

Proxectos INOU 2022

Investigación aplicada na provincia de Ourense

Coordinación:

Vicerreitoría do
Campus de Ourense-Campus Auga

Proxectos INOU 2022.

Investigación aplicada na provincia de Ourense

Coordinación:

Vicerreitoría do
Campus de Ourense-Campus Auga

Ourense, 2023

Universidade de Vigo • Campus de Ourense

Proxectos INOU 2022. Investigación aplicada na provincia de Ourense

Autores/as Investigadores/as principais:

Arenas Lago, Daniel
Díaz Cacho Medina, Miguel Ramón
Díaz Pereira, María del Pino
González Sánchez, María Beatriz
Reboredo Rodríguez, Patricia
Rey González, Guillermo
Rivas Siota, Sandra
Vázquez Abad, Jesús
Villanueva Villar, Mónica

Coordinación:

Vicerreitoría do Campus de Ourense-Campus Auga

Comisión de Avaliación:

Álvarez Díaz, Marcos
Araújo Nespereira, Pedro Antonio
Díaz Reinoso, Beatriz
Fernández Gil, César Manuel
Gómez Rodríguez, Alma
Rivo López, Elena
Rodríguez Teijeiro, Domingo

Nº de páxinas: 146

ISBN: 978-84-8158-992-4

Edición

Vicerreitoría do Campus de Ourense - Campus Auga

www.uvigo.gal/campus/ourense-campus-auga

© Universidade de Vigo

Maquetación

Rodi Artes Gráficas, S. L.

Reservados todos os dereitos. Nin a totalidade nin parte deste libro pode reproducirse ou transmitirse por ningún procedemento electrónico ou mecánico, incluíndo fotocopia, gravación magnética ou calquera almacenamento de información e sistema de recuperación, sen o permiso previo e por escrito das persoas titulares do copyright.

Índice

Prólogo	7
Implicacións ambientais, agrícolas e económicas do uso de nanoagroquímicos cara a unha produción alimentaria sostible de <i>Brassica oleracea</i> var. <i>capitata</i> L.	9
A produción de plásticos na provincia de Ourense: estudo da súa situación e posibles actuacións estratéxicas	35
Control de procesos estatísticos remotos nas contornas rurais. Unha proposta de transmisión e plataforma de simulación.	61
Avaliación da viabilidade da utilización de UAV para determinar o posicionamento de ximnastas en competicións e en educación deportiva	81
Desenvolvemento de procesos para o aproveitamento e a valorización de podas da oliveira dentro dun contexto de biorrefinaría multiproducto	101
Recuperación e avaliación dos compostos fenólicos das podas das oliveiras autóctonas galegas	123

PRÓLOGO

Francisco Javier Rodríguez Rajo

Vicerreitor do Campus de Ourense-Campus Auga

Dende hai case cincuenta anos, o campus de Ourense da Universidade de Vigo está ao servizo da sociedade da provincia para tratar de xerar o coñecemento que precisa o seu tecido social e empresarial. Unha das maiores fortalezas do campus é a internacionalmente recoñecida actividade investigadora que desenvolven os seus dinámicos grupos de investigación. Esta atópase estreitamente conectada coa súa contorna co gallo de achegarlles solucións aos desafíos, presentes e futuros, de Galicia. Para nós é un reto moi importante partillar todo o que a sociedade, á que nos debemos, precise e neste camiño imos sempre acompañados da man de Deputación Provincial de Ourense: ambas as institucións temos moi clara a nosa vocación e a nosa necesidade de traballar de forma conxunta na procura dunha mellor calidade de vida para as e os habitantes da nosa contorna. Esta vocación reflíctese nos convenios de colaboración que se veñen asinando anualmente dende o ano 2003 e que, entre outras cousas, contribúen ao financiamento desta nova convocatoria de Axudas a grupos de investigación do campus de Ourense-INOUE 2022 na súa décimo novena edición.

Conscientes da rapidez dos cambios que se están a producir na sociedade actual, na cal a multidisciplinaridade representa un eixe fundamental na procura de solucións aos diferentes problemas e aos retos que se nos presentan a diario, na convocatoria de proxectos INOUE 2022 continuamos a traballar na senda da colaboración entre grupos de investigación de diferentes ámbitos de coñecemento. Foron seleccionados seis proxectos de investigación coordinados, que suman un total de doce subproxectos, e que abranguen importantes eixes do desenvolvemento da nosa provincia como son a modernización do sector agrario, a sustentabilidade do medio ambiente e a transformación dixital.

No eido da agricultura avaliáronse as implicacións ambientais, económicas e o grao de circularidade do uso de nanoagroquímicos cara a unha produción alimentaria sostible na comarca da Limia. Tamén se puxo en valor a importancia da recuperación e avaliación de compostos bioactivos presentes nas podas

de oliveiras autóctonas galegas. No eido medioambiental caracterizouse a presenza de micro e nanoplásticos dos recursos hídricos da provincia de Ourense mediante tecnoloxías facilitadoras esenciais para avaliar o impacto económico das posibles actuacións cara á súa prevención e á potencial monetización da substitución de plásticos por proteínas de orixe vexetal. Finalmente, tamén foron propostas diversas solución tecnolóxicas, xa que se estudaron en profundidade as características que impactan positivamente no éxito da transformación dixital no sector produtivo da provincia de Ourense dende o uso de tecnoloxías de operación OT; propuxéronse diversos recursos tecnolóxicos como a UAV para a avaliación de habilidades expresivas cara á súa aplicación ao ámbito educativo e deportivo; e aplicáronse tecnoloxías de aprendizaxe automática e procesamento de linguaxe natural, xunto con métodos ADR e ODR, na resolución de conflitos medioambientais, en especial, no caso dos recursos hídricos.

Dende a Vicerreitoría do Campus de Ourense queremos agradecer a colaboración da Deputación Provincial de Ourense, así como o esforzo realizado por todos os investigadores e investigadoras participantes nesta convocatoria de Axudas a grupos de investigación do campus de Ourense, xa que se presentaron traballos dunha gran calidade que non dubidamos de que van ser de moito proveito e interese para o tecido social e empresarial da nosa provincia.

Implicacións ambientais, agrícolas e económicas do uso de nanoagroquímicos cara a unha produción alimentaria sostible de *Brassica oleracea* var. capitata L.

D. Arenas-Lago,¹ R. González-Feijoo,¹ C. Campillo-Cora,¹ M. Arias-Estévez,¹
A. Vaquero-García,² E. Rivo-López,³ M. Villanueva-Villar⁴

¹*Departamento de Bioloxía Vexetal e Ciencias do Solo. Área de Edafoloxía e Química Agrícola.*

Campus de Ourense. Universidade de Vigo

²*Departamento de Economía Aplicada. Campus de Ourense. Universidade de Vigo*

³*Departamento de Organización de Empresas e Márketing. Campus de Ourense.*

Universidade de Vigo

⁴*Departamento de Economía Financeira e Contabilidade. Campus de Ourense.*

Universidade de Vigo

darenas@uvigo.gal, rocio.gonzalez.feijoo@uvigo.gal, ccampillo@uvigo.gal, mastevez@uvigo.gal,
vaquero@uvigo.gal, rivo@uvigo.gal, monicavv@uvigo.gal

A Limia é unha das principais comarcas agrícolas de Galicia. Asociada a esta comarca existe unha problemática ambiental debido ao uso excesivo de fertilizantes que, ademais de ocasionar problemas de contaminación, xera unha redución dos beneficios económicos debido ao alto custo dos fertilizantes. A nanotecnoloxía está a transformar a agricultura convencional mediante o uso de nanopartículas que se poden utilizar como nanoagroquímicos (NAC). Neste estudo avalíase a viabilidade do uso de nanofertilizantes para conseguir unha mellora da eficacia do cultivo do repolo (*Brassica oleracea* var. capitata L.) en termos de produtividade, calidade, diminución das doses de fertilizantes convencionais e rendibilidade económica mediante o uso de NAC. Os obxectivos deste traballo foron crear NAC de urea-hidroxiapatita e de sulfato potásico para aplicarlos en solos de cultivo con repolos. A finalidade foi conseguir unha liberación lenta de nutrientes e uns NAC máis eficientes e menos contaminantes ca os fertilizantes tradicionais, ademais de analizar os impactos

económico-financeiros do uso de NAC e o nivel de circularidade acadado. Os resultados demostraron que os repolos colleitados nas parcelas con NAC, con metade de dose respecto aos fertilizantes convencionais, mostraron valores similares de rendemento, tamaño e peso ca os repolos tratados con fertilizantes convencionais. Isto indica que a utilización de NAC fronte aos fertilizantes convencionais pode ser unha alternativa que reduciría a contaminación asociada ao emprego excesivo de fertilizantes. Ademais, o uso de NAC fai posible reducir os custos, xa que a utilización dos NAC coa metade de dose ofreceu bos resultados produtivos e similares custos en relación cos dos fertilizantes convencionais. En consecuencia, o emprego de NAC nas doses adecuadas ofrece unha maior resiliencia fronte á inestabilidade de prezos nos mercados internacionais e o seu uso pode ser unha boa alternativa sostible co medio nun marco máis estable para o sector agrícola.

Palabras clave:

nanoagroquímicos, repolo, nutrientes, fertilizantes, análise económico-financeira, índice de circularidade.

1 Introducción

Segundo a FAO, a poboación mundial alcanzará os 9100 millóns de persoas en 2050, o que supón un aumento do 30 % respecto ás cifras actuais [1]. O crecemento da poboación mundial xa está a implicar unha maior demanda de alimentos e a necesidade de manter, e incluso incrementar, os rendementos dos procesos agrícolas. A produción agrícola mantense mediante o uso de fertilizantes, que engaden fundamentalmente nitróxeno (N), fósforo (P) e potasio (K). Con todo, as plantas só utilizan unha pequena parte destes fertilizantes, mentres que outra pode permanecer no solo como formas non biodisponíbles ou pode lixiviarse a través deste e causar contaminación ambiental e problemas de saúde pública [2]. Debido á alta demanda de produtos agrícolas de calidade, existe unha presión xeneralizada para establecer estratexias que melloren a produción e a calidade dos alimentos, de forma eficiente e respectuosa co medio. Coa adopción da Axenda 2030 para o desenvolvemento sustaentable, as Nacións Unidas propuxéronse garantir a seguridade alimentaria mediante unha agricultura máis sustentable [3]. En relación con isto, o obxectivo da Política Agrícola Común (PAC) baséase na combinación de enfoques sociais, económicos e ambientais no camiño cara a conseguir un sistema sustentable da agricultura na UE [4], alentando o sector agrícola a esforzarse para facer fronte ao cambio climático e protexer o medio ambiente. En consecuencia, existe unha tensión entre as dúas tendencias: manter e incluso incrementar a produción de alimen-

tos para unha poboación en continuo crecemento e, ao mesmo tempo, tratar de reducir o impacto ambiental que isto implica.

Nas últimas décadas, a nanotecnoloxía, con moitas aplicacións en campos como a industria e a tecnoloxía, aplicouse tamén á agricultura [5-7]. O rápido crecemento da nanotecnoloxía está a acelerar a transformación da agricultura convencional e a produción de alimentos mediante o uso de nanomateriais que se poden utilizar como nanosensores, nanoherbicidas, nanobactericidas, nanofunxicidas e/ou nanofertilizantes; en definitiva, como nanoagroquímicos (NAC) [8, 9]. En relación cos NAC, o uso de fertilizantes convencionais presenta varios problemas, como a baixa eficiencia na absorción de nutrientes por parte dos cultivos e os impactos negativos sobre o medio ambiente como é a perda de nutrientes nas augas subterráneas [10]. Ademais, os fertilizantes convencionais adoitan ser caros, principalmente debido aos elevados custos enerxéticos necesarios para producilos e ás altas doses aplicadas [11, 12]. Por iso, o emprego de nanofertilizantes con características como o pequeno tamaño, alta área superficial e, consecuentemente, alta reactividade química pode ser unha alternativa sustentable a estes problemas, cun gran potencial para seren aplicados como fertilizantes eficaces e seguros. En concreto, un nanofertilizante pode definirse como calquera produto que se fabrica con nanopartículas ou que utiliza a nanotecnoloxía para mellorar a eficiencia dos nutrientes en forma de fertilizantes [13]. Neste sentido, os nanofertilizantes poden aumentar a calidade da produción dos cultivos, mellorar a calidade do solo, reducir os custos, mellorar a adaptación das plantas a diferentes situacións de estrés, e facer que a agricultura sexa máis precisa e segura. Ademais, o emprego de nanofertilizantes permite unha redución da cantidade de materia activa que é preciso utilizar, coa conseguente minoración do impacto medioambiental [14]. Polo tanto, grazas á nanotecnoloxía pódense deseñar agroquímicos con maior selectividade en canto á súa utilización, de forma que se transforman en elementos diana moi específicos, logrando axustar o equilibrio dos nutrientes achegados e regulando a súa mobilidade. Isto pode levar a mellorar tamén as características do solo e ter efectos positivos no rendemento dos cultivos [15].

En xeral, os NAC aplicados na agricultura, así como os experimentos realizados no laboratorio e os experimentos de campo, están en fase de desenvolvemento. Existe unha falta de información, non só sobre os beneficios dos NAC, senón tamén sobre os problemas ambientais e de saúde pública que pode xerar o seu uso [16]. Por outra parte, hai que valorar os problemas de contaminación ambiental e de saúde pública a nivel global que

poden provocar o excesivo uso dos agroquímicos utilizados convencionalmente na agricultura, e comparar, dende un punto de vista económico, a rendibilidade do uso de fertilizantes convencionais fronte ao uso de NAC. Para isto avaliarase a redución de insumos coa utilización de NAC e o posible incremento da produción obtida tanto en cantidade coma en calidade.

Por iso, neste estudo sintetizáronse NAC mediante métodos sinxelos, rápidos, sostibles, que sexan rendibles economicamente, para avaliar o seu impacto potencial no sistema solo-auga e no cultivo do repolo (*Brassica oleracea var. capitata* L.) na comarca da Limia (Ourense, Galicia) en colaboración co Centro de Desenvolvemento Agrogandeiro do Instituto Ourense para o Desenvolvemento Económico (INORDE). A comarca da Limia é unha das zonas agrícolas máis importantes de Galicia e concretamente da provincia de Ourense, onde o uso excesivo e recorrente de fertilizantes tradicionais nos solos para obter bos rendementos nos cultivos está a provocar problemas de contaminación ambiental, principalmente nos acuíferos e nas augas superficiais [17]; así como un decrecemento dos beneficios económicos debido ao alto custo destes compostos e á súa pouca eficiencia.

Polo tanto, os obxectivos principais deste estudo son (i) crear baixo demanda NAC para a súa aplicación en solos como nanofertilizantes, co fin de conseguir unha liberación lenta dos macronutrientes (N, P, K) e uns NAC máis eficientes ca os fertilizantes convencionais, reducindo os insumos agrícolas, aumentando a calidade do cultivo e xerando novos coñecementos sobre o seu comportamento e destino no medio; e (ii) realizar unha análise que sinala os impactos do emprego dos NAC dende un punto de vista económico creando un indicador de circularidade que poida avaliar a mellora medioambiental coa utilización dos NAC fronte ao uso dos fertilizantes convencionais.

Os obxectivos específicos son (i) sintetizar e caracterizar NAC de urea-hidroxiapatita e sulfato potásico utilizando métodos sinxelos, rendibles e respectuosos co medio, co fin de abastecer axeitadamente os requisitos do repolo para mellorar a produción do cultivo e avanzar cara a unha agricultura de precisión; (ii) determinar o efecto dos NAC sobre o crecemento e o desenvolvemento do repolo mediante experimentos controlados en parcelas de campo; (iii) estudar o comportamento dos NAC no sistema solo-vexetal, coñecer os contidos de macronutrientes (NPK) dispoñibles no solo e nos repolos, e estudar a variación das características fisicoquímicas dos solos como consecuencia da aplicación dos NAC; (iv) avaliar os resultados económico-financeiros do uso de NAC fronte ao uso de fertilizantes convencionais; e (v) determinar a mellora medioambiental coa utilización dos NAC a través da creación dun índice de circularidade.

2 Material e métodos

2.1 Síntese de NAC

Sintetizáronse NAC de urea-hidroxiapatita e de sulfato potásico. A síntese levouse a cabo con técnicas simples, económicas e ecolóxicas para tratar de minimizar ao máximo a produción de residuos.

Para a síntese de NAC urea-hidroxiapatita (achega de N, Ca e P) realizouse mediante un enfoque in situ para obter nanopartículas de hidroxiapatita N-dopadas con urea [18]. A síntese de nanopartículas de urea-hidroxiapatita realizouse mediante un proceso escalado. Para iso disolveuse urea sólida nunha suspensión de hidróxido de calcio e axitouse durante 45 minutos. A continuación, engadiuse pinga a pinga unha suspensión de ácido ortofosfórico e o composto resultante axitouse dúas horas. A dispersión resultante secouse nun forno mediante un secado rápido a 60 °C para obter as NAC.

Para a síntese de NAC de sulfato de potasio usouse un método de precipitación antidisolvente [19]. En primeiro lugar, unha solución acuosa de sulfato de potasio mesturouse con etanol como antidisolvente con axitación para obter un precipitado branco. O precipitado lavouse con etanol e secouse para obter nanopartículas de sulfato de potasio. Á disolución acuosa de sulfato de potasio engadíuselle ácido poliacrílico (1 %) para controlar o tamaño e a forma dos NAC.

2.2 Fertilizantes convencionais

Seleccionáronse fertilizantes convencionais utilizados e subministrados polo Centro de Desenvolvemento Agrogandeiro pertencente ao Instituto Ourenán de Desenvolvemento Económico (INORDE) para comparar os efectos entre os NAC sintetizados e os fertilizantes usados comunmente nos solos da Limia. Utilizáronse tres fertilizantes fornecedores principalmente de N, P ou K:

- Fertilizante fornecedor de N: fertilizante nitrato amónico cálcico granulado (26 % nitróxeno total: 13 % nitróxeno nítrico e 13 % nitróxeno amoniacal).
- Fertilizante fornecedor de P: fertilizante de superfosfato 18 % P₂O₅ granulado.
- Fertilizante fornecedor de K: fertilizante Welgro potasio plus PK 17-43 (43 % K₂O).

2.3 Material vexetal

O cultivo seleccionado para levar a cabo o estudo foi o repolo (*Brassica oleracea* var. *capitata* L.). Os repolos foron subministrados polo Centro de Desenvolvemento Agrogandeiro. Esta *brassica* é un dos cultivos de inverno máis plantados en Galicia, cuxo transplante ten lugar entre xullo e agosto e a súa recolección pode realizarse entre outubro e decembro.

