992) señala un rango que varía de 0,03 a 0,1%, Romero Quiles (2001) plantea una media del 0,10 % y Hermoso (1994) llegó a cuantificar como máximo un 0,4% de aceite en el agua de vegetación.

En base al excesivo contenido de aceite en el agua de vegetación de las muestras analizadas se sugiere revisar las condiciones de proceso de extracción de aceite de la fábrica para disminuir las pérdidas del

producto y además implementar un tratamiento de desgrasado previo al vertido del agua de vegetación en agua o en suelo.

pH

El agua de vegetación de las campañas 2012 y 2013 muestreada fue ligeramente ácida, (Tabla 1). Sin embargo se encuentra comprendido dentro de los límites permitidos para el vuelco en conductos pluviales abiertos ó directamente a cursos de agua superficiales (6-8,5), según normativa establecida (Res. N° 65/05 Ministerio Obras y Servicios Públicos Catamarca).

Los límites de pH considerados como adecuados para agua de riego oscilan entre 6,5 y 8,4 (Cerana, 1972). Debido a que la máxima disponibilidad de nutrientes se encuentra entre las 5,5 y 6,5 unidades de pH, en suelos alcalinos son recomendables los riegos acidificados para mejorar la absorción de nutrientes y el desarrollo de los cultivos (Alurralde, 2012). Por lo tanto a pesar que la muestra del agua de vegetación 2013 analizada fue algo más ácida que lo recomendado para riego, este parámetro no descalifica su aptitud para el riego de los suelos alcalinos de la zona.

En general la mayoría de los estudios realizados sobre efluentes de salida de fábricas reportan pH más bajos que los medidos en el presente informe. Valores habituales para este tipo de residuo oscilan en un rango comprendido entre de 4.7 y 6.5 (Romero Quiles, 2001; Navarro, A. Gez, M.I., Mercado, L., 2006; y Zbakh y Abdelilah El-Abbasi 2012). El pH de la muestra 2013 se encuentra próxima al límite superior del rango citado y la muestra 2012 se observa un valor algo superior y próximo a la neutralidad. El muestreo en la línea de producción, evitando la fermentación del residuo, explica en parte esta diferencia.

Conductividad (C.E.)

La muestra de la campaña 2013 presentó un valor más bajo de conductividad que la del 2012 (Tabla N°1), comportamiento que puede estar asociado a la implementación del agregado de agua potable en el proceso de industrialización en el último año evaluado (300ml/hora en la pasta de la amasadora). Esta modificación en el proceso provocó la dilución de sales, especialmente de los cloruros (Tabla N° 2), iones que contribuyen de manera significativa a la conductividad.

En ambas campañas la C.E. se halló por debajo de 2ms/cm, valor máximo permitido para el vertido en cursos de agua superficiales y para reutilización de líquidos industriales tratados para riego o vuelco en predio interno (Res. N° 65/05 Ministerio Obras y Servicios Públicos Catamarca).

Por otra parte, los valores de conductividad medida en las muestras 2012 y 2013 resultaron menores a los registrados en otras investigaciones: 3.30 ms/cm (Romero Quiles, 2001), entre 3.8 y 9.3 ms/cm (Navarro, 2006) y entre 5 a 41 ms/cm (Zbakh y El-Abbasi, 2012).

En lo que se refiere a su potencial uso como agua de riego, que por la ubicación de la planta piloto sería una de las alternativas de manejo más factibles, el agua de vegetación de ambas campañas se encuentra en la categoría C3 (entre 0,75 y 2,25 ms/cm). Este valor representa una peligrosidad de salinización de suelo mediana (Cerana, 1972), lo que implica su limitación a suelos de permeabilidad de moderada a buena,

sometidos regularmente a riegos de lavados y a cultivos cuya tolerancia a sales sea de moderada a buena (Cerana, 1972; Jarsun, 2008). El tipo de suelos de la zona, torripsamments típicos, de baja estabilidad estructural, sensibles a la erosión y baja capacidad de conservación de la materia orgánica (Buol, S.W. et. al. 1991) reúne las condiciones de permeabilidad. Por su parte el olivo, especie resistente a la salinidad y completamente ligada a la industria, podría ser uno de los cultivos compatible con el contenido en sales disueltas del agua de vegetación como potencial fuente de agua de riego.

