

# II Simposio de Residuos Agropecuarios y Agroindustriales del NOA y Cuyo

Trabajos completos y comunicaciones

Compiladores:

Pablo Monetta

Héctor Emilio Paroldi

Roberto Esteban Miguel



# II Simposio de Residuos Agropecuarios y Agroindustriales del NOA y Cuyo

Trabajos completos y comunicaciones

*Compiladores:*

*Monetta, Pablo  
Paroldi, Héctor Emilio  
Miguel, Roberto Esteban*



Secretaría  
de Agroindustria



Ministerio de Producción y Trabajo  
Presidencia de la Nación

*Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria  
Estación Experimental Agropecuaria San Juan*

2019

II Simposio de Residuos Agropecuarios y Agroindustriales del NOA y Cuyo: trabajos completos y comunicaciones / Matías Alancay ... [et al.]; compilado por Pablo Monetta; Héctor Emilio Paroldi; Roberto Esteban Miguel. - 1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Ediciones INTA. Estación Experimental Agropecuaria INTA San Juan, 2019. Libro digital, PDF

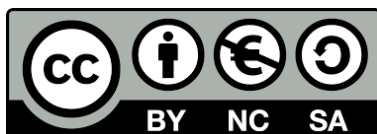
Archivo Digital: descarga y online  
ISBN 978-987-521-982-3

1. Calidad del Medio Ambiente. 2. Residuo Agrícola. 3. Agricultura. I. Alancay, Matías. II. Monetta, Pablo, comp. III. Paroldi, Hector Emilio, comp. IV. Miguel, Roberto Esteban, comp.  
CDD 631

**Diseño:**

Susana Beatriz Macías Vargas, Pablo Monetta  
INTA EEA San Juan  
Roberto Esteban Miguel  
INTA EEA Chilecito

Las fotos del diseño de la tapa fueron extraídas de los trabajos que componen el libro. Arriba izquierda: Aplicación de enmiendas orgánicas en parcelas experimentales (Soto Miranda, D. et al.); Arriba derecha: Remoción mecanizada de las pilas de compost (Orden, L. y Ahualli, P.); Abajo izquierda: Panes elaborados con harina de cáscara de zapallo (Roman, M.C. et al.); Abajo derecha: Micrografía electrónica de escobajo (Navas, C.S. et al).



# Caracterización de las partículas de alperujo para su empleo como relleno en material compuesto de matriz polimérica

Navas, C.S.\*; Bagni, M.; Pastor, P.

Instituto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan, Av. Libertador San Martín Oeste 1109, (5400), San Juan, Argentina.\* e-mail: [cnavas@unsj.edu.ar](mailto:cnavas@unsj.edu.ar).

## Introducción

En la Provincia de San Juan, la industria olivícola genera grandes cantidades de residuos. El sistema de fabricación de aceite de oliva más utilizado en la actualidad es el de centrifugación de dos fases o "ecológico" por el menor consumo de agua en relación al método de tres fases. Este sistema se denomina de dos fases porque genera dos fracciones: una semi-sólida (llamada de diferentes maneras: alperujo u orujo húmedo) y una líquida (aceite de oliva) [1]. El alperujo constituye más del 80% en peso de las aceitunas consumidas en la producción de aceite y depende de la variedad de aceituna y del proceso de extracción[2, 3]. El alperujo es un lodo espeso cuya composición típica es: cáscara de núcleo molido (endocarpio o pared del carozo, 42%), carozo trituradas (3 %), envoltorio del oliva (epicarpio o piel), pulpa (mesocarpio, 21%), agua de vegetación entre 25% al 28% y una cantidad significativa de aceite residual (9 al 10%) [4]. La gran cantidad de agua, conjuntamente con las cadenas glucídicas y sólidos finos, dan al residuo una consistencia pastosa y hace que su transporte, almacenamiento y manejo se vuelva difícil [5]. Este desecho tiene la característica de ser contaminante y de difícil tratamiento para su disposición final. Según el Consejo Oleícola Internacional, para la campaña 2017/18 Argentina proyectó una producción total de aceite de oliva estimada de 37.500 Tn, 74% más que en la campaña anterior [6].