2.4 Experimentos controlados en parcelas de campo e caracterización dos solos

2.4.1 Localización da parcela experimental

Realizáronse experimentos de campo para estudar os efectos dos NAC na produción e na saúde dos cultivos de repolo. O experimento fíxose nunha parcela de ensaio do Centro de Desenvolvemento Agrogandeiro situado en Xinzo de Limia (Ourense), pertencente ao INORDE (Ourense) (figura 1).



Figura 1. Parcela experimental do Centro de Desenvolvemento Agrogandeiro

2.4.2 Deseño experimental e tratamentos con NAC e fertilizantes convencionais

A parcela experimental dividiuse en 32 subparcelas de 3 m² onde se aplicaron distintos tratamentos de NAC e/ou fertilizantes convencionais segundo a distribución indicada na figura 2.

P29	P30	P31	P32
P25	P26	P27	P28
P21	P22	P23	P24
P17	P18	P19	P20
P13	P14	P15	P16
P9	P10	P11	P11
P5	P6	P7	P8
P1	P2	P3	P4

Figura 2. Distribución das 32 subparcelas (P) de 3 m²

En cada parcela plantouse o mesmo número de repolos en dúas filas por cada parcela. Aplícanse catro tipos de tratamentos e dúas doses distintas con NAC e/ou con fertilizantes convencionais de acordo coas necesidades nutricionais indicadas polo Centro de Desenvolvemento Agrogandeiro do INORDE (táboa 1).

Táboa 1. Dose recomendada polo Centro de Desenvolvemento Agrogandeiro do INORDE para o cultivo de repolo

Tratamento	1.º fertilizante de fondo	2.º fertilizante de cobertura 50 días despois
N (nitróxeno)	80 kg/ha	100 kg/ha
P ₂ O ₅ (fósforo)	100 kg/ha	
K ₂ O (potasio)	150 kg/ha	100 kg/ha

Os tratamentos e as doses aplicadas móstranse na táboa 2. As doses de NAC aplicadas foron:

- Unha dose óptima segundo os contidos de fertilizantes (NPK) indicados polo Centro de Desenvolvemento Agrogandeiro de Ourense (180 kg/ha de N, 100 kg/ha de P₂O₅, 250 kg/ha de K₂O).
- A metade da dose óptima (90 kg/ha de N, 50 kg/ha de P₂O₅, 125 kg/ha de K₂O).

Táboa 2. Tratamentos con NAC e/ou fertilizantes convencionais aplicados ás subparcelas

Tratamento	Subparcelas	Doses	Nanofertilizante/fertilizante convencional
1	1-4	OPT*	NAC sulfato potásico (K) + NAC urea-hidroxiapatita (N e P)
2	5-8	OPT*	NAC urea-hidroxiapatita (N e P) + fertilizante convencional (K)
3	9-12	OPT*	NAC sulfato potásico (K) + fertilizante convencional (N e P)
4	13-16	OPT/2**	NAC sulfato potásico (K) + NAC urea-hidroxiapatita (N e P)
5	17-20	OPT/2**	NAC urea-hidroxiapatita (N e P) + fertilizante convencional (K)
6	21-24	OPT/2**	NAC sulfato potásico (K) + fertilizante convencional (N e P)
7	25-28	OPT*	fertilizantes convencionais (N, P, e K)
8	29-32	OPT/2**	fertilizantes convencionais (N, P, e K)

*OPT: óptima-180 kg/ha de N, 100 kg/ha de P₂O₅, 250 kg de K₂O

**OPT/2: metade da óptima-90 kg/ha de N, 50 kg/ha de P₂O₅, 125 kg de K₂O

Os NAC e/ou os fertilizantes convencionais aplícanse aos solos de cada subparcela (catro subparcelas para cada tratamento) de acordo cos tratamentos indicados na táboa 2 e seguindo unha distribución aleatoria dos tratamentos (figura 3):

P29-T21	P30-T15	P31-T31	P32-T6
P25-T2	P26-T11	P27-T13	P28-T28
P21-T23	P22-T19	P23-T17	P24-T5
P17-T9	P18-T24	P19-T30	P20-T26
P13-T16	P14-T4	P15-T1	P16-T8
P9-T25	P10-T22	P11-T12	P12-T20
P5-T14	P6-T27	P7-T32	P8-T29
P1-T7	P2-T3	P3-T18	P4-T10

Figura 3. Distribución das 32 subparcelas (P) de 3 m² e tratamentos aplicados (T)

O procedemento para realizar o ensaio despois da síntese das nanopartículas foi o seguinte:

- Preparación das subparcelas experimentais, aplicación dos NAC e dos fertilizantes convencionais segundo as doses correspondentes (fertilizante de fondo) (figura 4a) (xullo de 2022).
- Transplante dos repolos (figura 4b) e mostraxe inicial dos solos tratados en cada subparcela (uns días despois-xullo de 2022).
- Aplicación do fertilizante de cobertura (figura 4c) (50 días despois-setembro de 2022).
- Control do estado do cultivo (figura 4d) (21 días despois-outubro de 2022).
- Colleita dos repolos, mostraxe final dos solos tratados en cada subparcela (figura 4e) e análise da produción de repolos e o tratamento das mostras vexetais (figura 4f) (21 días despois-dembro de 2022).

2.4.3 Caracterización dos solos

Mostras de solo de cada subparcela tratadas cos NAC e/ou fertilizantes convencionais foron caracterizadas exhaustivamente ao inicio e ao final do experimento. Determinouse o pH do solo en auga desionizada e en KCl 0,1M (relación 1:2,5 m/V) [20].

Os contidos totais de carbono e de nitróxeno determináronse nun analizador elemental Thermo Flash EA 1112 mediante unha combustión completa da mostra dentro dun reactor cun catalizador oxidante de alta temperatura (900 °C).

O contido de fósforo asimilable determinouse cunha extracción con NH_4F (1:10 p/v) axitando durante unha hora. O extracto obtido utilizouse para determinar o contido de fósforo mediante o método Bray [21] por ICP-OES (Perkin Elmer Optima 4300 DV).

Para determinar a capacidade de troco catiónica efectiva (CTCe) analizáronse os contidos de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ no complexo de cambio mediante unha extracción con NH_4Cl 1M (relación 1:20-p/v). O contido do Al^{3+} no complexo de cambio determinouse mediante unha extracción con KCl 1M (relación 2:10-p/v). Seguidamente as mostras filtráronse lavando os solos con KCl 1M. Os contidos dos catións determináronse por ICP-OES (Perkin Elmer Optima 4300 DV).

Para determinar a textura do solo, precisáronse as porcentaxes de area, limo e arxila, mediante unha análise granulométrica [20].

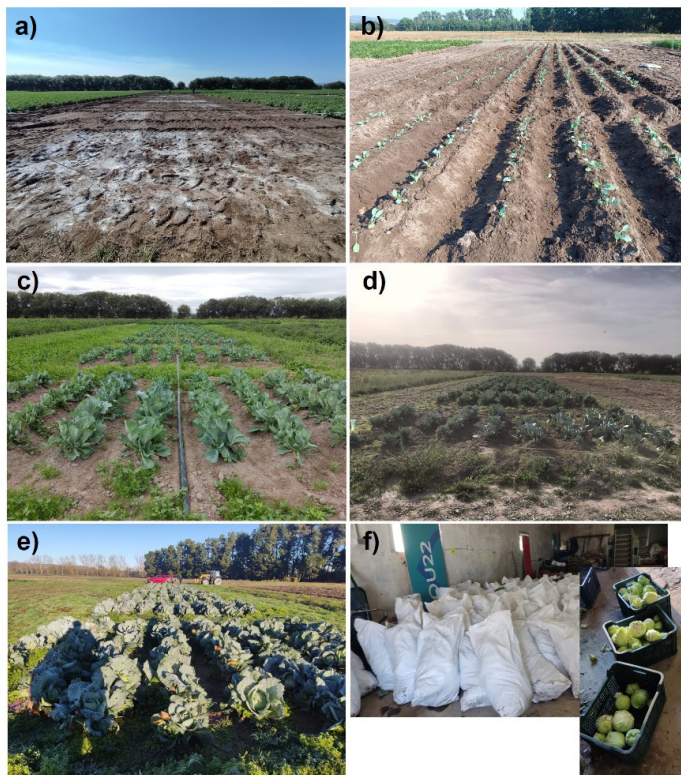


Figura 4. Fases do deseño experimental: a) preparación das subparcelas e aplicación dos NAC e/ou dos fertilizantes convencionais; b) transplante dos repolos; c) aplicación do fertilizante de cobertura; d) control do estado do cultivo; e) colleita dos repolos; e f) tratamento e análise das mostras vexetais das colleitas.

2.5 Análise da produción de repolos

Unha vez recollida a colleita, determináronse o número de repolos colleitos para cada tratamento (catro subparcelas), o seu peso e o tamaño (diámetro) en cada parcela. Utilizouse unha balanza para determinar o peso e un calibre pé de rei para o tamaño. Para ambos os parámetros elimináronse as follas exteriores dos repolos e analizouse o corazón destes. Determinouse o rendemento de cada tratamento de acordo coa ecuación 1:

$$(1) \text{ Rendemento por tratamento (kg)} = \text{repolos colleitados} \times \text{peso dos repolos (kg)}$$

2.6 Análise económico-financeira

Para estudar as implicacións económicas e financeiras da utilización de NAC, en vez de fertilizantes convencionais consideráronse unicamente os custos do tratamento. Isto é consecuencia do feito de que outro tipo de custos como poden ser maquinaria, combustibles, horas de traballo etc., son comúns para os tratamentos alternativos analizados neste proxecto, sexa con ou sen nanopartículas. En consecuencia, para avaliar as diferenzas nos resultados económicos dunha e doutra opción, só se consideraron os elementos nos que haxa diferenzas relevantes. Pola mesma razón, non foron analizados investimentos de capital, o que implica que non sexan de utilidade as ferramentas convencionais da análise económico-financeira, como o cálculo do Valor Actual Neto (VAN)¹, a Taxa Interna de Retorno (TIR)² ou o Prazo de Recuperación (*Payback*)³. En efecto, todas estas ferramentas avalían a rendibilidade de proxectos de investimento, pero como se indicou, non resultan de utilidade para acadar os obxectivos: comparar a diferenza de custos e de ingresos entre o tratamento con nanopartículas fronte a fertilizantes convencionais.

En consecuencia, neste estudo só se consideran os resultados proporcionados polos cultivos realizados durante un ano, empregando prezos alternativos (decembro de 2022 en comparación con decembro de 2019), xa que o estudo unicamente posibilita avaliar os resultados dun ciclo de cultivo (un ano). Obtívose información dos custos estimados de tratamento dos repolos, pero non

1 O VAN é a diferenza entre o valor presente dos ingresos futuros que percibirá unha empresa (Mascareñas, 2008) e a cantidade que inviste para sacar adiante un proxecto.

2 A TIR calcula a taxa de retorno (rendibilidade) que xerará un investimento. Noutras palabras, indica o valor de ganancia ou de perda que terá un proxecto para todas as partes involucradas. Está moi ligado ao VAN, pois é a taxa de actualización que fai nulo o valor actual neto (Mascareñas, 2008).

3 O Prazo de Recuperación (*Pay-back*) é unha ferramenta financeira de valoración de investimentos que permite determinar o prazo que demorará unha empresa en recuperar o capital investido nun proxecto (Mascareñas, 2008). Considera que un investimento é máis rendible ca outro baseándose só no argumento de cal permitirá recuperar antes os recursos investidos.

foi necesario nin preceptivo estimar os fluxos de caixa tanto presentes coma futuros, especialmente cando non hai información histórica de estudos similares.

3 Resultados e discusión

3.1 Caracterización dos solos antes e despois do ensaio

Nas táboas 3 e 4 móstrase a caracterización dos solos ao inicio do ensaio, xusto despois da aplicación dos tratamentos e despois da colleita (ao final do ensaio), respectivamente.

Táboa 3. Características dos solos ao inicio do ensaio en campo xusto despois do tratamento con NAC e/ou fertilizantes convencionais

Caracterización inicial								
Tratamento	Solos	Dose	pH _{H2O}	pH _{KCl}	P (mg kg ⁻¹)	N (%)	C total (%)	Textura
1	1-4	OPT	4,15 ± 0,24	3,72 ± 0,23	136,9 ± 14,3	0,18 ± 0,01	1,69 ± 0,11	F-Ar
2	5-8	OPT	4,61 ± 0,54	4,26 ± 0,49	130,6 ± 8,7	0,24 ± 0,03	2,08 ± 0,23	F-Ar
3	9-12	OPT	4,48 ± 0,31	4,11 ± 0,30	136,7 ± 9,8	0,21 ± 0,02	1,91 ± 0,09	F-Ar
4	13-16	OPT/2	4,38 ± 0,24	3,89 ± 0,29	135,7 ± 14,3	0,17 ± 0,02	1,67 ± 0,11	F-Ar
5	17-20	OPT/2	4,31 ± 0,33	3,91 ± 0,30	134,6 ± 15,7	0,22 ± 0,04	1,99 ± 0,22	F-Ar
6	21-24	OPT/2	4,34 ± 0,23	3,95 ± 0,24	132,0 ± 10,3	0,19 ± 0,03	1,75 ± 0,17	F-Ar
7	25-28	OPT	4,34 ± 0,36	3,97 ± 0,36	133,8 ± 11,3	0,19 ± 0,03	1,76 ± 0,21	F-Ar
8	29-32	OPT/2	4,38 ± 0,47	3,96 ± 0,39	135,8 ± 28,5	0,20 ± 0,04	1,85 ± 0,26	F-Ar
-	control	Sen NAC/FC	4,32 ± 0,06	3,87 ± 0,04	128,9 ± 9,1	0,23 ± 0,03	2,13 ± 0,29	F-Ar
Tratamento	Solos	Dose	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	CICe
			cmol ₍₊₎ kg ⁻¹					
1	1-4	OPT	1,94 ± 0,47	2,04 ± 0,26	0,53 ± 0,04	0,24 ± 0,02	1,39 ± 0,61	6,14 ± 1,39
2	5-8	OPT	2,99 ± 0,45	0,83 ± 0,19	0,59 ± 0,12	0,27 ± 0,03	0,68 ± 0,55	5,36 ± 1,33
3	9-12	OPT	2,36 ± 0,30	1,34 ± 1,07	0,66 ± 0,08	0,24 ± 0,03	0,71 ± 0,49	5,32 ± 1,96
4	13-16	OPT/2	1,95 ± 0,41	2,10 ± 0,12	0,54 ± 0,04	0,25 ± 0,04	0,83 ± 0,45	5,67 ± 1,05
5	17-20	OPT/2	2,68 ± 0,63	0,83 ± 0,15	0,63 ± 0,15	0,25 ± 0,04	1,05 ± 0,67	5,45 ± 1,64

6	21-24	OPT/2	2,25 ± 0,60	1,67 ± 0,89	0,58 ± 0,04	0,23 ± 0,04	0,92 ± 0,47	5,65 ± 2,04
7	25-28	OPT	2,26 ± 0,44	1,77 ± 0,94	0,55 ± 0,06	0,25 ± 0,01	1,05 ± 0,83	5,87 ± 2,28
8	29-32	OPT/2	2,48 ± 0,72	1,25 ± 1,08	0,61 ± 0,10	0,25 ± 0,04	1,01 ± 0,60	5,60 ± 2,54
-	control	Sen NAC/FC	3,00 ± 0,14	0,30 ± 0,04	0,46 ± 0,09	0,28 ± 0,02	0,87 ± 0,12	4,90 ± 0,41

OPT: dose óptima; OPT/2: dose metade da óptima; FC: fertilizante convencional

A caracterización inicial dos solos indica que o solo utilizado (solo control) ten textura franco-areosa, o cal indica un alto contido de area e moitos menores contidos de limo e de arxila. As arxilas son os compoñentes mineralóxicos máis activos desde o punto de vista químico: adsorben ións e moléculas, e inflúen decisivamente na retención de nutrientes catiónicos [22]. Polo tanto, un solo cun baixo contido en arxilas pode ser adecuado para estudar o efecto dos NAC, xa que se limitan as interaccións entre as arxilas e os NAC. A textura do solo permaneceu invariable coa aplicación dos NAC e/ou fertilizantes convencionais, tanto ao comezo coma ao final do ensaio (táboas 3 e 4).

Táboa 4. Características dos solos tratados con NAC e/ou fertilizantes convencionais ao final do ensaio en campo

Caracterización final								
Tratamento	Solos	Dose	pH _{H2O}	pH _{KCl}	P (mg kg ⁻¹)	N (%)	C total (%)	Textura
1	1-4	OPT	5,80 ± 0,45	4,21 ± 0,27	203,2 ± 19,7	0,17 ± 0,02	1,65 ± 0,2	F-Ar
2	5-8	OPT	5,13 ± 0,51	4,23 ± 0,45	196,6 ± 17,7	0,24 ± 0,04	2,01 ± 0,27	F-Ar
3	9-12	OPT	5,19 ± 0,25	4,05 ± 0,08	193,6 ± 17,3	0,2 ± 0,02	1,82 ± 0,17	F-Ar
4	13-16	OPT/2	6,10 ± 0,20	4,43 ± 0,33	221,1 ± 11,9	0,17 ± 0,02	1,57 ± 0,17	F-Ar
5	17-20	OPT/2	5,06 ± 0,27	4,01 ± 0,13	204,3 ± 12,6	0,22 ± 0,04	1,92 ± 0,25	F-Ar
6	21-24	OPT/2	5,45 ± 0,50	4,25 ± 0,25	194,3 ± 25,9	0,19 ± 0,02	1,74 ± 0,17	F-Ar
7	25-28	OPT	5,66 ± 0,57	4,23 ± 0,44	206,4 ± 11,5	0,19 ± 0,03	1,68 ± 0,27	F-Ar
8	29-32	OPT/2	5,45 ± 0,63	4,42 ± 0,38	199,9 ± 22,3	0,21 ± 0,04	1,87 ± 0,36	F-Ar

Tratamento	Solos	Dose	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	CTCe
			cmol ₍₊₎ kg ⁻¹					
1	1-4	OPT	3,01 ± 1,68	0,21 ± 0,05	0,98 ± 0,34	0,25 ± 0,1	0,13 ± 0,07	4,57 ± 2,24
2	5-8	OPT	5,07 ± 1,43	0,29 ± 0,02	1,6 ± 0,61	0,42 ± 0,1	0,51 ± 0,13	7,88 ± 2,3
3	9-12	OPT	4,29 ± 1,32	0,28 ± 0,03	1,29 ± 0,88	0,37 ± 0,08	0,34 ± 0,2	6,57 ± 2,51
4	13-16	OPT/2	2,51 ± 0,17	0,21 ± 0,02	0,97 ± 0,61	0,25 ± 0,03	0,14 ± 0,16	4,08 ± 0,98
5	17-20	OPT/2	4,57 ± 1,59	0,27 ± 0,05	1,65 ± 0,58	0,39 ± 0,12	0,43 ± 0,23	7,3 ± 2,57
6	21-24	OPT/2	3,89 ± 1,47	0,27 ± 0,07	1,1 ± 1,24	0,37 ± 0,13	0,3 ± 0,21	5,94 ± 3,12
7	25-28	OPT	3,43 ± 1,98	0,26 ± 0,04	1,69 ± 0,63	0,33 ± 0,19	0,24 ± 0,19	5,94 ± 3,02
8	29-32	OPT/2	4,08 ± 2,52	0,26 ± 0,03	1,85 ± 0,96	0,32 ± 0,15	0,44 ± 0,23	6,95 ± 3,9

OPT: dose óptima; OPT/2: dose metade da óptima

O pH é unha das propiedades químicas que máis afecta á dispoñibilidade de nutrientes no solo. En xeral, o pH depende de compoñentes como as arxilas, a materia orgánica, os óxidos de aluminio, ferro e manganeso e os minerais da roca nai [23]. O solo control ten un pH_{H₂O} fortemente ácido. Xusto despois do tratamento cos NAC e/ou os fertilizantes convencionais, o pH dos solos tratados non variou considerablemente (táboa 3). En cambio, o pH_{H₂O} dos solos ao final do ensaio aumentou para todos os tratamentos e foi o pH_{H₂O} dos solos tratados só con NAC (tratamentos 1 e 4) os que presentaron os valores máis altos (5,80 e 6,10-debilmente ácidos) (táboa 4). A pH baixos, os H⁺ están fortemente retidos nas superficies das partículas, polo que en xeral hai unha mala dispoñibilidade de nutrientes. O aumento do pH despois da aplicación dos NAC (e dos fertilizantes convencionais) favorece a dispoñibilidade dos nutrientes e consecuentemente a súa absorción por parte do cultivo.