Otro aspecto a tener en cuenta en éste sentido es que en el presente trabajo no se consideró el agua proveniente de la lavadora, que mezclada con el agua de vegetación disminuiría el valor de la conductividad a valores más adecuados y de menor peligrosidad de salinización.

Polifenoles

De acuerdo a la Reglamentación de Control de vertidos líquidos residuales de la Provincia de Catamarca (Res. 65/05 Ministerio Obras y Servicios Públicos) los fenoles están contemplados dentro de la categoría de “sustancias tóxicas, sustancias que pueden interferir en los procesos de autodepuración del curso receptor final; sustancias capaces de producir olor o sabor en plantas de potabilización de agua o que interfieran el tratamiento de aguas para consumo humano”. Debido a ello el valor máximo permitido por la mencionada normativa para los efluentes industriales que se vuelquen en conductos pluviales abiertos o en cursos de aguas superficiales o que se reutilicen para riego o vuelco en predio interno, es de 0,05 mg/l. Además, una concentración de fenoles mayor a 200 mg/l se torna bactericida e inhibe la actividad biológica del suelo (D.S. N° 002 2008, MINAM, Perú).

Si bien el contenido de polifenoles de la muestra 2013 está por debajo del límite tóxico (Tabla N°1), valores medidos en el año 2012 sugieren que el efluente requiere de un tratamiento previo al aprovechamiento como agua de riego o vertido en suelo para evitar la fitotoxicidad y contaminación que pudiera ocasionar al medio ambiente.

Algunas investigaciones apuntan a eliminar los fenoles de los residuos de la industria olivícola (González Guzmán, 2008; Paredes y Brito, 2012) y otras promueven la recuperación de los fenoles y su aprovechamiento como antioxidantes en diferentes industrias (Roig et al, 2006; Zbakh y El-Abbasi, 2012). Ninguna de las técnicas de detoxificación por sí solas permite resolver el problema de la deposición de estos residuos de una forma completa y efectiva, tanto desde un punto de vista económico como ecológico (Niaounakis y Halvadakis, 2004). A nivel industrial todavía no se ha encontrado una solución integral a gran escala. Es en ésta línea que está avanzando este grupo de investigación.

Residuos Sólidos

El contenido de sólidos en las muestras analizadas (Tabla N°1) excedió en ambos casos al valor máximo permitido (1mg/l) para el vertido en cursos de aguas superficiales (Res. N° 65/05 Ministerio Obras y Servicios Públicos Catamarca). Sin embargo es notoria la diferencia que hubo entre una campaña y otra. En el año 2012 el contenido en sólidos totales en el agua de vegetación fue alrededor de 19 veces mayor que en

el 2013. Fiesta Ros de Ursinos y Borja Padilla (1992), haciendo una revisión de numerosas investigaciones para caracterizar el agua de vegetación proveniente de la molienda por sistema continuo en España, informan un valor medio de 0.6% para el contenido en sólidos totales. La muestra analizada del 2012 tiene 2,66 veces más sólidos totales que esta referencia, mientras que la muestra 2013 es 0,14 veces menor. Estos resultados evidencian la influencia de las condiciones de extracción sobre este parámetro de contaminación.