Una de las alternativas técnicas de valorización de residuos agrícolas es su utilización en la producción de materiales compuestos de matriz polimérica. El agregado de partículas a los polímeros es una práctica bien establecida, que se utiliza para modificar distintas características, tales como, aumentar módulo elástico, controlar contracción volumétrica, abaratar costos, aumentar dureza, etc. [7]. La interacción partícula-matriz es clave en las propiedades finales del material compuesto. Una opción para mejorar dicha interacción es la realización de tratamientos químicos destinados a modificar los grupos superficiales de las partículas. Dichas partículas

serán modificadas químicamente para ser empleadas luego, como agentes de refuerzo de matriz epoxi.

Este trabajo involucra, como etapa previa a un tratamiento químico, la caracterización de partículas lignocelulósicas. Se determinará la morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), la química superficial mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) y el grado de cristalinidad por difracción de rayos X (DRX). Dicha caracterización permitirá identificar los cambios producidos luego del tratamiento químico posterior.

## Materiales y Métodos

### Preparación del material

Para este trabajo se utilizó un residuo de la industria olivícola de la Región de Cuyo, Argentina. Se utilizó alperujo, proveniente de la elaboración de aceite de oliva, cedido por la empresa Solfrut de San Juan.

El acondicionamiento del residuo, comprende el secado, molienda y tamizado para la obtención de partículas finas. El mismo se secó en estufa DALVO, modelo DHRI a 60 °C, durante 5 días, debido a que el secado a los 100°C forma una capa oscura que podría implicar degradación del material. El material ya seco se trituró con molinillo de café RECCO, modelo MOCO2, a 1850 rpm durante 20 min y un mortero de porcelana hasta obtener un material pasante por un tamiz #100 (equivalente 0,150 mm, según Norma ASTM E11:81). Mediante imágenes obtenidas con una cámara digital BENQ, modelo DC T850 se registró la apariencia del material antes y después del molido.

### Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)

La topografía de la superficie de la muestra se observó mediante microscopía electrónica de barrido, utilizando un microscopio JEOL 6460LV. La muestra se cubrió con una fina capa de oro (300 Å) mediante el empleo de plasma de argón.

### Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis se llevó a cabo en un difractómetro PANALYTICAL X'PERT PRO, equipado con tubo

de ánodo de Cu y monocromador de grafito. Los escaneos se registraron dentro de un rango angular de 0 y 80°, con un paso de 0,02° y a una velocidad de 1°/min. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente con radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ), empleando una tensión de 40 KV y una corriente de 30 mA.

Para estimar la fracción de celulosa cristalina en el material, a partir del difractograma, se han desarrollado muy pocos métodos [8]. El grado de celulosa cristalina fue calculado de acuerdo al método de sustracción amorfa propuesto por Ruland. El índice de cristalinidad (IC) se calculó como la relación entre el área de la contribución cristalina y el área de la superficie total [9] según Ec.(0.1)

$$IC(\%) = \frac{A_{cris}}{A_{total}} * 100 \quad (0.1)$$

Donde IC (%) es el porcentaje de cristalinidad,  $A_{cris}$  es el área del plano cristalográfico (002),  $A_{total}$  es el área bajo toda la región.

La posición del pico (002) corresponde a la celulosa nativa I encontrada en el difractograma. Para el cálculo de las áreas se empleó el análisis numérico de la regla del trapecio.

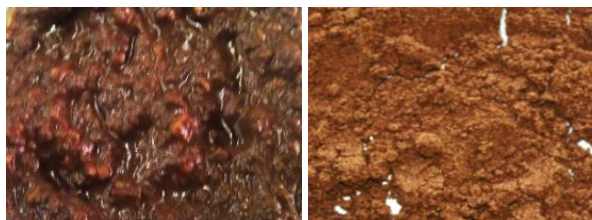
### **Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)**

Los espectros de FTIR fueron determinados a temperatura ambiente mediante un espectrómetro Nicolet 6700, Thermo Scientific en el modo transmisión con una resolución de  $2\text{cm}^{-1}$ , en el intervalo  $500\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ . La muestra se preparó en forma de pellets con KBr.