Os solos ácidos adoitan ter altos contidos de Al³⁺ de cambio, respecto a outros catións de carácter básico. No solo control, o Al³⁺ non é o catión predominante no complexo de cambio, xa que os contidos de Ca²⁺ e de Na⁺ son lixeiramente superiores. Isto favorece que o pH_{KCl} no solo control e nos solos tratados con NAC e/ou fertilizantes convencionais, aínda que sexa un pouco menor, segue clasificándose como fortemente ácido. Os pH_{KCl} dos solos ao final do ensaio aumentaron lixeiramente e considéranse solos cun pH_{KCl} fortemente ácido.

O contido de carbono total, asociado principalmente á materia orgánica, ten un importante papel na dispoñibilidade de nutrientes. O solo control, así como os solos tratados con NAC e/ou fertilizantes convencionais, tanto ao comezo coma ao final do ensaio, presentan contidos de carbono total entre 1,6 e 2,1 %, o que equivale a unha porcentaxe de materia orgánica entre 3,2 e 4,2 %.

En canto á concentración de catións de cambio, os resultados mostran valores baixos para todos eles no solo control e nos solos tratados ao comezo e ao final do ensaio. A CTCe é baixa ($< 10 \text{ cmol}_{(+)} \text{ kg}^{-1}$), ao ser o Ca^{2+} e o Na^{+} os catións predominantes no complexo de cambio nos solos tratados ao comezo do ensaio, e o Ca^{2+} e o K^{+} , os predominantes ao final do ensaio. Isto pode estar ligado á adición dos NAC de hidroxapatita e de sulfato potásico, así como dos fertilizantes convencionais que teñen tamén ambos os catións na súa composición química.

A porcentaxe de N total no solo mantívose practicamente inalterable, ao ser os valores ao inicio e ao final do ensaio moi similares (entre 0,1 e 0,2 % de N total). En xeral, o P é un elemento moi móbil debido a que se atopa normalmente en forma aniónica e non é adsorbido polas arxilas e a materia orgánica. Os contidos de P asimilable nos solos tratados aumentaron considerablemente entre a mostraxe inicial e a final, independentemente do tratamento e da dose aplicada.

Todos estes resultados indican que os solos onde se aplicou a metade da dose óptima de NAC teñen similares características fisicoquímicas ca os solos onde se aplicaron doses óptimas de fertilizantes convencionais. Isto permite limitar os insumos de fertilizantes ao solo sen afectar as condicións edáficas para o cultivo de repolo.

3.2 Análise da produción de repolos

Os resultados en relación coas características dos repolos colleitados e o rendemento do cultivo por tratamento recóllese na táboa 5.

Táboa 5. Características xerais medias dos repolos colleitados e rendemento da colleita

Tratamento	Solos	Dose	Repolos colleitados (A)	Peso en gramos (B)	Tamaño da circunferencia (cm)	Rendemento en quilogramo (A x B)
1	1-4	OPT	73	370 ± 30	34,0 ± 9,4	27,0
2	5-8	OPT	57	480 ± 43	37,4 ± 12,0	27,4
3	9-12	OPT	98	300 ± 27	33,5 ± 9,0	29,4
4	13-16	OPT/2	93	380 ± 36	35,3 ± 9,4	35,3
5	17-20	OPT/2	58	430 ± 33	37,6 ± 7,7	25,0
6	21-24	OPT/2	123	290 ± 25	33,2 ± 8,1	35,7
7	25-28	OPT	91	410 ± 35	34,8 ± 10,4	37,3
8	29-32	OPT/2	85	370 ± 33	34,7 ± 9,6	31,5

Os resultados de rendemento e as características dos repolos indican que o tratamento con NAC con metade de dose (OPT/2-tratamento 4) amosou valores similares de rendemento, tamaño e peso ca os repolos tratados con fertilizantes convencionais (dose óptima-tratamento 7). Cando as doses de NAC foron as mesmas ca os fertilizantes convencionais (tratamento 1), obsérvase unha diminución dos repolos colleitados, do tamaño medio e do rendemento. Isto pode indicar que a alta reactividade dos NAC pode ser lixeiramente prexudicial para os repolos. Por outra banda, o tratamento 6 que leva NAC de K e fertilizantes convencionais foi o que amosou maior rendemento, pero con repolos de menor tamaño e peso. Estes resultados indican que a utilización de NAC fronte aos fertilizantes convencionais pode ser unha boa alternativa para diminuír os insumos de nutrientes nos solos, o cal reduciría os problemas de contaminación por exceso de fertilizantes e non comprometería o contido de nutrientes no solo necesarios para o cultivo do repolo.

3.3 Avaliación da análise económico-financeira

A maioría dos prezos das materias primas necesarias para fabricar os fertilizantes variaron considerablemente durante os dous últimos anos, principalmente a urea. A consecuencia foi o forte incremento nos prezos de materias primas nos mercados internacionais durante a segunda metade do ano 2021, pero tamén debido á inestabilidade xerada pola guerra de Ucraína [24]. Como se pode comprobar nas táboas anteriores, os prezos das materias primas para fabricar as nanopartículas e mais os fertilizantes convencionais eran menores antes da pandemia da covid de 2019 ca durante os meses despois do inicio da guerra de Ucraína [25]. Porén, os prezos en decembro de 2022 diminuíron de xeito moderado. Na táboa 6 pode observarse a evolución dos prezos das nanopartículas respecto aos prezos vixentes en decembro de 2019.

Táboa 6. Evolución dos prezos das nanopartículas en relación con decembro de 2019

	Hidroxiapatita	Urea	Sulfato potásico
Decembro de 2019-abril de 2022	196 %	418 %	262 %
Abril de 2022-decembro de 2022	85 %	53 %	79 %
Decembro de 2019-decembro de 2022	167 %	223 %	208 %

Os prezos de cada tratamento para unha parcela de 3 m² como as empregadas no experimento móstranse nas táboas 7, 8 e 9. A táboa 7 presenta os prezos dos tratamentos tomados con anterioridade á guerra de Ucraína (con data de decembro de 2019), a táboa 8 son con data de abril de 2022, xusto despois da invasión. Finalmente, a táboa 9 mostra os custos a prezos de decembro

de 2022. Os valores teñen en conta todos os compostos e as reaccións químicas necesarias para obter as nanopartículas [18, 19]. Non se tiveron en conta os gastos enerxéticos, xa que o proceso de obtención de nanopartículas realízase a temperatura ambiente. Só se consome enerxía no proceso de secado das nanopartículas con temperaturas que non superan os 60 °C durante catro horas.

Táboa 7. Prezo (en €) dos tratamentos aplicados por parcela de 3 m² (decembro de 2019)

Tratamento	Dose	Nanopartículas			Fertilizantes convencionais			Total
		Hidroxiapatita	Urea	Sulfato potásico	N	P	K	
1	OPT	0,181	0,249	0,079	NON	NON	NON	0,510
2	OPT	0,181	0,249	NON	NON	NON	0,034	0,464
3	OPT	NON	NON	0,079	0,061	0,123	NON	0,263
4	OPT/2	0,177	0,124	0,040	NON	NON	NON	0,341
5	OPT/2	0,177	0,124	NON	NON	NON	0,017	0,319
6	OPT/2	NON	NON	0,040	0,031	0,062	NON	0,132
7	OPT	NON	NON	NON	0,061	0,123	0,035	0,218
8	OPT/2	NON	NON	NON	0,031	0,062	0,017	0,109

Táboa 8. Prezo (en €) dos tratamentos aplicados por parcela de 3 m² (abril de 2022)

Tratamento	Dose	Nanopartículas			Fertilizantes convencionais			Total
		Hidroxiapatita	Urea	Sulfato potásico	N	P	K	
1	OPT	0,354	1,042	0,207	NON	NON	NON	1,603
2	OPT	0,354	1,042	NON	NO	NO	0,129	1,524
3	OPT	NON	NON	0,205	0,279	0,303	NON	0,787
4	OPT/2	0,177	0,521	0,103	NON	NON	NON	0,801
5	OPT/2	0,177	0,521	NON	NON	NON	0,064	0,762
6	OPT/2	NON	NON	0,103	0,140	0,151	NON	0,393
7	OPT	NON	NON	NON	0,279	0,303	0,129	0,710
8	OPT/2	NON	NON	NON	0,140	0,151	0,064	0,355

Táboa 9. Prezo (en €) dos tratamentos aplicados por parcela de 3 m² (decembro de 2022)

Tratamento	Dose	Nanopartículas			Fertilizantes convencionais			Total
		Hidroxiapatita	Urea	Sulfato potásico	N	P	K	
1	OPT	0,302	0,556	0,164	NON	NON	NON	1,021
2	OPT	0,302	0,556	NON	NON	NON	0,111	0,968
3	OPT	NON	NON	0,164	0,237	0,260	NON	0,661
4	OPT/2	0,177	0,278	0,082	NON	NON	NON	0,537
5	OPT/2	0,177	0,278	NON	NON	NON	0,056	0,511
6	OPT/2	NON	NON	0,082	0,119	0,130	NON	0,331
7	OPT	NON	NON	NON	0,237	0,260	0,111	0,608
8	OPT/2	NON	NON	NON	0,119	0,130	0,056	0,305

Táboa 10. Custo por quilogramo de repolo colleitado (prezos en decembro de 2019 vs. prezos en 2022)

Tratamento	Dose	Custo en decembro de 2019, en €/kg (A)	Tratamento convencional 2019 (%)	Custo en decembro de 2022, en €/kg (B)	Tratamento convencional 2022 (%)	(B/A) (%)
1	OPT	1,37837838	259	2,75945946	186	200
2	OPT	0,96666667	182	2,01666667	136	209
3	OPT	0,87666667	165	2,20333333	149	251
4	OPT/2	0,89736842	169	1,41315789	95	157
5	OPT/2	0,74186047	140	1,18837209	80	160
6	OPT/2	0,45517241	86	1,14137931	77	251
7	OPT	0,53170732	100	1,48292683	100	279
8	OPT/2	0,29459459	55	0,82432432	56	280

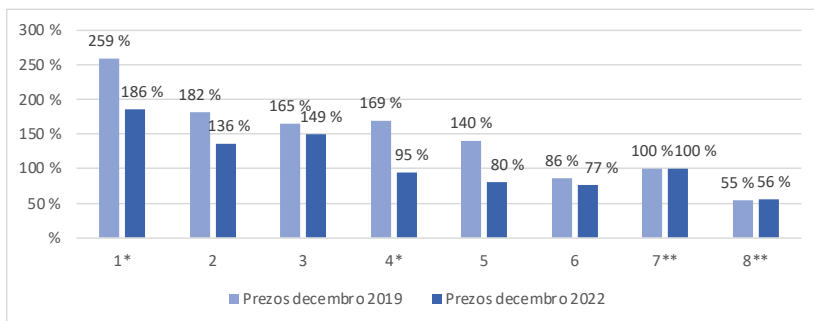


Figura 5. Custo por quilogramo de repolo colleitado (% respecto ao tratamento 7)

En definitiva, o emprego das nanopartículas na metade da dose convencional (tratamento 4) deron bos resultados e similares custos en relación co tratamento convencional (7) para o nivel de prezos actual (decembro de 2022). Xa que logo, pódese concluír que o emprego de nanofertilizantes nas doses adecuadas ofrece maior resiliencia fronte á inestabilidade de prezos nos mercados internacionais de materias primas, polo que se pode considerar unha boa alternativa para que os custos de produción do sector agrícola sexan máis estables e predicibles nun contorno internacional altamente inestable, ademais da mellora ambiental que supón o emprego dun volume moi inferior de produtos químicos.

3.4 Análise e proposta dun indicador de circularidade

De acordo co traballo da Fundación Ellen MacArthur *Towards a circular economy: economic reasons for an accelerated transition* [26], referente na promoción do concepto de economía circular (EC) no marco político europeo, é posible identificar tres principios básicos da EC circular:

- Principio 1. Preservar e mellorar o capital natural controlando as reservas finitas e equilibrando os fluxos de recursos renovables. É dicir, minimizar o consumo de materias primas virxes, substituíndoas por recursos renovables, e consumir recursos renovables cuxo volume sexa compatible coa súa capacidade de rexeneración natural.
- Principio 2. Optimizar o rendemento dos recursos promovendo fluxos circulares de produtos, compoñentes e materiais para que se utilicen en todo momento no estado de máxima utilidade,⁴ tanto nos ciclos técnicos coma biolóxicos (representados no lado dereito e esquerdo da figura, respectivamente).
- Principio 3. Promover a eficacia dos sistemas mediante a detección e a eliminación de efectos externos negativos –contaminación, degradación ambiental–. Este último principio, representado na parte inferior da figura, ten como obxectivo minimizar o impacto negativo dos residuos, garantindo que sexan devoltos ao medio natural nun estado que se poida reabsorber e, polo tanto, que contribúa a preservar e mesmo aumentar o capital natural.

4 A utilización de recursos «no seu estado de máxima utilidade en todo momento» precisa dunha explicación adicional. Considerando un ciclo técnico, unha máquina industrial usada e descartada por unha empresa podería ser reutilizada por outra empresa –con reparación ou sen ela– para prolongar a súa vida útil no seu «estado orixinal» ou, pola contra, podería someterse a un proceso de refabricación para posteriormente ser posta de novo no mercado; ou podería someterse a un proceso de reciclaxe para aproveitar todos os elementos susceptibles de ser utilizados como materiais noutros procesos produtivos (por exemplo, metais). Cada un destes ciclos representa un valor de uso ou «estado de utilidade» diferente, desde o valor máximo que representa o primeiro ciclo (ampliación da vida útil no seu «estado orixinal») ata o valor mínimo que representan os procesos de reciclaxe.

En definitiva, «unha economía circular é aquela intencionadamente restauradora e rexenerativa, e que busca que os produtos, compoñentes e materiais manteñan en todo momento a súa máxima utilidade e valor, distinguindo os ciclos técnicos e biolóxicos. Este novo modelo económico tenta finalmente desvincular o desenvolvemento económico global do consumo de recursos finitos. Unha economía circular trata os crecentes desafíos relacionados cos recursos aos que se enfrontan as empresas e as economías, e podería xerar crecemento, crear emprego e reducir os impactos ambientais, incluídas as emisións de carbono» [26].

Existen en Europa diversos indicadores que se adoitan utilizar para medir a eficiencia no uso dos recursos e, polo tanto, poden proporcionar información sobre o grao de circularidade acadado por unha economía. O indicador máis utilizado baséase nunha medida similar ao concepto de produtividade dos recursos, entendida como a relación entre o valor engadido xerado por unha actividade económica en relación co consumo de recursos asociados (por exemplo, auga, enerxía, biomasa ou materiais). Ou alternativamente a súa inversa, isto é, a relación entre o consumo de recursos e o valor engadido xerado por unha actividade económica, coñecido como a intensidade no emprego de recursos.

O cálculo dos anteriores indicadores está condicionado polos datos económicos recollidos durante a elaboración desta investigación. Como xa foi mencionado, non se recolleron datos completos sobre o proceso de produción do sector agrícola (ingresos económicos xerados pola actividade, custos de produción e investimentos) debido ás particularidades do proxecto, pois non eran precisos para cumprir os seus obxectivos. Como consecuencia, non é posible calcular a intensidade no uso dos recursos do xeito convencional, pero si é posible calcular unha variable moi próxima, como é a relación entre o custo do fertilizante e a dose de fertilizante empregada (€/kg).

A mellora na intensidade do tratamento con nanopartículas (4) fronte ao convencional (7) é especialmente importante se empregamos os prezos dos fertilizantes de decembro de 2019: a intensidade da primeira é o 32 % da segunda ao producirse unha redución na intensidade do 68 %. No caso de empregar prezos dos fertilizantes de decembro de 2022, a mellora segue sendo moi importante, pois a intensidade con nanopartículas é o 57 % da fertilización convencional ao producirse unha redución da intensidade do 43 %.

A produtividade ou a intensidade no uso de recursos representa o indicador «principal» utilizado pola Comisión Europea. Non obstante, o seu uso para analizar o nivel de circularidade económica dunha economía, ou para medir a eficiencia no emprego dos recursos, pode ser como mínimo problemático ao mesturar valores económicos (€) con unidades físicas por quilogramo [27, 28].

Táboa 11. Intensidade material (dose de quilogramo en relación co custo €) por parcela de 3 m²

Tratamento	Dose	Intensidade en 2019	Intensidade en 2022
1	OPT	0,31	0,16
2	OPT	0,34	0,16
3	OPT	0,60	0,24
4	OPT/2	0,23	0,15
5	OPT/2	0,25	0,16
6	OPT/2	0,60	0,24
7	OPT	0,73	0,26
8	OPT/2	0,73	0,26

Existen outras medidas de eficiencia na utilización de recursos, como a porcentaxe de auga reutilizada, ou a porcentaxe de enerxía renovable consumida etc. Este tipo de medidas adoecen dunha aproximación moi parcial, aínda que positiva, ao nivel de circularidade. Pois unha medida do nivel de circularidade debe tratar os diferentes aspectos que forman parte dun deseño circular fronte a un lineal. En particular, esta aproximación á medida da circularidade pódese calcular como a redución no consumo de recursos. O tratamento con nanopartículas (4) fronte ao convencional (7) proporciona unha redución de 0,795 kg por parcela de 3m³, ou o que é o mesmo, unha redución do 50 % no emprego de fertilizantes (táboa 12).