Total de sólidos Disueltos (TDS)

El TDS mide las sustancias orgánicas e inorgánicas solubles en agua. Son todos los sólidos que están en solución ionizados. No incluye los sólidos en suspensión, coloides ni gases disueltos (Decreto Supremo N° 002 - 2008 – MINAM, Perú). La normativa provincial (Res. N° 65/05 Ministerio Obras y Servicios Públicos Catamarca) no hace referencia a este parámetro; se rige directamente con la conductividad eléctrica que está muy vinculada al TDS. La FAO establece una concentración menor a 450 mg/l de TDS para aguas destinadas al riego sin ninguna restricción, entre 450 a 2000 mg/l con restricción moderada y mayor a 2000 mg/l para un grado de restricción severa del agua de riego. Según esta clasificación el agua de vegetación de ambas campañas sería apta para riego con restricción moderada, teniendo en cuenta tipo de suelo y cultivo tal como se discutió al analizar la conductividad.

Dureza Total, concentración de iones calcio y magnesio

Los valores de la dureza total, iones calcio e iones magnesio se hallaron por debajo de los límites permitidos (400, 225 y 38 mg/l respectivamente) para el vertido en cursos de agua superficiales (Res. 65/05 Ministerio Obras y Servicios Públicos. Catamarca). Por su grado de dureza el agua de vegetación de ambas campañas se clasifica según Canovas Cuenca (1986) como medianamente blanda (entre 140 y 220 mg/l).

Valores de Ca^{+2} y Mg^{+2} reportados en estudios similares fueron de 200 mg/l y 100 mg/l respectivamente (Cabrera, 1995); 486 mg/l en Ca^{+2} y 58,5 mg/l en Mg^{+2} (Romero Quiles, 2001) resultaron superiores a los registrados en las muestras analizadas. El contenido de calcio de ambas campañas está dentro del rango de variación reportado por Zbakh y El-Abbasi (2012) que varía entre 30 y 290 mg/l.

Desde el análisis de los presentes parámetros el residuo cuenta con aptitud para riego, con el valor suplementario de contribuir al aporte de importantes macronutrientes. Sin embargo, la dureza está directamente relacionada con el mantenimiento y la conservación de los equipos de riego (Bermejillo et al., 2009), especialmente en los de riego por aspersión y por goteo, que pueden obturarse. La leve acidez señalada en las muestras del efluente contribuye favorablemente en este sentido.

<i>Parámetro</i>	<i>Agua de vegetación</i>	
	2012	2013
<i>Dureza total (mg/l)</i>	215,09	200,08
<i>Calcio (mg/l)</i>	58,00	66,00
<i>Magnesio (mg/l)</i>	16,80	8,40
<i>Bicarbonatos (mg/l)</i>	475,8	622,2
<i>Materia Orgánica (g/l)</i>	2,645	0,9619
<i>Cloruros (mg/l)</i>	79,76	55,83
<i>Sodio (g/l)</i>	0,0363	0,0434
<i>Potasio (g/l)</i>	0,1859	0,0812

TablaN° 2. Características minerales del agua de vegetación de las muestras 2012 y 2013

Carbonatos y bicarbonatos

No se detectó presencia de iones carbonatos en ninguna de las muestras analizadas. El contenido de bicarbonatos fue mayor en el agua de vegetación de la campaña 2013 (Tabla N° 2). La normativa provincial no fija valores límites en la concentración de carbonatos y bicarbonatos para vertido de los efluentes en conducto pluvial abierto o directamente a curso de agua superficial ni para riego o vuelco en predio interno. Para riego, aunque no presentan toxicidad, las aguas bicarbonatadas sódicas fijan el sodio al suelo. La alcalinidad del agua de riego, es una limitante especialmente en el fertirriego, ya que hay peligro que se presenten precipitados de calcio y magnesio o de contribuir a que se incremente el pH del suelo a niveles en que los nutrientes no puedan ser absorbidos (D.S. N° 002 2008, MINAM, Perú). El pH detectado en las muestras nos indica que no estamos frente a este problema.