## **Resultados y Discusión**

### **Características del Alperujo**

El alperujo, tal como se recibe de la industria, mostro una heterogeneidad macroscópica debido a su estructura granular de diferentes tamaños: partículas de tamaño mayor que  $920\mu\text{m}$  ( $45,15 \pm 1,52\%$ wt), entre  $920\mu\text{m}$  y  $200\mu\text{m}$  ( $19,75 \pm 2,40\%$  wt), y menor que  $200\mu\text{m}$  ( $35,10 \pm 1,74\%$  wt). La muestra presentó un contenido de humedad de  $69,79 \pm 2,26\%$ , determinado por triplicado según la norma ASTM D 4442- 92 (2003). Este elevado porcentajes de humedad se debe al proceso de extracción del aceite de oliva. Además, se necesitará mayor cantidad de energía para acondicionar el material para su posterior utilización.

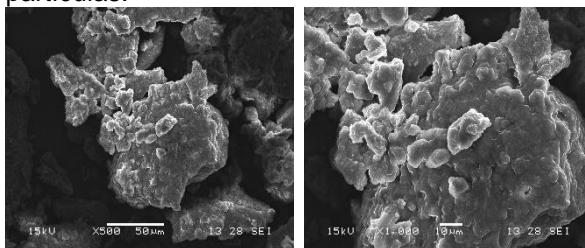


**Figura 3.** Alperujo (izquierda), luego de secado y molido (derecha).

La Figura 3 muestra el alperujo, tal como se reciben, y luego de secado y molido.

### **Microscopía de Barrido Electrónico**

La Figura 4 muestra micrografías de la estructura del alperujo para dos magnificaciones diferentes. Se observa una morfología globular, formación de aglomerados y superficie estratificada de las partículas.



**Figura 4.** Imagen SEM de la muestra de alperujo con una magnificación de 500x (izquierda) y 1000x (derecha).

### **Difracción de Rayos X**

La **Figura 6** muestra el difractograma del material. Se puede observar la existencia de un pico en  $22,6^\circ$  característico de la celulosa cristalina tipo  $\text{I}\beta$ . Las moléculas de celulosa se orientan al azar y tienen la tendencia a formar enlaces por puente de hidrógeno, inter e intramoleculares. La densidad de empaquetamiento de la celulosa es altamente cristalina y puede contener hasta un 80% de regiones cristalinas. La fracción remanente tiene una menor densidad de empaquetamiento y es conocida como celulosa amorfa.

El cálculo de la cristalinidad fue de 52%. Se evidencia que sólo se presenta celulosa como fase cristalina y el resto del material es de estructura amorfa.

El índice de cristalinidad es un parámetro a contemplar debido a que los tratamientos químicos lo modifican, incrementando la porción amorfa [10].

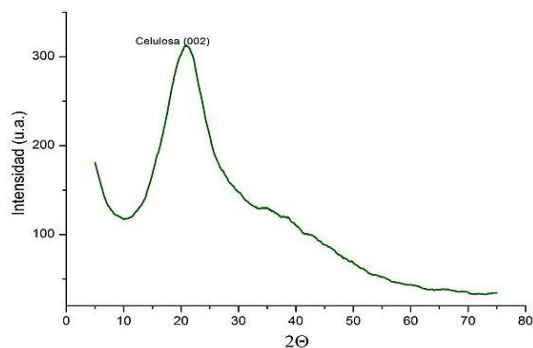


Figura 5. Difractograma

### Análisis FTIR

A partir del espectro IR del alperujo, **Figura 6**, se identificaron las bandas de absorción de los grupos químicos característicos de la celulosa, hemicelulosa y lignina.

Gran parte de las bandas de absorción de las macromoléculas están solapadas entre sí y con bandas de otros compuestos de la pared celular. Sin embargo quedan algunas bandas características no solapadas para la identificación [11].

En la *celulosa* la mayor absorbancia de IR se encontró en el estiramiento del grupos  $\text{COOH}$  ( $1605$  y  $1603 \text{ cm}^{-1}$ ) [12] y en la deformación por flexión del enlace C-H de estructura alifática ( $1380 \text{ cm}^{-1}$ ) [13, 14].