Táboa 12. Redución de recursos materiais aplicados por parcela de 3 m²

Tratamento	Doses aplicadas kg/m ³	% dose convencional
1	1,590	0 %
2	1,590	0 %
3	1,590	0 %
4	0,795	-50 %
5	0,795	-50 %
6	0,795	-50 %
7	1,590	0 %
8	0,795	-50 %

Como se indicou anteriormente, unha medida do nivel de circularidade debe tratar os diferentes aspectos que forman parte dun deseño circular fronte a un lineal. Un modelo de economía circular debe minimizar os impactos ambientais das actividades económicas para garantir que calquera

recurso natural que entre nas actividades económicas permaneza no seu interior o maior tempo posible. Para iso, cómpre promover a reutilización e a reciclaxe dos recursos dentro do sistema económico para, deste xeito, reducir a necesidade de introducir no sistema materiais virxes. Ademais, é necesario devolver ao sistema natural os materiais descartados –residuos– nun estado que permita a súa absorción sen xerar contaminación nin perda de capital natural.

A nivel microeconómico, o traballo da Fundación Ellen MacArthur, co desenvolvemento dun Indicador de Circularidade do Material (ICM), foi citado como a contribución máis salientable ata o momento para medir a circularidade dun produto. O seu obxectivo é avaliar ata que punto se minimizou o fluxo lineal de todos os materiais utilizados na elaboración dun produto, é dicir, se maximizou o fluxo circular, permitindo ao mesmo tempo a súa comparación con outros produtos similares [29].

Cómpre facer varios comentarios para entender o resultado final do ICM. En primeiro lugar, non é necesario que existan ciclos pechados arredor dun produto ou proceso de produción. Dito doutro xeito, os recursos cuxa orixe é a reciclaxe ou as actividades de preparación para a reutilización non teñen que proceder do mesmo produto ou proceso produtivo, senón que poden ter unha orixe externa a eles.

Do mesmo xeito, os procesos de reciclaxe ou de preparación para a reutilización non teñen que orixinarse necesariamente despois dos procesos de consumo, senón que se poden orixinar antes, nos propios procesos de elaboración ou deseño dos produtos.

En consecuencia, para elaborar o ICM dun produto ou empresa é preciso coñecer todos os fluxos de materiais vinculados á súa actividade, xa sexan internamente (procesos de produción desenvolvidos internamente) ou externamente. E, en particular, toda a información vinculada aos procesos relacionados co destino dos seus produtos unha vez superada a súa vida útil (fase de consumo). Para tal fin, resulta moi conveniente a metodoloxía de Análise do Ciclo de Vida (ACV) aplicada aos sistemas de produción e consumo, pois proporciona a información requirida para calcular o indicador de circularidade de material (ICM). O ICM calcúlase como mostra a ecuación 2, tomando un valor 1 cando o proceso ou produto analizado é 100 % circular ou, pola contra, un valor 0 se o Indicador de Linealidade Material (ILM) é máximo (valor 1):

$$(2) \text{ ICM} = 1 - \text{ILM onde } \text{ILM} = (\text{materiais virxes} + \text{residuos}) / (2 \times \text{materiais})$$

Neste estudo non se recolleron datos completos sobre o proceso de produción do sector agrícola, nin tampouco dos seus provedores de materiais (particularmente dos fluxos materiais vinculados

á produción de fertilizantes). Como consecuencia, non é posible aplicar a metodoloxía de Análise do Ciclo de Vida (ACV) vinculada ás doses de fertilizantes empregadas no proxecto.

De todas as formas, o cálculo do ICM cos datos dispoñibles relativos ao uso de fertilizantes dun ou doutro tipo indicou que a dose de fertilizante convencional (tratamento 7) é completamente lineal ($ICM = 0$), mentres que o uso de nanofertilizantes (tratamento 4) é un 50 % circular ($ICM = 0,5$) ao empregar a metade da dose de tratamento respecto da cantidade convencional.

4 Conclusións

Os resultados do estudo amosan que é posible reducir os insumos de fertilizantes á metade mediante a utilización de NAC sen comprometer o rendemento e as características do repolo. Ademais, as características fisicoquímicas dos solos son similares independentemente do tratamento aplicado –con NAC e/ou fertilizantes convencionais– ao inicio e ao final do ensaio. Isto indica que a limitación á metade da achega de fertilizantes en forma de nanopartículas non afectou o contido de nutrientes dispoñibles para o repolo.

Ademais, os resultados amosan que é posible reducir os insumos, diminuíndo custos e contaminación, xa que o emprego das nanopartículas coa metade de dose ofreceu bos resultados produtivos e similares custos en relación cos dos fertilizantes convencionais. Porén, estes resultados están moi condicionados polo nivel de prezos nos mercados internacionais de materias primas.

En definitiva, o emprego de nanofertilizantes nas doses adecuadas ofrece maior resiliencia fronte á inestabilidade de prezos nos mercados internacionais de materias primas, polo que se pode considerar unha boa alternativa para que os custos de produción no sector agrícola sexan máis estables e predicibles nun contorno internacional altamente inestable. Ao facer a análise en termos de intensidade no uso de materiais (a relación entre o custo do fertilizante e a dose de fertilizante empregada, €/kg), a redución da intensidade material do tratamento con nanopartículas (4) fronte ao convencional (7) é especialmente importante se empregamos os prezos dos fertilizantes de decembro de 2009: a intensidade da primeira é o 32 % da segunda ao producirse unha redución na intensidade do 68 %. No caso de empregar prezos dos fertilizantes de decembro de 2022, a mellora segue sendo moi importante, pois a intensidade con nanopartículas é o 57 % da fertilización convencional ao producirse unha redución da intensidade do 43 %.

Ademais, da mellora ambiental que supón o emprego dun volume moi inferior de produtos químicos, o uso de nanofertilizantes (tratamento 4) acada un nivel de circularidade do 50 % ($ICM = 0,5$) ao empregar a metade da dose de tratamento respecto da cantidade convencional, que podemos caracterizar como 100 lineal ($ICM = 0$). Desafortunadamente, non se conta con datos completos

sobre o proceso de produción no sector agrícola, nin tampouco dos seus provedores de materiais (particularmente dos fluxos materiais vinculados á produción de fertilizantes), polo que non é posible aplicar a metodoloxía de ACV vinculada ás doses de fertilizantes empregadas no proxecto, o que ten limitado a aplicación e o cálculo do indicador de circularidade (ICM).

5 Bibliografía

1. FAO *The Future of Food and Agriculture-Trends and Challenges*; Roma, Italia, 2017.
2. Vitousek, P. M.; Naylor, R.; Crews, T.; David, M. B.; Drinkwater, L. E.; Holland, E.; Johnes, P. J.; Katzenberger, J.; Martinelli, L. A.; Matson, P.A.; *et al.* Agriculture. Nutrient Imbalances in Agricultural Development. *Science* 2009, 324, 1519-1520, doi:10.1126/SCIENCE.1170261.
3. United Nations Food Systems Summit 2021.
4. European Comission *How the Future CAP Will Contribute to the EU Green Deal*; 2020.
5. Pestovsky, Y. S.; Martínez-Antonio, A. The Use of Nanoparticles and Nanoformulations in Agriculture. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2017, 17, 8699–8730, doi:10.1166/jnn.2017.15041.
6. Singh, R. P.; Handa, R.; Manchanda, G. Nanoparticles in Sustainable Agriculture: An Emerging Opportunity. *J. Control. Release* 2021, 329, 1234-1248, doi:10.1016/j.jconrel.2020.10.051.
7. Kaningini, A. G.; Nelwamondo, A. M.; Azizi, S.; Maaza, M.; Mohale, K. C. Metal Nanoparticles in Agriculture: A Review of Possible Use. *Coatings* 2022, 12, doi:10.3390/coatings12101586.
8. Shukla, P.; Chaurasia, P.; Younis, K.; Qadri, O. S.; Faridi, S. A.; Srivastava, G. Nanotechnology in Sustainable Agriculture: Studies from Seed Priming to Post-Harvest Management. *Nanotechnol. Environ. Eng.* 2019, 4, doi:10.1007/s41204-019-0058-2.
9. Shelar, A.; Nile, S. H.; Singh, A. V.; Rothenstein, D.; Bill, J.; Xiao, J.; Chaskar, M.; Kai, G.; Patil, R. Recent Advances in Nano-Enabled Seed Treatment Strategies for Sustainable Agriculture: Challenges, Risk Assessment, and Future Perspectives. *Nano-Micro Lett.* 2023, 15, doi:10.1007/s40820-023-01025-5.
10. Bijay-Singh; Craswell, E. Fertilizers and Nitrate Pollution of Surface and Ground Water: An Increasingly Pervasive Global Problem. *SN Appl. Sci.* 2021, 3, doi:10.1007/s42452-021-04521-8.
11. Herrera, J. M.; Rubio, G.; Häner, L. L.; Delgado, J. A.; Lucho-Constantino, C. A.; Islas-Valdez, S.; Pellet, D. Emerging and Established Technologies to Increase Nitrogen Use Efficiency of Cereals. *Agronomy* 2016, 6, doi:10.3390/agronomy6020025.

12. Daramola, D. A.; Hatzell, M. C. Energy Demand of Nitrogen and Phosphorus Based Fertilizers and Approaches to Circularity. *ACS Energy Lett.* 2023, 1493-1501, doi:10.1021/acsenerylett.2c02627.
13. Fatima, F.; Hashim, A.; Anees, S. Efficacy of Nanoparticles as Nanofertilizer Production: A Review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021, 28, 1292-1303, doi:10.1007/S11356-020-11218-9/TABLES/4.
14. Zulfiqar, F.; Navarro, M.; Ashraf, M.; Akram, N. A.; Munné-Bosch, S. Nanofertilizer Use for Sustainable Agriculture: Advantages and Limitations. *Plant Sci.* 2019, 289, doi:10.1016/j.plantsci.2019.110270.
15. Prasad, T. N. V. K. V.; Sudhakar, P.; Sreenivasulu, Y.; Latha, P.; Munaswamy, V.; Raja Reddy, K.; Sreepasad, T. S.; Sajanlal, P. R.; Pradeep, T. Effect of nanoscale zinc oxide particles on the germination, growth and yield of peanut. <http://dx.doi.org/10.1080/01904167.2012.663443> 2012, 35, 905-927, doi:10.1080/01904167.2012.663443.
16. Negi, M.; Sharma, S.; Sharma, U.; Kumar, P.; Sharma, U.; Sharma, K. Aspects of the Current and Prospective Sustainable Usage of Nanofertilizers in Agriculture and Their Effects on Health of the Soil: An Updated Review. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 2022, doi:10.1007/s42729-022-01068-4.
17. Rodriguez, J.; Perez, B.; Nebot, C.; Falque, E.; Simal-Gandara, J. Food Production Link to Underground Waters Quality in A Limia River Basin. *Agric. Ecosyst. Environ.* 2020, 297, doi:10.1016/j.agee.2020.106969.
18. Kottegoda, N.; Sandaruwan, C.; Priyadarshana, G.; Siriwardhana, A.; Rathnayake, U. A.; Berugoda Arachchige, D. M.; Kumarasinghe, A. R.; Dahanayake, D.; Karunaratne, V.; Amaratunga, G. A. J. Urea-Hydroxyapatite Nanohybrids for Slow Release of Nitrogen. *ACS Nano* 2017, 11, 1214-1221, doi:10.1021/ACSNANO.6B07781/SUPPL_FILE/NN6B07781_LIVESLIDES.MP4.
19. Dong, Y.; Bian, X.; Fu, Y.; Shao, Q.; Jiang, J. Simple Preparation of Potassium Sulfate Nanoparticles. *CrystEngComm* 2018, 20, 7713-7718, doi:10.1039/C8CE01373J.
20. Guitián, F.; Carballas, T. *Técnicas de análisis de suelos*; Pico Sacro: Santiago de Compostela, 1976.
21. Bray, R. H.; Kurtz, L. T. Determination of Total, Organic, and Available Forms of Phosphorus in Soils. *Soil Sci.* 1945, 59, 39-45, doi:10.1097/00010694-194501000-00006.
22. Alloway, B. *The Origin of Heavy Metals in Soils. En: Heavy Metals in Soils*; Alloway, B., Ed.; Blackie Academic and Professional Publisher: Nova York, 1995.
23. Naorem, A.; Maverick, J.; Singh, P.; Udayana, S. K. Microbial Community Structure in Organic Farming and Their Management. *Adv. Org. Farming Agron. Soil Manag. Pract.* 2021, 47-58, doi:10.1016/B978-0-12-822358-1.00004-3.

24. United Nations Ukraine War Drives International Food Prices to 'New All-Time High'.
Dispoñible en liña: <https://news.un.org/en/story/2022/04/1115852>.
25. United Nations Fragile Economic Recovery from COVID-19 Pandemic Upended by War in Ukraine. Dispoñible en liña: <https://www.un.org/en/desa/fragile-economic-recovery-covid-19-pandemic-upended-war-ukraine>.
26. Ellen MacArthur Foundation Towards a Circular Economy: Economic Reasons for an Accelerated Transition. Dispoñible en liña: <https://ellenmacarthurfoundation.org/>.
27. Rodríguez, M.; Loureiro, M. Circularidad Económica de La Empresa Gallega 2020, Capítulo ARDAN Galicia 2020. In *Informe Económico y de Competitividad. Informe Económico y de Competitividad*; Consorcio Zona Franca de Vigo, 2020.
28. Rodríguez, M.; Pansera, M.; Lorenzo, P. C. Do Indicators Have Politics? A Review of the Use of Energy and Carbon Intensity Indicators in Public Debates. *J. Clean. Prod.* 2020, 243, 118602, doi:10.1016/J.JCLEPRO.2019.118602.
29. Ellen MacArthur Foundation & Granta Design Circularity Indicators. An Approach to Measuring Circularity. Methodology. Dispoñible en liña: <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/>.

A produción de plásticos na provincia de Ourense: estudo da súa situación e posibles actuacións estratéxicas

J. Vázquez Abad, N. Rodríguez-López, M. C. del Río Rama

Departamento de Organización de Empresas e Márketing. Campus de Ourense.

Universidade de Vigo

jabad@uvigo.gal, nrl@uvigo.gal, delrio@uvigo.gal

Resumo

O sector dos plásticos vense sinalando como un actor clave para alcanzar os deza-sete obxectivos de desenvolvemento sostible (ODS) das Nacións Unidas. En España existen máis de 7000 empresas que conforman a industria dos plásticos, das cales escasamente 50 están na provincia de Ourense, e participan en sectores tan importantes como o do automóbil, o da alimentación ou o da construción. Co presente proxecto preténdese afondar na realidade deste contexto, explorando, a través de entrevistas en profundidade coas principais empresas do sector, as estratexias xa implantadas e as que están en vías de desenvolvemento, así como os factores que favorecen ou limitan estas estratexias coa finalidade de ofrecer orientacións sobre elas máis factibles de desenvolver a curto prazo, e realizar propostas de atenuación dos factores limitadores para ampliar as posibilidades estratéxicas futuras e de continuidade das empresas.

Os principais resultados mostran a positiva introdución de cambios por parte das empresas, así como o convencemento da necesidade de seguir afondando na substitución de materiais, na mellora dos procesos de economía circular, na introdución

de novas tecnoloxías tendentes á optimización dos procesos de fabricación e no desenvolvemento de novos produtos. O capítulo finalízase coa valoración estratéxica da situación actual e a proposta de liñas futuras de actuación que favorezan a competitividade sostible do sector na provincia de Ourense.

Palabras clave: ODS, residuos, sector dos plásticos

1 Introducción: contexto europeo e de traballo

O baixo custo e a alta durabilidade do plástico están facendo que se converta nunha materia prima clave no contexto económico mundial e, polo tanto, que se estea producindo un aumento exponencial na súa produción, pasando de 1,5 millóns de toneladas no ano 1950 a 390 millóns de toneladas en 2021 [1]. Máis do 90 % dos plásticos fabricados hoxe en día están feitos de petróleo cru, o que equivale ao 6 % da produción mundial de petróleo. Este incremento na produción e no consumo de plásticos tradúcese na produción de residuos, que provoca que a contaminación asociada ao plástico sexa un dos problemas ambientais perentorios.

Os residuos plásticos provocan graves efectos adversos tanto sobre ecosistemas terrestres coma acuáticos, así como sobre a saúde humana. De maneira especial, a existencia de residuos plásticos nas augas repercute sobre máis dun millón de especies mariñas. Isto significa que a redución de refugallos e a súa reutilización noutros ciclos produtivos non só terá un impacto ambiental positivo, senón que asegurará a dispoñibilidade de plásticos no futuro [2].

Na actualidade, a principal fonte de contaminación por plásticos é o continente asiático, onde China é o causante do 32 % das verteduras rexistradas no ámbito planetario en 2021. Isto non é óbice para deixar de resaltar que só na Unión Europea cada ano se producen máis de dezanove millóns de toneladas de residuos plásticos (no Gráfico 1 móstranse os datos da produción de residuos plásticos nos países da Unión Europea [UE] por sectores de actividade), cifra que supón un 15 % do total mundial, preto do 12 % procedente de residuos plásticos estadounidenses [3, 1].

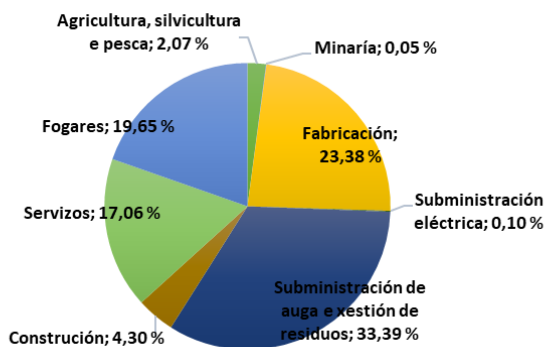


Gráfico 1. Distribución da produción de residuos plásticos por sectores na UE (2020)

Fonte: Eurostat, códigos de datos en liña: ENV_WASGEN [4]

A pesar do crecemento exponencial da produción, e por tanto da xeración de residuos plásticos, na Unión Europea só se recicla un terzo deste material. No Gráfico 2 móstrase o destino dos residuos plásticos na Unión Europea a partir de datos recompilados por Eurostat, onde se constata que case o 24 % dos residuos plásticos xerados no territorio da Unión son enviados a entulleiras e case o 40 % son enviados a incineradoras de residuos para a recuperación enerxética (coas consecuentes emisións de gases de efecto invernadoiro –GEI–, a este respecto, no ano 2019, consignáronse 850 millóns de toneladas de GEI no mundo e estímase que no ano 2050 estas emisións serán de 2800 millóns de toneladas).