Materia orgánica

El contenido de materia orgánica para las muestras 2012 y 2013 (Tabla N°2) se encontró por arriba del valor de referencia para vertido a cursos de aguas superficiales (0,02 g/l; Res. 65/05 Ministerio Obras y Servicios Públicos. Catamarca). Sin embargo puede hacer un aporte a suelos pobres en materia orgánica, como los de nuestra región, con el debido tratamiento previo especialmente dirigido a la extracción de los fenoles y el material graso. Existen investigaciones locales en este sentido (Pozzi, et al., 2010). Las muestras analizadas se encuentran por encima de los valores informados por algunos investigadores (Hermoso, 1995) que reportaron concentraciones de 0,14 g/l y muy por debajo de los alcanzados por otros (Albuquerque et al.,

2004) que declararon entre 46,5 – 62,1 g/l. Esta variabilidad pone de manifiesto la influencia de diferentes condiciones agro-industriales en la cantidad de materia orgánica del residuo.

Cloruros

El contenido en cloruros del agua de vegetación de las muestras analizadas (Tabla N°2) se ubicó muy por debajo del valor límite máximo establecido para el vertido en cursos de aguas superficiales o conducto pluvial abierto (Res. 65/05 Ministerio Obras y Servicios Públicos. Catamarca), ajustándose también a los valores propuestos por la normativa mendocina donde se establece un límite de 500 mg/l en contenido de cloruros para el vuelco en dominios públicos hidráulicos (Departamento General de Irrigación, Gobierno de Mendoza, 1996).

Respecto al agua de riego, resulta necesario considerar el efecto tóxico que este anión manifiesta sobre las especies vegetales, como así también que el cloruro no se encuentra en el complejo de intercambio del suelo pero sí en la solución del mismo y puede ser absorbido por las raíces y conducido a las hojas, provocando quemaduras en la punta o extremo de la hoja para luego extenderse por los bordes (Manual de Uso e Interpretación de Aguas Córdoba, 2008). Los valores registrados en las muestras analizadas son menores a 100 mg/l, valor recomendable para agua de riego (D.S. N° 002 2008, MINAM, Perú), y también inferiores a los valores de cloruros de efluentes en trabajos de investigación referidos a la composición de alpechines, Martínez Nieto y Garrido Hoyos (1994) presentan un valor de 100 mg/l, Zbakh y El -Abbasi (2012) exponen un rango con valores de 760- 1000 mg/l de cloruros, mientras que Navarro (2006) presenta valores que van desde 2011 a 43132 mg/l, mostrando una gran variabilidad según las diferentes fábricas.

Sodio

La normativa provincial no considera un valor límite en la concentración de sodio para el vertido de efluentes en conducto pluvial abierto o a curso de agua superficial (Res. 65/05 Ministerio Obras y Servicios Públicos. Catamarca).

Para su vertido en suelo es necesario tener en cuenta el efecto que este ion presenta en las propiedades físicas del mismo al dispersar las partículas, promoviendo su desestructuración y favoreciendo a su alcalinización, baja de permeabilidad e infiltración limitada. El sodio puede causar toxicidad sobre ciertos cultivos (Manual de Uso e Interpretación de Aguas Córdoba, 2008).

Las muestras de agua de vegetación analizadas en este trabajo presentaron bajo contenido en sodio (Tabla N°2), inferiores a 0,4 g/l valor máximo permitido para vuelco en causas hídricas (Departamento General de Irrigación, Mendoza, 1996). Se hallaron además próximos a los menores valores reportados por otros investigadores sobre el mismo tipo de efluente (Roig et al., 2006).

Potasio

El contenido de potasio en el agua de vegetación de las campañas 2012 y 2013 se muestra en la Tabla N°2.

La normativa local no establece límites de este parámetro para el vertido en cursos hídricos públicos. La norma mendocina fija un valor máximo tolerable de 0,013 g/l (Departamento General de Irrigación, Gobierno de Mendoza, 1996). Según esta referencia las muestras analizadas presentaron un contenido excesivo de potasio.

Los valores reportados por otros autores para la concentración de potasio en alpechín (Navarro, 2006) resultan superiores a los expuestos en la presente investigación.