La *hemicelulosa* presenta picos correspondientes al estiramiento del enlace C=O en los grupos carboxílico, alquenos, aldehídos conjugados, anillos aromáticos y ácidos carboxílicos ( $1742 \text{ cm}^{-1}$ ) [13, 15, 16]; estiramiento del enlace C-H de estructura alifática ( $1380 \text{ cm}^{-1}$ ) [13, 14]; vibración asimétrica del grupo éter ( $1151 \text{ cm}^{-1}$ ) [12] y vibración del enlace C-O principalmente en  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $1027 \text{ cm}^{-1}$ ) [12].

La *lignina* se caracteriza por presentar un rango de vibración y estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-H del grupo metoxilo aromático, metilo alifático y metileno de cadena lateral ( $2930\text{-}2850 \text{ cm}^{-1}$ ) (3); vibración y estiramiento del grupo carbonilo ( $1742 \text{ cm}^{-1}$ ) [17]; vibración y estiramiento del enlace C=C del anillo aromático ( $1508 \text{ cm}^{-1}$ ) [14, 16, 18, 19]; condensación de la unidad guaiacil y sirigil; flexión y estiramiento de la unidad sirigil y el enlace  $\text{-CH}_2\text{-}$  ( $1320 \text{ cm}^{-1}$ ) [16]; estiramiento del enlace C-O en el fenol ( $1244 \text{ cm}^{-1}$ ) [17] y vibración y deformación del enlace C-H del anillo aromático ( $892$  y  $774 \text{ cm}^{-1}$ ) [14, 16, 18, 19].

El rango  $3500\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$  (1) corresponde a la vibración del enlace OH de los grupos alcohólicos y fenólicos de la lignina; incluyendo además, el rango de  $3400\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$  (2) asignado al grupo OH

de la celulosa. Por otra parte, debe considerarse que el primer rango citado se corresponde con los enlaces OH del agua. Esta superposición dificulta.

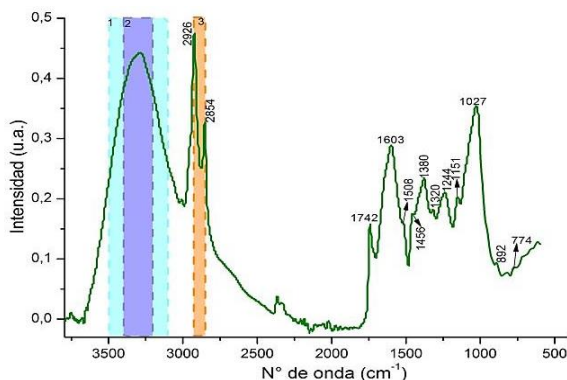


Figura 6. Espectro FTIR

la cuantificación de lignina, celulosa y agua.

Los picos agudos en la región comprendida entre  $500$  y  $1600 \text{ cm}^{-1}$  se pueden utilizar para el cálculo de la cristalinidad de la celulosa. Sin embargo el uso de estos métodos de análisis se vuelve extremadamente difícil en muestras lignocelulósicas complejas por la proximidad de varias bandas de lignina y hemicelulosa [20].

### Conclusiones

Se realizó una caracterización del residuo olivícola. El alto contenido de humedad del alperujo, tal como se recibe de la industria, implica una mayor cantidad de energía para acondicionar el material de relleno. La hidrofiliidad del alperujo afecta negativamente la interacción partícula-matriz.

El análisis morfológico mostró partículas estratificadas superficialmente, con morfología globular y formación de aglomerados.

Se cuantificó el índice de cristalinidad por la técnica de DRX, como un parámetro a contemplar luego de aplicado el tratamiento.

La determinación de los grupos químicos por FTIR permitió confirmar el contenido lignocelulósico y corroborar, además, la presencia de grupos OH. La efectividad de los tratamientos químicos posteriores se cuantificará mediante la disminución de estos grupos.