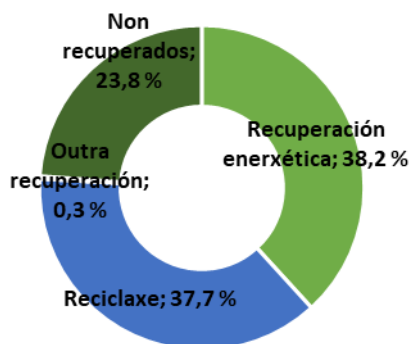


Gráfico 2. Destino dos residuos plásticos nos países da Unión Europea (27 países, 2020)

Fonte: Eurostat, códigos de datos en liña: ENV_WASPAC [4]

No que se refire a España, é o oitavo país da Unión Europea en produción de refugallos plásticos, e sitúase en segundo lugar no que se refire a toneladas de plástico reciclado, con 704 811 toneladas recicladas no ano 2020, só por baixo de Alemaña que alcanzou 1 524 750 toneladas recicladas [4]. Con todo, a situación de España non é tan favorable se atendemos á recuperación de refugallos plásticos: no ano 2020 ocupou o sétimo posto en porcentaxe de toneladas de plástico recicladas por detrás de Alemaña, Bélxica, República Checa, Eslovaquia, Lituania e Eslovenia; e o décimo cuarto posto respecto a refugallos plásticos recuperados, considerando reciclaxe e recuperación enerxética. Na figura 1 móstrase a taxa de recuperación de residuos plásticos no territorio da Unión Europea e o Reino Unido. Nela podemos ver o mellorable posicionamento do Estado español no conxunto dos países da Unión.

Por todo iso, é evidente que o sector dos plásticos se converte nun actor clave para alcanzar os dezasete obxectivos de desenvolvemento sostible (ODS) das Nacións Unidas. Destes obxectivos, sete estarían relacionados directamente coa protección ambiental (ODS 6, ODS 7, ODS 11, ODS 12, ODS 13, ODS 14 e ODS 15). Desde hai anos, a sustentabilidade ambiental e a protección do medio ambiente en todas as fases do produto son un dos principais retos do sector, polo que todos os ODS se ven involucrados para conseguir o mesmo fin, aínda que de maneira especial o ODS12 –produción e consumo responsable (no que se centra este traballo)– e o ODS13 –combater o cambio climático e os seus efectos.

As contribucións dos plásticos á transición ecolóxica e á loita contra o cambio climático tocan sectores tan presentes na sociedade como a mobilidade, que favorece a redución de peso en coches e avións, e así diminúe as emisións de gases de efecto invernadoiro (ODS13); a alimentación, que evita o desperdicio alimentario (ODS12); e a construción, que contribúe a unha maior eficiencia enerxética que permite aforrar ata máis de 250 veces a enerxía utilizada na fabricación de edificios e de vivendas (ODS11). Tamén enmarcados no ODS12, os plásticos fan posibles as enerxías renovables e permiten, entre outros, fabricar as pás dos aerogeradores, paneis fotovoltaicos e sondas de xeotermia.

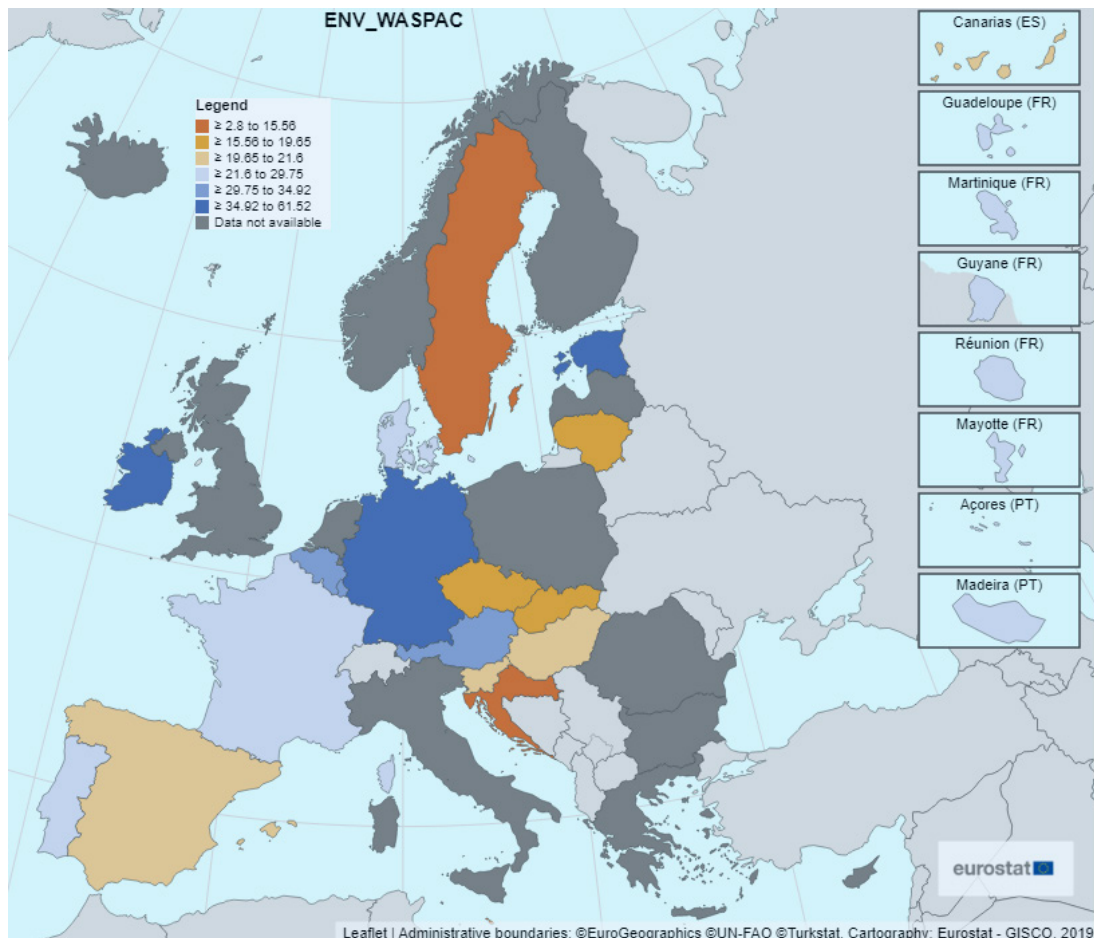


Figura 1. Taxa de recuperación de residuos plásticos na Unión Europea e no Reino Unido no ano 2020
Fonte. Eurostat, códigos de datos en liña: ENV_WASPAC, kilogramos per cápita [4]

En España existen máis de 7000 empresas que conforman a industria dos plásticos, das cales escasamente 50 están na nosa provincia, e cómpre reunir esforzos co fin de adaptarse a un modelo de produción circular baseado en facer un uso máis eficiente dos nosos recursos e mantelos no ciclo produtivo e de consumo o maior tempo posible. A este respecto a UE levou a cabo desde o ano 2015 todo un conxunto de actuacións e de iniciativas relativas á implementación da economía circular por parte das empresas europeas (táboa 1).

Táboa 1. Cronoloxía das actuacións levadas a cabo pola UE relativas á implementación da economía circular

Ano	Órgano	Medida
2015	Comisión Europea	I Plan de acción de economía circular, consistente en 54 accións que foron entregadas ou están a ser implementadas.
2018	Comisión Europea	Comunicación na que se establece unha estratexia para os plásticos nunha economía circular. A estratexia identifica desafíos clave e describe a súa «visión da nova economía europea dos plásticos».
	Parlamento Europeo	Ínstase a comisión para considerar a introdución de requisitos para o contido mínimo de reciclaxe de produtos plásticos específicos comercializados na UE; presentar estándares de calidade para plásticos reciclados; prohibir ou establecer requisitos mínimos con determinadas prácticas con plásticos e microplásticos.
		Ínstase a comisión para cumprir coa súa obriga de revisar os requisitos esenciais establecidos na Directiva sobre envases e residuos de envases para fins de 2020.
2019	Comisión Europea	Pacto Verde Europeo, que constitúe un paquete de iniciativas políticas cuxo obxectivo é situar a UE no camiño cara a unha transición ecolóxica, co obxectivo último de alcanzar a neutralidade climática.
2020	Comisión Europea	Novo Plan de acción de economía circular, que establece o obxectivo de que os produtos sostibles sexan norma na UE nun horizonte de 2050.
		Regulamento sobre baterías sostibles, que é a primeira proposta sobre o novo Plan de acción de economía circular.
2021	ONU	Alianza Global sobre Economía Circular e Eficiencia dos Recursos (GACERE), formada por Canadá, Chile, Colombia, Xapón, Quenia, Nixeria, Nova Zelandia, Noruega, Perú, Ruanda, Suráfrica e a UE.
	Comisión Europea	Proposta para actualizar as normas sobre contaminantes orgánicos persistentes nos residuos.
		Proposta de novas normas sobre traslados de residuos.

Ano	Órgano	Medida
2022	Comisión Europea	Iniciativa de produtos sostibles, incluída a proposta de Regulamento de ecodiseño para produtos sostibles, no marco do Plan de acción de economía circular.
		Estratexia da UE para téxtiles sostibles e circulares, no marco do Plan de acción de economía circular.
		Proposta de regulamento revisado sobre produtos de construción, no marco do Plan de acción de economía circular.
		Proposta para apoderar os consumidores e consumidoras na transición verde, no marco do Plan de acción de economía circular.
		Revisión da Directiva de emisións industriais, co obxectivo de facer fronte á contaminación procedente de grandes instalacións industriais.
		Revisión do Rexistro Europeo de Emisións e Transferencias de Contaminantes (E-PRTR), co obxectivo de facer fronte á contaminación procedente de grandes instalacións industriais.
		Proposta legislativa para fundamentar as afirmacións ecolóxicas realizadas polas empresas, no marco do Plan de acción de economía circular.
		Revisión dos requisitos sobre envases e residuos de envases na UE, no marco do Plan de acción de economía circular.
		Novo marco político sobre plásticos de base biolóxica, biodegradables e compostables, no marco do Plan de acción de economía circular.
		Medidas para reducir o impacto da contaminación por microplásticos no medio ambiente, no marco do Plan de acción de economía circular.

Fonte. Elaboración propia

É neste contexto de implementación da economía circular, onde as empresas deben considerar a Directiva marco de residuos da UE e a súa xerarquía de residuos. As diferentes prácticas deberían de virar ao redor de cinco obxectivos:

- Prolongar a vida útil do produto cun deseño e cun mantemento adecuados.
- Redistribuírles o produto a outros usuarios e usuarias.
- Restaurar/refabricar o produto; isto é, reparar, arranxar e substituír compoñentes defectuosos de modo que o produto volva estar apto para o seu uso.

- Reciclar os produtos e transformalos en materiais básicos que se volvan introducir no proceso produtivo.
- Derivar os residuos a outros axentes que os poidan usar como materias primas secundarias.

Na figura 2 móstranse estas liñas de actuación e como se configuran formando un fluxo continuo de materiais nunha economía circular.

Co presente proxecto preténdese afondar na realidade deste contexto explorando as estratexias xa implementadas, as que están en vías de desenvolvemento e as que aínda non se iniciaron; así como os factores que favorecen ou limitan estas estratexias coa finalidade de ofrecer orientacións sobre as posibilidades máis factibles de desenvolver a curto prazo e propostas de atenuación dos factores limitadores para ampliar as posibilidades estratéxicas futuras e de continuidade da empresa.

En resumo, preténdense achegar orientacións adecuadas aos condicionantes da empresa ourensá. En concreto, expónse como obxectivo orientar sobre a formulación de estratexias que lles permitan ás empresas do sector do plástico enfrontarse con certas garantías ao contexto presente e futuro derivado de cambios na normativa, esixencias de mercado, tendencias ou novos produtos.

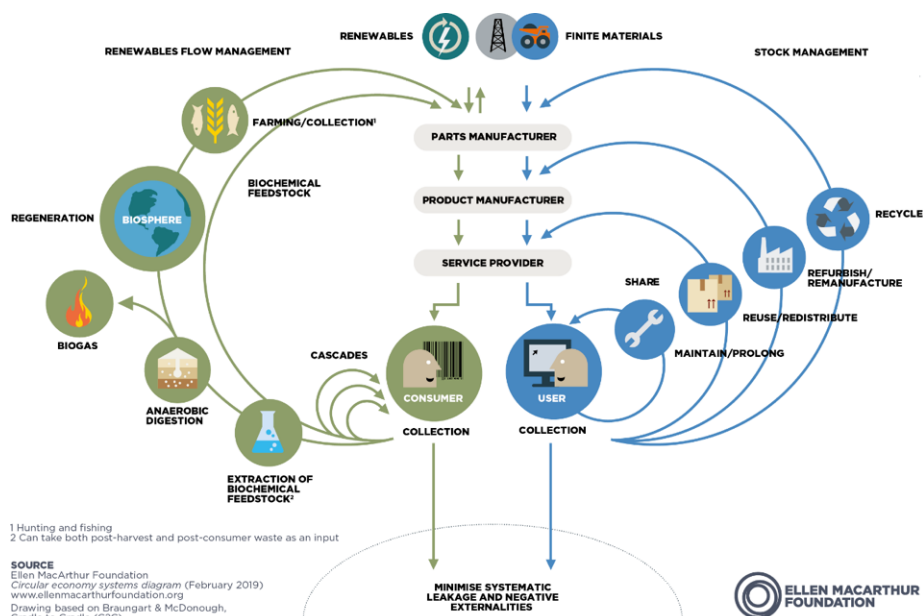


Figura 2. Sistemas de economía circular

Fonte. Ellen MacArthur Foundation [2]

2 O sector en Ourense

O sector dos fabricantes de plásticos delimitouse a través do código 222 de actividades económicas (CNAE 2009). Este código, equivalente ao código de actividades económicas 222 (CAE Rev. 3) e ao código 252 (CNAE93 Rev. 1), inclúe os seguintes sub-códigos:

- CNAE 2221. Fabricación de placas, follas, tubos e perfís de plástico.
- CNAE 2222. Fabricación de envases e embalaxes de plástico.
- CNAE 2223. Fabricación de produtos de plástico para a construción.
- CNAE 2229. Fabricación doutros produtos de plástico.

En concreto, o sector dos fabricantes de plásticos en Ourense (CNAE 222) caracterízase pola existencia de empresas de pequeno tamaño. Das 42 empresas activas pertencentes ao devandito CNAE, só 6 teñen máis de 50 persoas empregadas e 14 empresas teñen 5 ou menos persoas empregadas. Con todo, tamén é certo que estes datos son superiores á media galega para as empresas do devandito sector, media que tamén destaca fronte á cifra galega no que se refire a vendas e activo total (véxase a táboa 2). Tendo isto en conta, parece que nos atopamos fronte a un sector atractivo, con moitas posibilidades de crecemento e con posibilidades para desenvolver varias das estratexias de circularidade mencionadas e, polo tanto, merecedor dunha análise máis en profundidade.

Táboa 2. Valores media de vendas, activo total e persoal empregado das empresas con CNAE 222 para a provincia de Ourense e Galicia (2021)

	Ourense	Galicia
Ventas (mil euros)	8392	5796
Activo total (mil euros)	5357	4848
Número de persoal empregado	38	27

Nota: cómputo para empresas con CNAE 222 primario ou secundario

Fonte. Elaboración propia a partir da información contida na base de datos Sabi

Atendendo á repartición de empresas por provincias, Ourense ocupa o terceiro posto dentro da comunidade galega, recollendo case unha cuarta parte das empresas existentes na nosa comunidade (táboa 3, Gráfico 3).

No que se refire aos subsectores, a primeira posición recae no CNAE 2229, que recolle calquera tipo de actividade non incluída dentro dos outros tres. A continuación, sitúase o CNAE 2222, relativo aos envases e ás embalaxes. No caso de Ourense, a diferenza das outras tres provincias, sitúase en terceira posición o CNAE 2221 pola relevancia de empresas fabricantes de compoñentes para o sector da automoción (Gráfico 4).

Táboa 3. Empresas rexistradas co CNAE 222 (2021)

	CNAE 222	CNAE 2221	CNAE 2222	CNAE 2223	CANE 2229
España	7257	817	2055	560	5249
Galicia	258	32	76	43	159
Ourense	45	6	13	4	31
A Coruña	84	15	27	17	50
Pontevedra	114	10	31	18	71
Lugo	15	1	5	4	7

Fonte. Elaboración propia a partir da información contida na base de datos Sabi

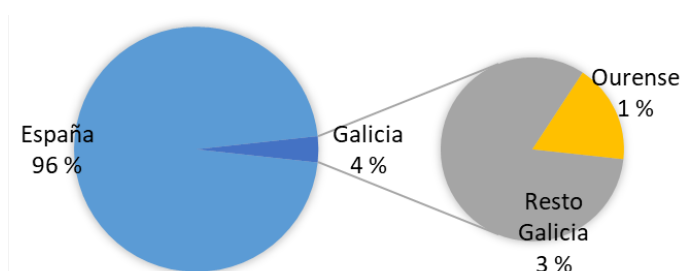


Gráfico 3. Repartición de empresas por ámbito xeográfico, CNAE 222 (2021)

Fonte. Elaboración propia a partir da información contida na base de datos Sabi

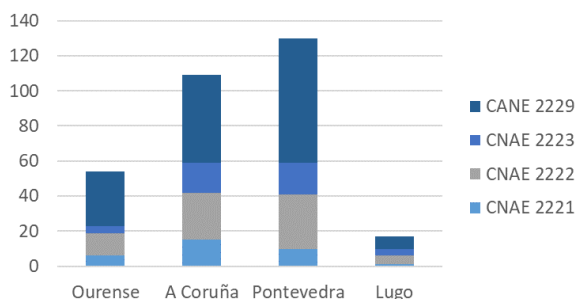


Gráfico 4. Número de empresas por subcódigo do CNAE 222 e por provincia galega

Fonte. Elaboración propia a partir da información contida na base de datos Sabi

3 A perspectiva das empresas do sector en Ourense

Para a análise da perspectiva do sector na provincia de Ourense, levamos a cabo a elaboración dunha enquisa enfocada a analizar os pasos dados polas empresas ourensás en canto á introdución de novos materiais no seu proceso produtivo. Na devandita enquisa preguntouse sobre o uso de plásticos (tamén denominados resinas ou polímeros), bioplásticos e plásticos reciclados, a tipoloxía, os obxectivos de uso futuro e as razóns para o seu uso ou, no seu caso, para a introdución dos bioplásticos e dos plásticos reciclados.