Si consideramos el potencial uso del agua de vegetación, rica en potasio, para riego estaríamos posibilitando la restitución no solo del agua al cultivo sino también de parte del potasio exportado con la aceituna durante la cosecha, reduciendo así las necesidades de fertilización que incorporen éste nutriente. Se requiere de investigaciones en este sentido.

CONCLUSIONES

La variabilidad existente en las características de los residuos evaluados en ambas campañas evidencia la influencia del proceso de industrialización sobre los mismos.

De acuerdo a los parámetros analizados la mayor problemática de los efluentes obtenidos fue el alto contenido graso y la elevada concentración en polifenoles totales.

Se sugiere, en primer lugar, ajustar las condiciones de proceso para disminuir las pérdidas de aceite en el agua de vegetación, e inclusive investigar acerca de la implementación de un tratamiento de desgrasado del agua de vegetación, previo al vertido en cursos hídricos o en suelo.

Si bien los polifenoles del agua de vegetación generan una importante contaminación al ser vertidos directamente en suelo o en agua, tratados adecuadamente, pueden otorgar un valor agregado al efluente convirtiéndolo en un subproducto de la industria olivícola y en materia prima para el aislamiento de compuestos con actividad antioxidante, tan requeridos actualmente por las industrias farmacéuticas, cosmetológicas y de los alimentos.

El agua de vegetación de Arbequina, previamente tratada para disminuir el contenido graso y las sustancias fenólicas, podría ser aprovechada como una fuente alternativa de agua para el riego de cultivos con tolerancia a la salinidad (moderada a buena) debido a que el tipo de suelo de la zona es compatible con las características físico-químicas del efluente. Este aspecto que adquiere mayor relevancia en zonas áridas y semiáridas, como Catamarca, con baja disponibilidad de recursos acuíferos, debería ser objeto de estudio de futuras investigaciones.

BIBLIOGRAFÍA

ALBULQUERQUE, J.A; GONZALVEZ, J., GARCIA, D., CEGARRA, J. 2004. Agrochemical characterisation of "alperujo".Asolid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Biores, Technol.* 91:195-200.

ALTAREJOS J., NOGUERAS M., SÁNCHEZ A. 1997. VIII Simposium Científico-Técnico de Expoliva, Jaén.