### Referencias

- [1] Roig A., Cayuela M. L., Sanchez-Monedero M. A. (2006). *An overview on olive mill wastes and their valorisation methods*. Waste Manag. vol. 26, pp. 960-9.
- [2] González M. M., Sydorenko O., Monetta P., Parodi E., Vázquez F., Correa O. S. (2013) *Aplicación de alperujo en suelos bajo producción de olivos en San*

Juan-Argentina: Su efecto sobre las comunidades microbianas edáficas. Tercera jornada del instituto de investigaciones en BIOCENCIAS AGRÍCOLAS Y AMBIENTALES. Aportes de la microbiología a la producción de cultivos. Buenos Aires.

[3] Akgun N. A., Doymaz I. (2005). *Modelling of olive cake thin-layer drying process*. Journal of Food Engineering. vol. 68, pp. 455-461.

[4] Mansour-Benamar M., Savoie J.-M., Chavant L. (2013). *Valorization of solid olive mill wastes by cultivation of a local strain of edible mushrooms*. Comptes rendus biologies. vol. 336, pp. 407-415.

[5] Arjona R., Garcia A., Ollero P. (1999). *The drying of alperujo, a waste product of the olive oil mill industry*. Journal of Food Engineering. vol. 41, pp. 229-234.

[6] Eliana E., 2018. Argentina se consagra como el principal productor de aceite de oliva de América. *Agrofy News*. Disponible en <https://news.agrofy.com.ar/noticia/173391/argentina-se-consagra-como-principal-productor-aceite-oliva-america> [acceso 10 de Mayo de 2018].

[7] Srebrenkoska V., Bogoeva-Gaceva G., Dimeski D. (2010). *Preparation and characterization of lignocellulosic material filled eco-composites*.

[8] Park S., Baker J. O., Himmel M. E., Parilla P. A., Johnson D. K. (2010). *Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance*. Biotechnology for biofuels. vol. 3, p. 10.

[9] Marcovich N. E., Reboredo M. M., Aranguren M. I. (2001). *Modified woodflour as thermoset fillers II. Thermal degradation of woodflours and composites*. Thermochimica acta vol. 372, pp. 45-57.

[10] Tserki V., Matzinos P., Kokkou S., Panayiotou C. (2005). *Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. vol. 36, pp. 965-974.

[11] Prinsen P., Gutiérrez A., del Río J. (2010). *Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas*.

[12] Schwanninger M., Rodrigues J., Pereira H., Hinterstoisser B. (2004). *Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose*. Vibrational Spectroscopy. vol. 36, pp. 23-40.

[13] Xu F., Yu J., Tesso T., Dowell F., Wang D. (2013). *Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: a mini-review*. Applied Energy. vol. 104, pp. 801-809.

[14] Sasmal S., Goud V. V., Mohanty K. (2012). *Characterization of biomasses available in the region of North-East India for production of biofuels*. Biomass and Bioenergy. vol. 45, pp. 212-220.

[15] Spinace M. A., Lambert C. S., Feroselli K. K., De Paoli M.-A. (2009). *Characterization of lignocellulosic curaua fibres*. Carbohydrate Polymers. vol. 77, pp. 47-53.

[16] Krasznai D. J., Champagne P., Cunningham M. F. (2012). *Quantitative characterization of lignocellulosic biomass using surrogate mixtures and multivariate*

*techniques*. Bioresource technology. vol. 110, pp. 652-661.

[17] Bykov I., "Characterization of natural and technical lignins using FTIR spectroscopy," ed, 2008.

[18] Lisperguer J., Perez P., Urizar S. (2009). *Structure and thermal properties of lignins: characterization by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry*. Journal of the Chilean Chemical Society. vol. 54, pp. 460-463.

[19] Ghaffar S. H., Fan M. (2013). *Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw*. Biomass and bioenergy. vol. 57, pp. 264-279.

[20] Barnette A. L., Lee C., Bradley L. C., Schreiner E. P., Park Y. B., Shin H., et al. (2012). *Quantification of crystalline cellulose in lignocellulosic biomass using sum frequency generation (SFG) vibration spectroscopy and comparison with other analytical methods*. Carbohydrate polymers. vol. 89, pp. 802-809.