Para recompilar a información por parte das empresas contou coa colaboración da Confederación de Empresarios de Ourense (CEO). O punto de inicio foi organizar unha reunión en liña coas empresas máis representativas da provincia, incluídas nos códigos CNAE antes mencionados, seguindo criterios da propia CEO. O obxectivo desa reunión foi explicar a importancia do proxecto, así como os seus obxectivos, a importancia dos resultados para o propio sector e a propia enquisa. A continuación, a CEO envioulles os cuestionarios ás empresas interesadas en participar. O envío realizouse entre os meses de xuño a setembro de 2022, a través de medios electrónicos e realizando un seguimento telefónico das respostas.

Do total de enquisas enviadas ás empresas do sector, obtivéronse respostas de nove das empresas. Destas respostas, a maioría procederon de empresas dedicadas ao sector da automoción (seis das nove); a continuación, e a certa distancia, situáronse as respostas dos sectores da construción e edificación, e da inxección de plásticos; finalmente, obtívose algunha resposta puntual procedente doutros sectores (Gráfico 5).

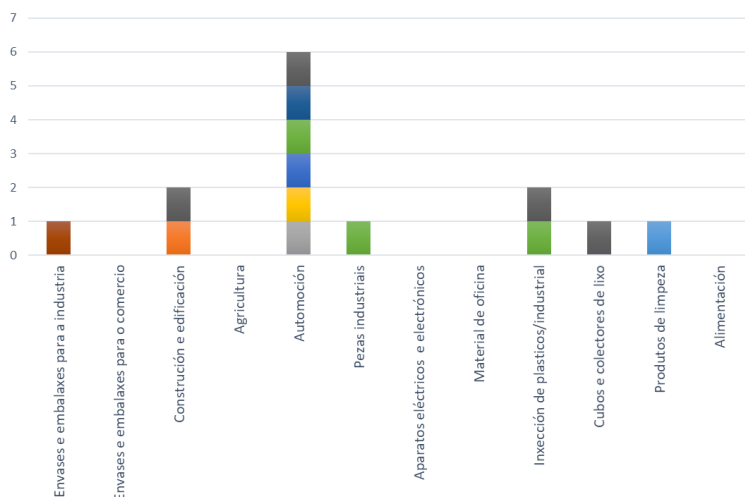


Gráfico 5. Empresas por sectores

Fonte. Elaboración propia a partir da información contida nas enquisas

Un aspecto inicial sobre o que se fixo referencia na enquisa foi o referido ao grao de coñecemento da Axenda 2030 e dos ODS, incluídos na propia axenda, debido á necesidade de adaptarse aos compromisos adquiridos pola Unión Europea, no que respecta concretamente a temas ambientais, que poden incidir na propia realidade do sector dos plásticos e, por tanto, verse afectado nun prazo de tempo relativamente curto [5]. Tanto o cumprimento da Axenda 2030 coma o dos ODS ten serias implicacións nas decisións empresariais do sector e, por tanto, no seu futuro. De aí a necesidade de que as empresas vaian adaptando os seus procesos produtivos (incluíndo o uso de novas materias primas e produtos) á nova realidade.

Tal e como se pode ver no Gráfico 6, a maioría das persoas enquisadas manifestan un coñecemento medio nas dúas dimensións. Aínda que este non é alto, é reflexo da incidencia que supón o cumprimento dos devanditos aspectos sobre os resultados futuros das empresas ourensás, que non poden ser alleas ao contexto socioeconómico actual.

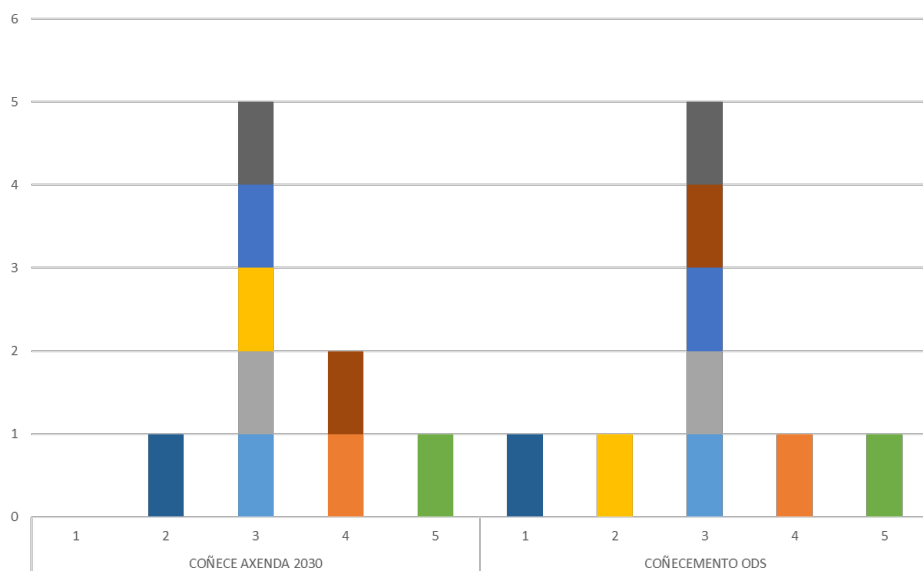


Gráfico 6. Grao de coñecemento da Axenda 2030 da UE e dos ODS por parte das empresas

Fonte. Elaboración propia a partir da información contida nas enquisas

En relación con este mesmo aspecto, quixemos realizar unha serie de consultas ao redor dos cambios asumidos polas empresas, relacionados coa evolución destas tendo presente a propia Axenda 2030 e os ODS. A pregunta referíase á realización de cambios

na maquinaria, ao investimento en I+D orientado ao logro dos mencionados obxectivos, ao uso de novos materiais (bioplásticos e plásticos reciclados) e ao lanzamento de novos produtos nos últimos cinco anos.

Tal cal manifesta o Gráfico 7, con respecto á pregunta de se realizaron cambios na maquinaria nestes últimos cinco anos ou se teñen pensado facelos no próximos cinco, oito das empresas enquisadas manifestaron levarlos a cabo e querer seguir con eles, e soamente unha manifestou non realizar cambio ningún nin pensar facelo. Así mesmo, aquelas cuxa resposta foi positiva manifestaron que os cambios realizados tiñan un impacto medio sobre o cumprimento dos obxectivos ODS; isto é, aínda que as empresas non identificaron os devanditos cambios como unha necesidade para adaptarse ás novas circunstancias, si recoñeceron a súa importancia para favorecer o seu avance en liña coas normativas europeas.

Este feito apréciase de maneira máis clara cando se lles pregunta sobre se introduxeron ou non novos materiais máis acordes coas esixencias ambientais actuais. Aínda que a práctica totalidade das empresas que levaron a cabo cambios en canto ás materias primas utilizadas manifestan que non foron orixinados polas formulacións presentadas nos ODS, tamén recoñecen a importancia dos cambios realizados de cara a cumprir os devanditos obxectivos.

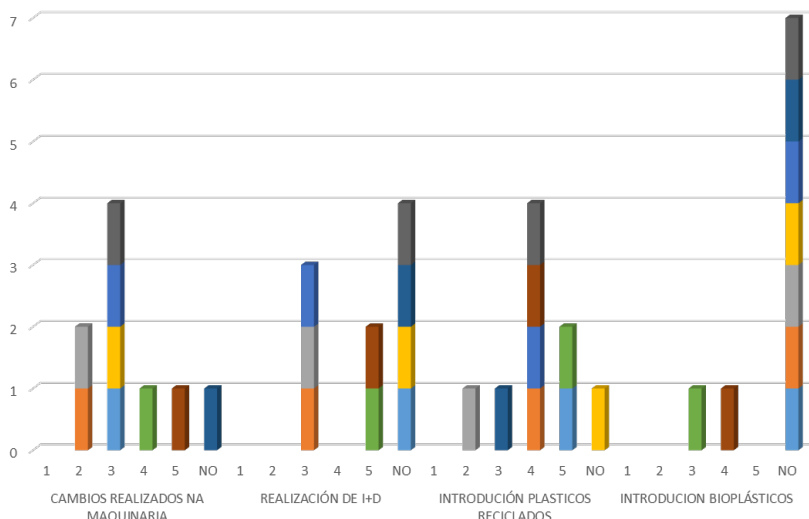


Gráfico 7. Cambios na maquinaria, realización de I+D e introdución de bioplásticos e plásticos reciclados

Fonte. Elaboración propia a partir da información contida nas enquisas

En canto á realización de I+D tendente ao logro dos ODS, unicamente cinco empresas manifestaron realizar algunha actividade de I+D, fronte a catro que manifestaron non realizar ningunha actividade de I+D neste sentido.

Non debemos esquecer a, xa amplamente debatida, relación existente entre tamaño empresarial e a realización de actividades de I+D. Debemos ter presente o menor tamaño relativo de parte das industrias do sector na provincia de Ourense, e, en concreto, do sector dos fabricantes de plásticos, que dificulta en certa medida a realización da I+D.

Unha vez chegados á pregunta sobre a introdución de novos materiais dentro do proceso produtivo, é especialmente significativo o feito de que oito das nove empresas enquisadas manifestaron introducir nestes últimos anos o uso de plásticos reciclados de maneira xeneralizada. Ademais, dúas delas afirmaron incorporar bioplásticos e unicamente unha empresa indica seguir realizando os seus produtos utilizando plásticos, argumentando que se basea na esixencia e na calidade do seu produto.

Fronte á pregunta das razóns que provocaron ou provocan os cambios, sobresaí de maneira significativa «a demanda do mercado e clientes/as»; sitúase en segundo lugar «o cumprimento da normativa»; e, a continuación, a propia decisión da empresa, sexa con carácter estratéxico ou non, tal e como podemos ver no Gráfico 8. Igualmente, podemos observar que ningunha persoa enquisada indica o cumprimento dos ODS como causa para introducir novos produtos ou novos materiais.

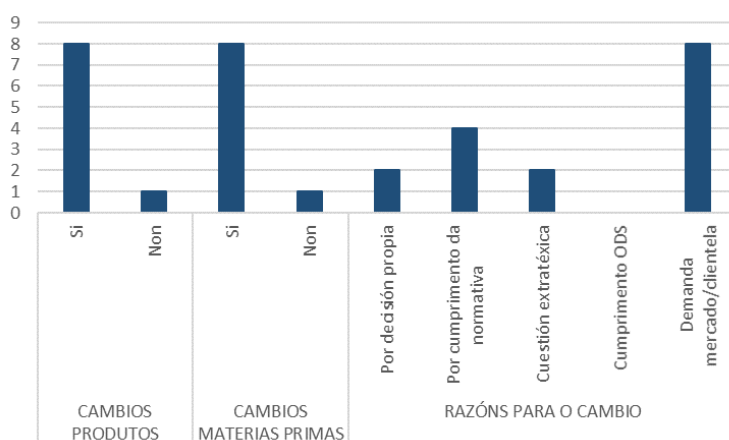


Gráfico 8. Razóns para introducir novos produtos e materias primas

Fonte. Elaboración propia a partir da información contida nas enquisas

No que se refire ao tipo de materia prima utilizada polas empresas do sector na provincia de Ourense, preguntóuselles sobre o uso das seguintes alternativas:

1. Orixe vexetal ou bioplástico
2. Plásticos reciclados
3. PET. Polietileno tereftalato
4. PEAD. Polietileno de alta densidade
5. PEBD. Polietileno de baixa densidade
6. PVC. Policloruro de vinilo
7. PP. Polipropileno
8. PS. Poliestireno

Ademais, engadiuse o campo «Outros» para que puidesen engadir opcións non incluídas na anterior listaxe.

O Gráfico 9 presenta as respostas dadas polas empresas consultadas. Un primeiro dato que podemos obter, tal e como comentamos anteriormente, é que unicamente unha delas utiliza só plásticos para xerar os seus produtos, fronte ás outras oito que combinan o uso de plásticos reciclados ou de bioplásticos co uso de plásticos ou polímeros.

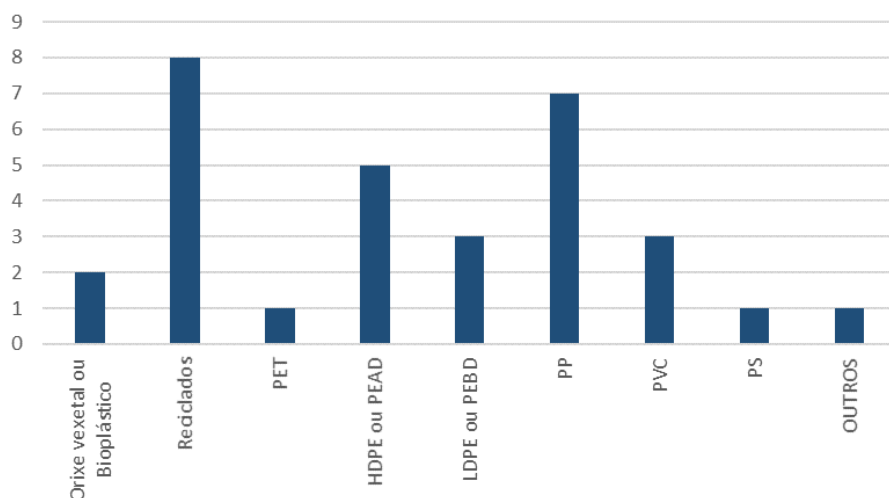


Gráfico 9. Tipos de materias primas empregadas

Fonte. Elaboración propia a partir da información contida nas enquisas

Así mesmo, dentro dos denominados plásticos ou polímeros, móstrase que son dous os maiormente utilizados polas empresas enquisadas, o HDPE ou PEAD e o PP. Os menos utilizados son o PS e o PET. O feito de que os dous tipos de resinas, PP e HDPE, sexan os máis utilizados polas empresas na nosa provincia, derívase das súas propiedades, no primeiro caso, e da súa facilidade e menor custo de reciclaxe, no segundo. Isto soporta o feito de que o seu uso, reciclaxe e reutilización no ámbito industrial sexan maiores ca os doutros tipos de plásticos.

No que se refire ao HDPE ou PEAD, a calidade dos produtos elaborados é mellor ca a dos elaborados con calquera outro plástico, xa que adoita resistir moito mellor o frío e a calor. Por iso, utilízase en produtos que se adoitan someter a diferentes temperaturas como botellas de leite, deterxentes ou bolsas de plástico; non é habitual o seu uso para envases de alimentos porque non se pode someter a altas temperaturas. Ademais, cando o envase está limpo, pode ser facilmente reciclado, e utilizarse despois para macetas, contedores de lixo ou botellas de deterxente; tamén pode reutilizarse sen ningún inconveniente. Considérase un dos tipos de plásticos máis seguros e é o plástico que mellor se recicla.

Pola súa banda, o PP-polipropileno, que se utiliza para fabricar mobles, xoguetes, automóviles, tapóns ou empaquetados ríxidos, presenta unha maior dificultade para reciclar; cando se fai dáselle usos como a fabricación de caixas de baterías para coches. Con todo, nun primeiro uso considérase idóneo para fabricar compoñentes do automóbil, polas características que ten [6, 7, 8]. Ademais, é o que mellor se adapta aos produtos requiridos pola clientela destas empresas na provincia (sector da automoción e, en segundo lugar, a inxección de plásticos).

Na táboa 4 móstrase de modo esquemático a clasificación ou a tipoloxía dos plásticos asumida mundialmente, así como as súas aplicacións e usos posibles despois da reciclaxe.

Táboa 4. Tipos de plásticos, as súas propiedades e usos comúns

Código	Tipo de polímero	Propiedades	Usos comúns
	Poliuretano tereftalato (PET)	Claridade, dureza, resistencia, barreira aos gases e ao vapor	Botellas para bebidas e de condimentos para ensaladas, frascos de manteiga de cacahuete e marmeladas
	Poliuretano de alta densidade (HDPE)	Dureza, resistencia, resistencia á humidade, permeabilidade ao gas	Baldes, envases para o leite, mollo e auga; bolsas de compras, envases de champú e perfumes
	Policloruro de vinilo (PVC)	Versatilidade, facilidade de mestura, dureza, resistencia	Tubos, perfís, illamento flexible, pisos, tarxetas, lonas para publicidade e cartelaría, teitos, coiro ecolóxico, calzado, solas para calzado, botas, tea impermeabilizada etc.
	Poliuretano de baixa densidade (LDPE)	Facilidade de procesamento, dureza, resistencia, flexibilidade, fácil de selar, barreira ao vapor	Bolsas para alimentos conxelados; botellas exprimibles, exemplo: mel, mostaza; tapas flexibles para contedores
	Polipropileno (PP)	Dureza, resistencia, resistencia á calor, produtos químicos, graxa e aceite, versatilidade, barreira ao vapor	Vaixela reusable para microondas; elementos de cociña; contedores para iogur; contedores descartables para alimentos que se poidan poñer no microondas; cuncas descartables; pratos
	Poliestireno (PS)	Versatilidade, claridade, fácil de darlle forma	Caixas para ovos, cuncas, pratos, bandexas e cubertos descartables, contedores descartables
	Outros	Dependente dos polímeros ou da combinación de polímeros	Botellas, biberóns, usos do policarbonato distintos de embalaxe; discos compactos; cristais «irrompibles»; gabinetes de aparellos electrónicos; lentes, incluídas as lentes para sol, lentes graduadas, lamparas para automóviles, escudos para manifestacións, paneis de instrumentos

Fonte. Traducido de Cerda [9]

Dado o obxecto da presente investigación, cabe resaltar o feito de que as empresas que introduciron nestes últimos anos o uso de plásticos reciclados ou o de bioplásticos dentro do seu proceso produtivo manifestan un interese claro en seguir incrementando o uso dos devanditos materiais en relación co resto de compoñentes. Argumentan para isto as vantaxes derivadas do uso destes no contexto actual, de maior esixencia por parte do mercado e da clientela, máis sensibilizada esta última fronte ao cambio climático e consecuentemente á necesidade de protexer o medio ambiente.

Así pois, e en consonancia co argumentado anteriormente, as empresas que optaron por introducir o uso de plásticos reciclados sinalan como razóns para o seu uso a responsabilidade e o compromiso coa sociedade e co medio ambiente por parte da empresa, en primeiro lugar, e a propia demanda do cliente ou clienta xunto ao prezo destes a continuación (Gráfico 10). Como aspecto que cómpre ter en conta, fronte ao que inicialmente se podería pensar, case un 50 % das empresas enquisadas sinalan o prezo do plástico reciclado como un factor positivo fronte ao uso de plásticos de primeiro uso.