- ALURRALDE A., AGÜERO J. 2012.** Características del suelo en la localidad de Chumbicha. Departamento Capayán. Catamarca (Argentina). Revista de divulgación técnica agrícola y agroindustrial, 22, 1-9. Facultad de Ciencias Agrarias UNCa.
- BALICE V, CARRIERI C, CEA O, DI FAZIO A. 1986.** Natural biodegradation in olive mill effluents stored in open basins. Proc. int. Symp.olive by-products valorization, Sevilla, España, 4-7 Marzo 1986.
- BARTOLINI S, CAPASSO R, EVIDENTE A, GIORGELLI F, VITAGLIANO C. 1994.**Effect of olive oil mill waste waters and their polyphenols on leaf and fruit abscission.Acta horticulturae, 356, 292-296.
- BERMEJILLO A., MARTI L., SALCEDO C.,LLERA J., FILIPPINI M., CONSOLI D., VALDÉS A., VENIER M., TROILO S. 2009.**Calidad de aguas subterráneas: base para una gestión correcta de riego y fertirriego.
- BUOL, S.W. HOLE F.D. MC CRACKEN R.J. 1991.**Génesis y Clasificación de suelos. Editorial Trillas.
- CABRERA F. 1995.**El alpechín: un problema mediterráneo. En “La calidad de las aguas continentales españolas. Estado actual e investigación”. EDs.M. Álvarez Cobelas y F. Cabrera Capitán. 141-154. CSIC-Geoformas ediciones. Logroño, ICBN; 84-67779-23-9. Disponible en: www.juntadeandalucia.es/medioambiente/web/Bloques_Tematicos/Calidad_Ambiental/Gestion_De_Los_Residuos_Solidos/compost/Caracteristicas_y_tratamiento_de_alpechines.pdf
- CANOVAS CUENCA J. 1986.**Calidad Agronómica de las agua de riego. Servicio de Extensión Agraria. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid. Laboratorio Agrario de Diputación Foral de Gipuzkoa.
- CAPASSO R, CRISTINZIO G, EVIDENTE A, SCOGNAMIGLIO F.1992.**Isolation spectroscopy and selective phytotoxic effects of polyphenols from vegetable waste waters.Phytochemistry 31, 4125- 4128.
- CERANA, LUIS A. 1972.** Análisis químico de aguas destinadas a usos agropecuarios. Información necesaria e interpretación. IDIA 299, 1-13.
- CHIBA M., OKABE K., HISADA S., SHIMA K., TAKEMOTO T., NISHIBE S.1979.** Chem. Pharm. Bull. N° 27.Pp 2868.
- COLUCCI R, DI BARI V, VENTRELLA D, MARRONE G, MASTRONILLI M. 2002.**Advances in Geoecology, 35,91,100.
- DEPARTAMENTO GENERAL DE IRRIGACIÓN, GOBIERNO DE MENDOZA. 1996.** Reglamento General para el Control de la Contaminación Hídrica (Resolución 778 y sus modificatorias Res N° 627/00 y 715/00.
- DECRETO SUPREMO N° 002 - 2008-** MINAM Estándares Nacionales de Calidad Ambiental Para Agua de Perú. Grupo No 3: Riego de Vegetales y Bebida De Animales. 2008.Disponible en: www.digesa.sld.pe/DEPA/informes_tecnicos/GRUPO%20DE%20USO%203.pdf
- DWYER J. 1996.**Is there a need to change the America Diet?: Dietary phytochemicals in cancer prevention and treatment. Adv. Experimen. Med. Biol. N° 401. Pp. 192-193.
- FIESTA ROS DE URSINOS, J.A. Y BORJA PADILLAS, R. 1992.**Use and treatment of olive mil wastewater: Current situation and prospects in Spain. Grasas y Aceites 43,101-106.
- GÓMEZ P., ROSALES C., GÓMEZ E., DALLA LASTA M., RODRÍGUEZ N., BRAVO M. 2011.**Antioxidant properties of ethanol waste extracts from olive industry, Catamarca-Argentina. OLIBEBIOTEQ 2011. Conferenceheld in Chania, Crete, Greece.

GONZALEZ GUZMAN, JULIETA .2008. Aplicación de tecnologías combinadas para la remoción de fenoles en las aguas de producción del Campo Arauca. Tesis de Especialización en Medio Ambiente. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Colombia. Disponible en: <http://repositorio.uis.edu.co/jspui/bitstream/123456789/7061/2/128420.pdf>

GUINDA A., LANZÓN A., RÍOS JJ., ALBI T. 2002. “Aislamiento y cuantificación de los componentes hoja del olivo: Extracto de hexano”. Grasas y Aceites.Vol.53. Pp. 419-422.

HANAA ZBAKH; ABDELILAH EL-ABBASI. 2012.Potential use of olive mill wastewater in the preparation of functional beverages: A review. Journal of functional foods 4 (2012) 53-65.

HERMOSO M.; GONZALEZ J.; UCEDA M.; GARCIA- ORTIZ A.; MORALES J.; FRIAS L.; FERNANDEZ A. 1994.Elaboración de aceites de oliva e calidad. Obtención por el sistema de dos fases. Apuntes N° 11/94. Junta de Andalucía. Consejería de agricultura y pesca. Servicio de publicaciones y divulgación.

JARSUN R, BUSTOS V. CARNERO, M. 2008. Manual de Uso e Interpretación de Aguas, Secretaria de Ambiente Provincia de Córdoba.

MORILLO PÉREZ, JOSÉ ANTONIO. 2007.Biorremediación del alpeorujo: estudio de la microbiota asociada y producción del exopolisacáridojamilano”. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. Granada, 2007. <http://hera.ugr.es/tesisugr/16617861.pdf>.

NAVARRO A., GEZ M.I., MERCADO L. 2006.Características físico químicas de efluentes de fábricas de aceite de oliva. Mendoza Argentina. Rev.FCAUNCuyo. Tomo XXXVIII N°1.87-97.

NIAOUNAKIS MICHAEL, HALVADAKIS CONSTANTINOS P. 2004. Olive- Mill Waste Management.Literature Review and Patent Survey.Ed: tyothito-George DardanosPublications. ISBN 960-402-123-0.

PAREDES JOSÉ FERNANDO, BRITO RAQUEL. 2012. Recuperación electroquímica del agua del alpechín del aceite de oliva, para evitar la contaminación del medio ambiente y su reutilización como agua de riego. Observatorio Mediambiental 2012, Vol 15, 219-234. Disponible en: http://dx.doi.org/10.5209/rev_OBMD.2012.v15.40339

PÉREZ-BONILLA M., SALIDO S., LINARES P., VAN BEEK T., ALTAREJOS J., NOGUERAS M., SÁNCHEZ A. 2003.La madera de olivo como nueva fuente de antioxidantes naturales. Foro de la tecnología oleícola y lacialidad. Código TEC-26. Disponible en: <<http://www.expoliva.com/expoliva2003/symposium/com.asp?anio=2003&codigo=TEC>>.

M.B. 1992.Wastewater treatment and use in agriculture. Natural Resources Management and Environment. FAO.<http://www.fao.org/docrep/T0551E/t0551e03.htm#1.3> quality parameters of importance in agricultural use of wastewaters.

PIETTA P.G. 2000.Flavonoid as antioxidants.Journal of Natural products, 63, 1035-1042.

POZZI MARÍA; FILIPIN ANA; MATIAS CESAR; HAMMANN ARIADNA. 2010. Posibilidad de Uso del Alpechín en Fertilización de Tierras Agrícolas. Revista Información Tecnológica. Vol.21 (4), 117-123.

RAMOS-CORMENZANA A, JUÁREZ- JIMÉNEZ B, GARCÍA-PAREJA MP. 1996.Antimicrobial activity of olive mill waste-waters and biotransformed olive oil mil wastewaters. Int.Biodet. Biodeg. 38: 283-290.

Resolución N° 65/05. Reglamentación Control de vertidos de líquidos residuales de la provincia de Catamarca. 2005.

ROIG A., CAYUELA M.L, SANCHEZ-MONEDERO M.A. 2006.An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Management* 26 (2006) 960–969.

ROMERO QUILES A.S. 2001. Diagnóstico y estudio de los diferentes sistemas de gestión de alpechines, orujos y alperujos en almazaras: Características de residuos. Trabajo XXXVIII. Curso Internacional de Edafología y Biología Vegetal. IRNAS-CSIC. Sevilla.

SAADI I, LAOR Y, RAVIV M, MEDINA S. 2007.Land spreading of olive mill wastewaters: effects on soil microbial activity and potential phytotoxicity. *Chemosphere*. 66,75-83.

USAQUEN ALVARADO S. 2008. Aprovechamiento y valorización del alpeorajo tratado térmicamente como: fertilizante biológico y fuente de hidroxitirosol. Disponible en: <http://www.javeriana.edu.co/biblos/tesis/ciencias/tesis125.pdf>.

VENEREO GUTIÉRREZ J. 2002.Daño Oxidativo, Radicales Libres y Antioxidantes. *Rev Cuban Medic Militar*. N° 2. Vol. 31. Pp. 126-133.

ZBAKH H, EL-ABBASI A. 2012. Potential use of olive mill wastewater in the preparation of functional beverages: A review. *Journal of functional foods* 4 (2012) 53-65.