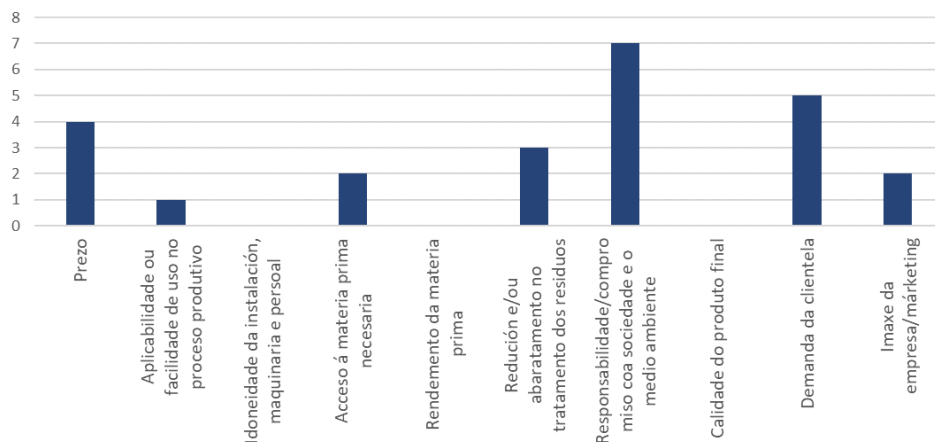


Gráfico 10. Razóns para o uso de plásticos reciclados

Fonte. Elaboración propia a partir da información contida nas enquisas

Doutra banda, como razóns que dificultan o uso dos plásticos reciclados, as persoas enquisadas refírense, maioritariamente, ao feito de que o propio produto non o admite ou ben que afecta á súa calidade final. Unha pequena parte incide no feito da aplicabilidade ou facilidade de uso no seu proceso produtivo (Gráfico 11).

En canto ao uso de bioplásticos, os motivos principais sinalados polas empresas que nestes últimos anos introduciron o seu uso son a «responsabilidade e compromiso co medio ambiente» e a «imaxe da empresa» (Gráfico 12). As empresas sinalan que a introdución deste tipo de plásticos supón un reclamo para a propia empresa á hora de captar nova clientela. É dicir, atopamos unha relación directa entre o uso de bioplásticos e a imaxe da empresa, derivado da actual sensibilidade existente ao redor das cuestións ambientais.

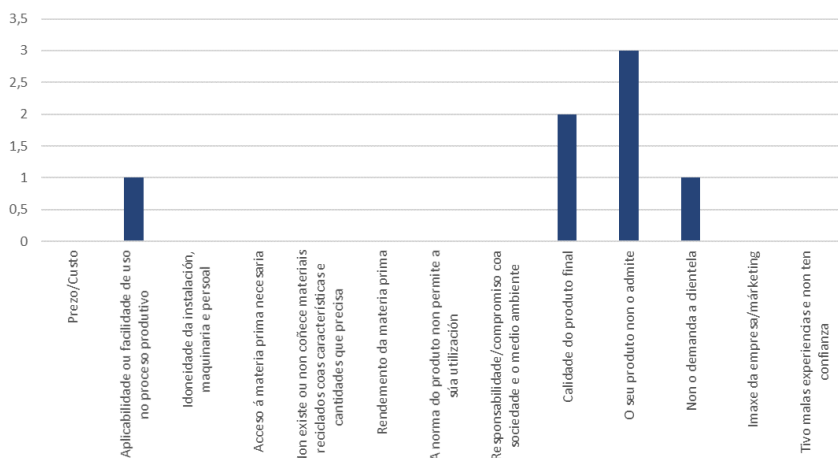


Gráfico 11. Razóns da non utilización de plásticos reciclados

Fonte. Elaboración propia a partir da información contida nas enquisas

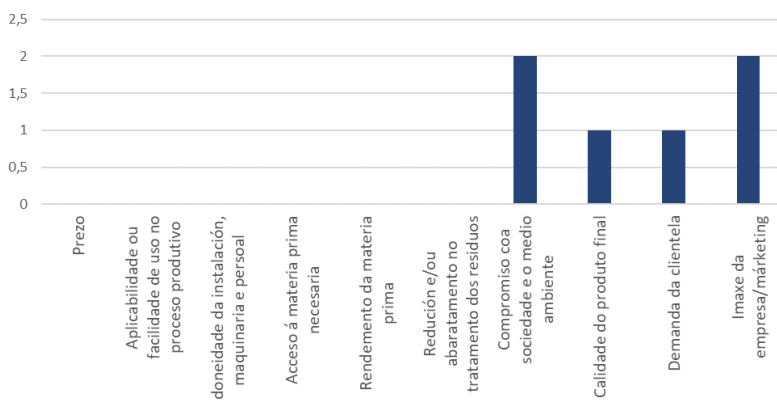


Gráfico 12. Razóns para o uso de bioplásticos

Fonte. Elaboración propia a partir da información contida nas enquisas

Este feito contrasta co argumento dado polas empresas que non o utilizan, que maioritariamente sinalan que os seus produtos non admiten a citada materia prima, ben sexa pola súa aplicabilidade ou as funcionalidades ou requisitos esixidos, xunto a que a clientela non o demanda (Gráfico 13). Unha explicación a esta diverxencia pódese atopar no tipo de produto que realiza a empresa, o cal pode facer máis atractivo un tipo de materia prima ca outra, do mesmo xeito que ocorre coas empresas que optan por seguir utilizando plásticos, que, dependendo do produto, se decantan por un tipo ou outro de polímero.

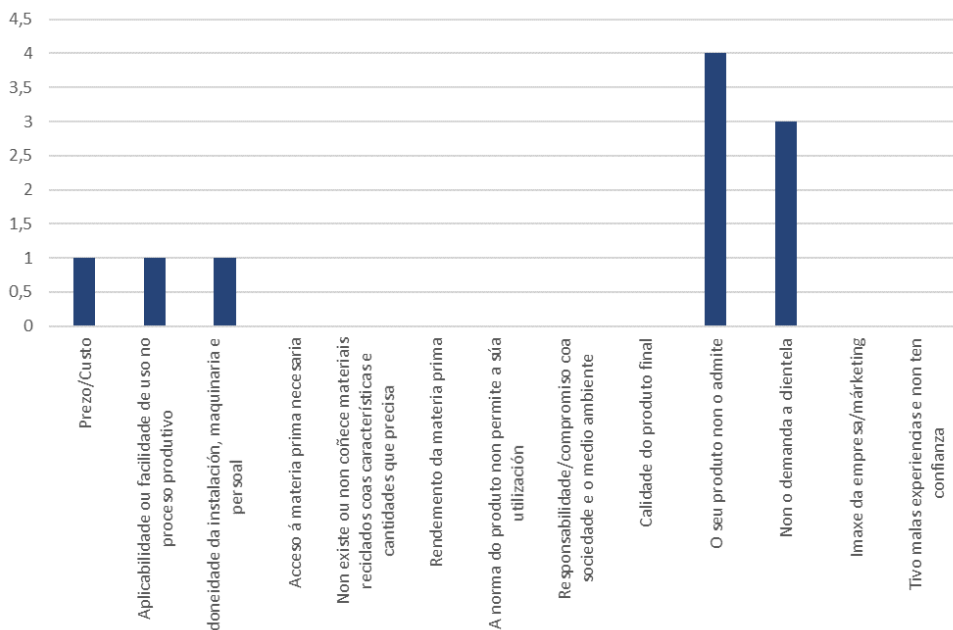


Gráfico 13. Razóns para a non utilización de bioplásticos

Fonte. Elaboración propia a partir da información contida nas enquisas

Finalmente, e en liña cos datos analizados sobre o tipo de plástico utilizado por parte das empresas (recollidos no Gráfico 9), obtemos como razóns principais para o seu uso a demanda da clientela e a calidade final do produto, seguido polo rendemento da materia prima e o prezo (Gráfico 14).

Debemos sinalar que non observamos grandes diferenzas entre as distintas razóns consultadas. Aínda que un factor que pode estar afectando a este resultado é o escaso número de empresas existentes na provincia, tal e como argumentamos anteriormente, as respostas dadas polas distintas organizacións toman forza, atendendo ao uso xeneralizado mundialmente baseándose na idoneidade dos devanditos plásticos con respecto ao tipo de produto realizado.

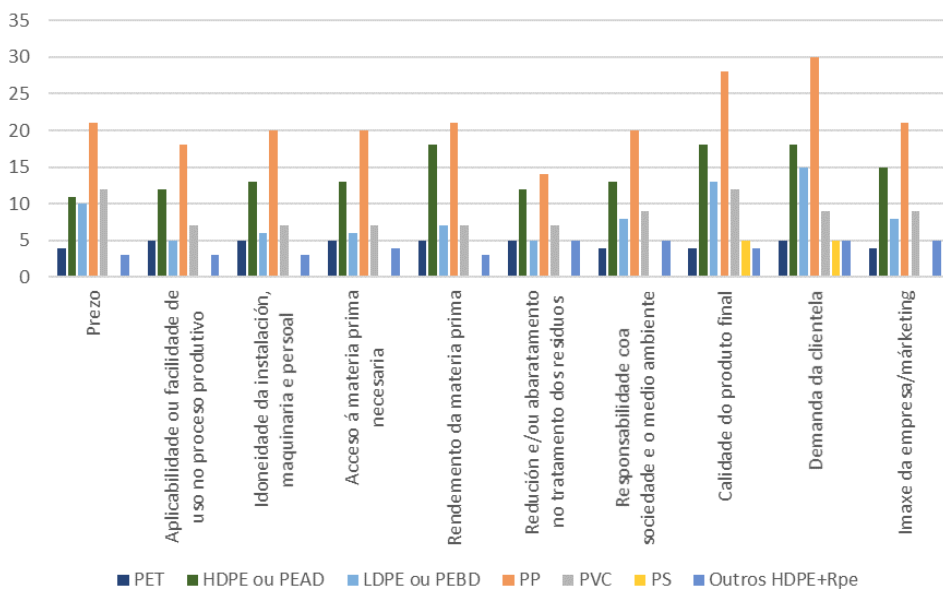


Gráfico 14. Razóns para o uso de plásticos ou polímeros

Fonte. Elaboración propia a partir da información contida nas enquisas

4 Conclusións

WEFA Inc. [10]

New technology-driven applications, and plastics' displacement of traditional materials, like glass, paper, wood, concrete and leather, in many uses. There are some 45 basic families of plastic resins, and each can be made with hundreds of variations, giving the industry almost unlimited possibilities in market applications.

Non cabe dúbida de que, a pesar dos anos de crise padecidos ao longo do que levamos do século XXI, o sector do plástico viuse afectado mundialmente pola forte caída do sector da construción, así como a contracción doutros sectores como o da automoción. Hai autores que manteñen que, debido á diversidade dos materiais e ás múltiples aplicacións, a diminución dos ingresos no sector foi significativamente menos pronunciada ca a observada noutros sectores produtivos [11].

Con todo, en sectores como o alimentario, o plástico incrementou o seu uso nos últimos anos pola súa capacidade para conservar alimentos dunha maneira máis prolon-

gada e segura. Nos últimos anos, este sector, coñecido como o de envases e embalaxes (*packaging*), utilizado para conservar alimentos e bebidas, cobrou máis importancia coa creación de envases intelixentes, capaces de detectar posibles perdas da calidade dos alimentos como ocorre, por exemplo, coa ruptura da cadea do frío.

Pero se hai un sector clave na provincia de Ourense no consumo de plásticos é o sector da automoción, debido a que a incorporación de pezas fabricadas con estes materiais facilita aspectos relacionados coa estética e coa seguridade nos vehículos. A estes aspectos hai que engadir o descenso de peso dos vehículos ao substituír materiais máis pesados por plásticos, que se traduce directamente nunha redución do consumo de combustible. Outros usos, como a construción, a química ou a medicina, apenas teñen representación na provincia de Ourense, ao estar maioritariamente concentrado, tal e como comentamos anteriormente, na produción de envases e de embalaxes para o sector da alimentación e no sector da automoción.

Como podemos observar, se nestas últimas décadas os polímeros lograron substituír outros materiais como son a madeira, os metais, as fibras naturais, as cerámicas e ata as pedras preciosas, o futuro do sector vai pasar, indiscutiblemente e a curto e medio prazo, por unha evolución que implica a necesaria redución do uso de plásticos convencionais, e a súa substitución por plásticos reciclados, a través da aplicación de procesos de economía circular, e a introdución de bioplásticos, ben sexan biodegradables ou compostables, comprometidos co ecosistema. As cifras mostran que a cantidade de plástico reciclado aumenta cada ano, o que implica que a concienciación sobre a reciclaxe penetra cada vez máis na sociedade. Mostra deste compromiso é que algunhas organizacións que conforman EsPlásticos forman parte da Circular Plastics Alliance, iniciativa promovida pola Comisión Europea, que ten como obxectivo incorporar 10 millóns de toneladas de plásticos reciclados anualmente nos procesos de produción de novos produtos a partir de 2025 en Europa [12].

Para Navarro Coronado [13], a substitución dos materiais plásticos tradicionais por materiais distintos, comprometidos co ecosistema, ten que ser a través do uso de material biodegradable ou material compostable. O material biodegradable é o que, co paso dos anos, se pode converter en materia orgánica e en minerais tras o seu uso, sen a participación do ser humano. Pola súa banda, o material compostable é o que, tras o seu uso, se pode converter en biomasa coa axuda do ser humano, sen deixar residuos tóxicos nin visibles. A este respecto, Rodríguez [14] sinala como vantaxe a favor destes

últimos o menor tempo co que se converten en nutrientes para a terra en relación co biodegradable, xa que, ao intervir a acción do ser humano, a súa transformación é máis rápida ca de maneira natural pola natureza.

Así mesmo, é necesario sinalar que as alternativas de produtos substitutivos deben ter por obxecto manter as especificacións técnicas xunto coa mellora do impacto no medio ambiente [13]. Neste sentido, os bioplásticos sinálanse como principal produto substitutivo, entre os que destacan os obtidos de papel-celulosa, de liño e de aceites vexetais e amidóns. Na táboa 5 móstrase unha comparativa dos principais produtos substitutivos do plástico.

Táboa 5. Produtos substitutivos do plástico, características e uso principal

Produto substitutivo	Características	Uso principal
Bioplásticos (pataca, soia, amidón ou millo)	Carácter biodegradable limitado; algúns dun só uso.	Envases e utensilios de alimentación.
Papel-celulosa	Pódese elaborar de residuos agrícolas e de papel reciclado. Propiedades superiores para absorber golpes. Propiedades semellantes ao plástico en estrutura e uso.	Adecuado para envases de alimentos.
Fibra de liño	Biodegradable. Resistente e flexible.	Sector do automóbil.
Aceites vexetais e amidóns	Biodegradable.	Bolsas.
Quitosano (cunchas de insectos e de crustáceos)	Biodegradable. Estimulante do crecemento das plantas.	Múltiples.

Fonte. Elaborado a partir de Navarro Coronado [13]

Tal e como puidemos extraer da propia enquisa realizada ás empresas ourensás, así como das diversas conversacións mantidas con diferentes xestores, os pasos dados neste sentido nestes últimos cinco anos foron importantes e constitúe un punto forte por parte das empresas do sector. Cabe resaltar o grao de satisfacción por parte dos xerentes polo feito de introducir cambios. Así mesmo, tamén destaca o convencemento da necesidade de seguir afondando nesta dirección caracterizada pola substitución

de materiais, a mellora dos procesos de economía circular, a introdución de novas tecnoloxías tendentes á optimización dos procesos de fabricación e o desenvolvemento de novos produtos, que lles permitan constituírse como un grupo de empresas de referencia dentro do seu sector. En definitiva, atopámonos con empresas abertas ao cambio.

Con todo, os autores do presente traballo, tomando como base a análise da enquisa realizada, consideramos que este proceso de substitución duns materiais por outros non resultará fácil de aplicar, a pesar dos pasos dados. Neste sentido, as empresas ourensás corren o risco de perda de competitividade e, por tanto, de clientes e clientas. Deberanse analizar, en investigacións futuras, factores como o grao de investimento en I+D –actualmente baixo–, o nivel de automatización/dixitalización do seu proceso produtivo, o nivel de cooperación/colaboración con clientes/as e provedores/as, a resistencia ao cambio, o tamaño da empresa, o tipo de estratexia corporativa/competitiva que seguen e a propia accesibilidade ás materias alternativas.

De Jong e Mellquist [15], tras estudar as posibilidades de aplicar os distintos modelos de negocio en países europeos, chegan á conclusión de que as estratexias máis utilizadas refírense ao uso de materiais reciclados (59 % das persoas entrevistadas fanos) e ao aproveitamento dos refugallos como xeradores de enerxía a través da súa incineración (80 % das persoas entrevistadas optan por esta vía). Con todo, a reutilización de refugallos atópase con importantes limitacións debido ao escaso tamaño das empresas, que fai que non sexa rendible unha separación de residuos que lles permita garantir as características e a calidade dos devanditos residuos, elemento esencial para a súa reutilización. Neste caso, a colaboración entre empresas favorecerá a consecución da escala necesaria para adoptar estratexias orientadas cara á eficiencia dos procesos produtivos e os fluxos de materiais entre eles.

Tendo todo isto en conta, a modo de conclusión, propoñemos as seguintes liñas futuras de actuación:

1. Facer un maior esforzo, no camiño iniciado nestes últimos anos, cara á substitución de plásticos tradicionais por plásticos reciclados e bioplásticos dentro do proceso produtivo.
2. Contar cun maior nivel de apoio e interrelación coas administracións públicas e coa propia universidade, especialmente á hora de lograr un maior nivel de investimento e formación en I+D+i, para procurar novos materiais e procesos

ou tecnoloxías máis comprometidos co ecosistema e á vez máis eficientes e facilmente aplicables ao proceso produtivo.

3. Tratar de crear plataformas de colaboración cliente/a-empresa para desenvolver novos produtos e mellorar os existentes, así como xerar novas tecnoloxías de produción para chegar ao 100 % de reciclabilidade dos envases en 2030 ou do seu emprego como materias primas secundarias doutros sectores.
4. Desenvolver, ao mesmo tempo, como sinala Maranesi e De Giovanni [16], modelos de produción enfocados cara a prolongar o uso e a vida do produto a través do deseño modular, reparación, actualización e revenda, nos casos que sexa posible.

Estas accións, en termos de mellora do nivel de I+D+i, de introdución de novos materiais e tecnoloxías, así como de desenvolvemento de novos produtos e mellora dos existentes, incentivarán e potenciarán o sector dos plásticos na economía ourensá. Aínda que este non está formado por un número moi amplo de empresas, si ten relevancia desde o punto de vista da competitividade rexional por incluír empresas consideradas referentes no ámbito nacional, como ocorre, por exemplo, dentro dos subsectores das embalaxes e da automoción.

5 Agradecementos

En primeiro lugar, queremos agradecerlle á Confederación de Empresarios de Ourense (CEO) a colaboración prestada en todo momento, facilitándonos o acceso ás empresas participantes.

En segundo lugar, agradecemoslles a todas as empresas, e en especial aos seus xerentes, a súa colaboración, ofrecéndonos o seu tempo para que este proxecto se puidese levar a cabo: Haplás, Grupo Revi, Incalplás, Solución Artigos Industriais, Megatech, Inplasor, Plastycasset, Refigal e Hispaplasi.

6 Referencias

1. Plastics Europe (2022). *Plastics-The Facts 2022*, Outubro, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>.
2. Ellen Macarthur Foundation. (2016). *The New Plastics Economy: Rethinking the future of plastics*. Ellen Macarthur Foundation. <https://ellenmacarthurfoundation.org/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics>.

3. Compare The Market, (2021). *A Skyline of Waste*. <https://www.comparethemarket.com.au/energy/features/a-skyline-of-waste/>.
4. Eurostat (2022). EC databrowser, <https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/>.
5. UNESCO Etxea (2017). El Derecho Humano al Medio Ambiente en la Agenda 2030, UNESCO Etxea, Centro UNESCO de Euskadi, <https://www.unescoetxea.org/dokumentuak/dossierDDHHamb.pdf>.
6. Gloag, J. (1945). *Plastics and Industrial Design* (1st ed.). Routledge. <https://doi.org/10.1201/9781003332879>.
7. Letcher, T. M. (2020). Introduction to plastic waste and recycling. In Letcher, T. M. *Plastic Waste and Recycling. Environmental Impact, Societal Issues, Prevention, and Solutions* (pp.3-12). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817880-5.00001-3>.
8. Kosior, E.; Mitchell, J. (2020) Current industry position on plastic production and recycling. In Letcher, T. M. *Plastic Waste and Recycling. Environmental Impact, Societal Issues, Prevention, and Solutions* (pp. 133-162). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817880-5.00006-2>.
9. Cerda, I. P. (2020). *Análisis de la Huella Hídrica a lo Largo del Ciclo de Vida de Producción de Bioplásticos*. Tese de mestría, Universidade EAN (Issue febreiro, pp. 1–107), <http://hdl.handle.net/10882/9874>.
10. WEFA Inc. (2001). Plastics Industry & Trade. En *Plastic Materials Industry Yearbook* (Plastic Materials Industry Yearbook, p. 1). IHS Markit Ltd. <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&AuthType=ip,uid&db=buh&AN=6398675&lang=es&site=ehost-live>.
11. Blázquez, S. (6 de marzo de 2016). Las mil caras del plástico. El País.
12. European Commission (2022). Circular Plastics Alliance. *Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs*, https://single-market-economy.ec.europa.eu/industry-strategy/industrial-alliances/circular-plastics-alliance_en.
13. Navarro Coronado, C. (2018). *Análisis del sector del plástico en la Comunidad Valenciana* [PhD Thesis]. Universitat Politècnica de València.
14. Rodríguez, A. (2012). Biodegradabilidad de materiales bioplásticos. *Ciencia y Tecnología de los Alimentos*, 69-72.
15. De Jong, A. M.; Mellquist, A.C. (2021). The Potential of Plastic Reuse for Manufacturing: A Case Study into Circular Business Models for an On-Line Marketplace. *Sustainability*, 13(4), 2007. <https://doi.org/10.3390/su13042007>.
16. Maranesi, C.; De Giovanni, P. (2020). Modern Circular Economy: Corporate Strategy, Supply Chain, and Industrial Symbiosis. *Sustainability*, 12(22), 9383. <https://doi.org/10.3390/su12229383>.

Control de procesos estadísticos remotos nas contornas rurais. Unha proposta de transmisión e plataforma de simulación.

M. Díaz-Cacho¹, Beatríz González², Eva Lorenzo³, and M. Lourdes Borrajo Diz³

¹Universidade de Vigo, Dept. Enx. Sistemas e Automática

²ECOBAS, Universidade de Vigo, Dept. Economía Financeira e Contabilidade

³Universidade de Vigo, Dept. Informática

¹mcacho@uvigo.es / ²bgonzalez@uvigo.es / ³eva@uvigo.es, lborrajo@uvigo.es

Resumo

Este traballo presenta unha contorna de captura, procesamento e control de datos de produción co obxectivo de calcular en tempo real os parámetros estadísticos de control de procesos (SPC) nunha contorna produtiva industrial de xeito remoto. Para iso usa das vantaxes achegadas polo paradigma da Industria 4.0 mediante a capacidade de captación e transmisión de datos con dispositivos IIoT, utilizando protocolos de internet e as altas capacidades de computación das pasarelas de datos. Estas capacidades permiten, ademais o control remoto dos procesos que realizan a captación e procesamento dos datos que se van a transmitir. Os parámetros SPC resultantes son susceptibles mediante unha adecuada análise de compararse con índices KPI dos departamentos de xestión dunha corporación, co obxectivo de atopar correlacións entre a adopción das novas tecnoloxías OT e os resultados operativos da organización. O feito de que a contorna se poida controlar de forma remota permite unha implantación sinxela en sectores produtivos dispersos e de baixa densidade poboacional, como os sectores agrícolas, gandeiros ou de turismo rural.

Palabras clave: SPC, IIoT, Pasarelas industriais, IT/OT, KPI

1. Introducción

A transformación dixital é toda actividade que incorpora o uso de novas tecnoloxías coa finalidade de obter algunha mellora a nivel de organización, como poderían ser o incremento do valor de mercado dos produtos, o aforro en tempo ou redución de custos e mesmo un incremento nos beneficios empresariais. Con todo, o concepto de transformación dixital ten que abarcar mais alá das contornas de xestión, administración e planificación, e incluír a grande influencia que a implementación de tecnoloxías asociadas á Industria 4.0 está a ter primeiramente nos departamentos de produción [1] pero tamén nas actividades de xestión e administración das organizacións [2]. Desafortunadamente, dispoñeríase dunha radiografía do grao de transformación dixital do sector industrial máis completa, posibilitando xerar unhas liñas de recomendacións, actuacións e mesmo liñas de investigación focalizadas na mellora dos procesos de produción, de xestión e das relacións entre eles.

Coñecer o grao de transformación dixital implica seleccionar uns indicadores, medidos e comparalos no tempo [3]. Para medir o rendemento dunha organización en base a un conxunto de obxectivos preestablecidos ou resultados esperados nun tempo determinado utilízanse os chamados indicadores de desempeño ou KPI (do inglés Key Performance Indicators). Os KPI permiten unha comparación cuantitativa de diferentes parámetros no proceso productivo e pódense utilizar desde a fase de deseño e desenvolvemento ata a de execución, e pasando mesmo pola de simulación. Ademais de empregarse nas diferentes fases, os KPI pódense utilizar en todos os departamentos dunha organización, dende os departamentos de produción ata os departamentos de vendas, pasando por soporte, contabilidade ou mercadotecnia. O uso das novas tecnoloxías da información e as novas tecnoloxías da operación (IT/OT, do inglés Information Technologies/Operation Technologies) permite a dispoñibilidade dalgúns KPI en tempo real e abre a posibilidade de comparar as correlacións entre os KPI de diferentes departamentos ante unha nova actuación ou modificación na organización. Existen numerosos KPI diferentes para diversos departamentos, destacándose a Marxe Bruta ou Marxe Neta para os departamentos de contabilidade, o Customer Effort Score (CES) ou Net Promoter Score (NPS) para o departamento de Atención ao Cliente, a Taxa de Conversión ou o Custo de Adquisición de cliente (CAC) para o departamento de vendas.

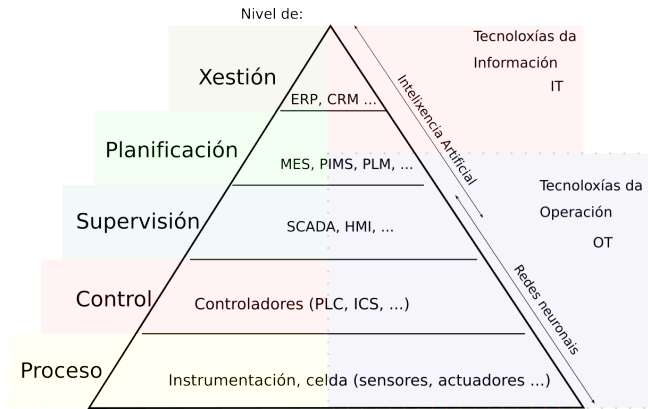


Figura 1: Pirámide CIM (Computer Integrated Manufacturing).

Nas contornas de produción industrial ou contornas OT, os KPI máis destacables son os que utilizan medidas estatísticas para controlar as capacidades, rendementos ou calidades dun proceso. A estes KPI chámaselles xeralmente control estatístico de procesos ou SPC polas súas siglas en inglés. Os SPC están baseados en moitos casos en indicadores coñecidos como os *Indicadores de Capacidade de Proceso* Cp, Cpk, Cpm, e os *Indicadores de Rendemento de Proceso* Pp e Ppk [4], recompilados nun estándar de calidade orixinario da industria automobilística (ISO/TS16949) que foi adoptado de forma universal por case todos os sectores industriais. A medida dos SPCs en tempo real permite identificar directamente os puntos de mellora do proceso productivo.

Os KPIs e particularmente os SPC poden estar dispoñibles en tempo real mediante o aproveitamento das novas capacidades de cálculo e funcionalidades de procesamento e transmisión de datos proporcionadas pola integración das tecnoloxías da información e comunicacións nas contornas OT. Esta fusión das tecnoloxías IT/OT pódese sintetizar na integración das tecnoloxías de transmisión baseadas no protocolo IP nos elementos de calquera das capas da pirámide CIM (figura 1), como autómatas, sensores e actuadores, o que ven dado en chamarse IIoT (do inglés Industrial Internet of Things). En cada unha das industrias e mesmo en cada unha das explotacións da mesma industria podense utilizar KPI diferentes, e é responsabilidade do cadro técnico e fundamentalmente do cadro directivo a selección dos KPI que den información relevante da evolución da organización. Unha vez seleccionados os KPI, a selección das variables para medir dos SPC relacionados cos KPI é fundamentalmente responsabilidade do cadro técnico.

Existen KPI mais ou menos estandarizados en todas as organizacións, como o coste, o consumo enerxético, o beneficio, aínda que se nomean a modo de exemplo para sectores asociados a contornas rurais, como granxas, producións agrícolas ou gandeiras, envasadoras de alimentos ou mesmo na industria de turismo rural, os seguintes: produción por hectárea, uso de fertilizantes, consumo de agua, devolucións/venta, etc. Por añadidura, o IIoT permite a aplicación da sensórica na medición das variables que conformarán o SPC e a medición e coñecemento en tempo real do SPC permite ter un bo indicador para a mellora do proceso productivo. Nos entornos rurais, a medición dos indicadores KPI, e os SPC asociados a estes, poden utilizarse en diversos ámbitos [5], como o control de uso de fertilizantes [6], estudos de usabilidade do chan e estado de cultivos [7], control de calidade de produción láctea, control e dispensación de sementes, dispensación de alimentos ou mesmo o control de calidade de envasado de mel ou de calquera outro produto.

En xeral, o termo KPI utilízase en métricas aplicadas na industria moderna e o seu uso en industrias agrarias, gandeiras, granxas, turismo rural, ou industrias dedicadas a sectores situados en contornas rurais, é bastante residual. En cambio, as industrias de produción alimentaria nas contornas rurais son tan sensibles a cambios nas variables da contorna como as demais, ou mesmo máis, xa que dependen de factores non directamente controlables, coma a meteoroloxía. Mesmo se se empregan KPI nalgúnhas explotacións, en xeral estes indicadores recíbense unha vez ao ano, ao pechar as contas e con unha posibilidade limitada de influir no proceso productivo en comparación con outras industrias. A solución a este problema é a maior focalización nos datos disponibles, e mesmo a dispoñibilidade de máis datos, o que permitiría ao mesmo tempo a integración de tecnoloxías de IA (Intelixencia Artificial) nun sector pouco ou nada dixitalizado.

Este traballo non pretende definir os KPI que se poidan utilizar, senón como o uso de tecnoloxías asociadas á industria 4.0 pode axudar a implementalos e, ao mesmo tempo, como poder medir a súa implementación en resultados palpables no KPI. Para iso, este texto mostra unha ferramenta e un procedemento algorítmico para a adquisición, procesamento e transmisión de variables de produción que permitan o coñecemento en tempo real dos principais SPC e relacionalos cos KPI definidos. Así, o obxectivo deste traballo é mostrar mediante unha contorna de simulación dun sistema de adquisición de datos as medidas SPC dun sistema de produción. Nel preséntase a

forma de procesar os datos xerados en tempo real das variables de produción utilizando as tecnoloxías ofrecidas no marco do IIoT ou mais xenericamente pola Industria 4.0, focalizada na presentación dos indicadores SPC. O nome dado ao sistema é o de SimulPLANT, e consiste basicamente en cinco compoñentes, o sistema de adquisición de datos, o seu sistema de preprocesamiento, o sistema de comunicacións, o sistema de postprocesamiento/presentación e, finalmente, o sistema de control de procesos.

2. Fundamentos SPC

Unha das consecuencias inmediatas da adopción de tecnoloxías OT derivadas das posibilidades ofrecidas pola Industria 4.0 é a capacidade de medir os indicadores SPC asociados aos procesos produtivos industriais utilizando todos os produtos como mostrax, en todas as fases do proceso produtivo e en tempo real. As consecuencias destas adopcións poden medirse en como afectan os restantes KPI da organización.

Para os cálculos dos indicadores SPC selecciónase unha variable de produción representativa da calidade do produto final e realízanse mostraxes de produto sobre os cales se infiren os resultados globais do proceso [8]. Por exemplo, nunha dosificadora de contidos de cápsulas, collense dez cápsulas consecutivas nun momento determinado do proceso e mídense as súas variables de produción, neste caso o peso. A forma de realizar a mostraxe destas cápsulas presenta diferentes “Rational Subgroups” concepto definido por Shewart [9, 10], e existen infinidade de posibilidades con posibles diferentes resultados nas medias de pesos e desviacións típicas debidos a factores ambientais. Por exemplo, se as cápsulas se cóllen todos os días á mesma hora estaríase a coñecer os indicadores SPC dunha quenda de traballo, que poden ser diferentes para outra quenda. Se en lugar de coller dez cápsulas consecutivas se collésen de forma aleatoria ao longo da primeira hora, é posible que o resultado fose outro do mesmo xeito que se se fixese ao longo do día.

A variable de produción seleccionada debe ser unha variable continua, e os datos resultantes da mostraxe desa variable deben seguir unha distribución de probabilidade gaussiana, aínda que existen adaptacións para outras distribucións de probabilidade [11]. Unha distribución de probabilidade gaussiana queda definida por unha media e unha desviación estándar, de forma que coñecidas estas é posible estimar a probabilidade de que un dato saia duns valores límites. Estes valores límite coñécense como especificacións do proceso en xeral, ou especificacións do cliente ou clienta en particular.

As especificacións do cliente ou clienta veñen definidas por un valor ideal (coñecido como Set Point ou SP) e uns límites superior e inferior fora dos cales o produto final non sería viable, e por tanto, considerado como defectuoso. Estes límites son coñecidos como LSL (*do inglés Lower Specification Limit*) para o límite inferior e USL (*Upper Specification Limit*) para o límite superior.

Segundo o manual de control de calidade TS16949, C_p é a *capacidade do proceso* que se calcula en función da variación dentro do universo de mostras tomadas, de forma que a menor variación mellor índice C_p , sen ter en conta a media. A súa fórmula de cálculo é:

$$C_p = \frac{USL - LSL}{6\hat{\sigma}}, \quad (1)$$

onde $\hat{\sigma} = \frac{\bar{s}}{c_4}$ é a desviación estandar estimada, sendo \bar{s} a desviación media do conxunto de subgrupos e c_4 un coeficiente de corrección.

O C_{pk} é chámase o *índice de capacidade de proceso*, e inclúe no seu cálculo (ademais dos límites superior e inferior das especificacións) a media da variable de produción das mostras seleccionadas. A súa fórmula de cálculo é:

$$C_{pk} = \min\left(\frac{USL - \mu}{3\hat{\sigma}}, \frac{\mu - LSL}{3\hat{\sigma}}\right), \quad (2)$$

onde μ é a media dos valores das mostras.

O C_{pk} contén ademais os indicadores de capacidade nos casos nos que o proceso non requira dun USL ou dun LSL, utilizándose nesas situacións os indicadores $C_{p_{lower}} = \frac{\mu - LSL}{3\hat{\sigma}}$ e $C_{p_{upper}} = \frac{USL - \mu}{3\hat{\sigma}}$ respectivamente, que son os dous membros do conxunto do cal o C_{pk} calcula o mínimo, $C_{pk} = \min(C_{p_{lower}}, C_{p_{upper}})$.

Existe outro indicador de capacidade de proceso chamado "*medida de capacidade de Taguchi*" C_{pm} parecido ao C_{pk} pero considerando ademais a distancia entre a media μ e o obxectivo SP da variable do proceso. Aínda que é menos utilizado que o C_{pk} , é considerado un indicador máis fiable ao ter en conta a especificación de valor ideal SP e non só os límites LSL e USL. Analiticamente defínese:

$$C_{pm} = \frac{C_p}{\sqrt{1 + \left(\frac{\mu - SP}{\sigma}\right)^2}}, \quad (3)$$

Como tanto o C_p como o C_{pk} e o C_{pm} miden os graos de variación dentro do sub-grupo de mostras (ao ser \bar{s} unha media de desviacións típicas), non se está tendo en conta o grao de variación entre subgrupos. Para iso créanse o *rendemento do proceso* P_p o *índice de rendemento de proceso* P_{pk} e a “medida de rendemento de Taguchi” P_{pm} , moi similares aos anteriores C_p , C_{pk} e C_{pm} pero tendo en conta a desviación típica real, non a estimada:

$$P_p = \frac{USL - LSL}{6\sigma} \quad (4)$$

$$P_{pk} = \min\left(\frac{USL - \mu}{3\sigma}, \frac{\mu - LSL}{3\sigma}\right) \quad (5)$$

$$P_{pm} = \frac{P_p}{\sqrt{1 + \left(\frac{\mu - SP}{\sigma}\right)^2}} \quad (6)$$

O C_{pm} (e o P_{pm}) dá unha información mais axeitada para procesos onde a súa variable de calidade asociada só ten un límite, xa sexa o LSL ou o USL, e por suposto, un obxectivo SP para o cal está deseñado o proceso. O sector servicios é un bó exemplo, con variables como o tempo de espera, a duración de chamada, incidencias resoltas por día, accesos por hora, etc. En cambio, é posible que no sector manufactureiro sexan mais interesantes os indicadores C_{pk} ou P_{pk} . En todo caso, o equipo de produción debe escoller axeitadamente os indicadores que permitan ter unha visión realista do funcionamento do proceso e que permita marxes de mellora del.

Os diferentes SPC (C_p , C_{pk} , P_p , P_{pk} , C_{pm}) son índices numéricos sen unidades que indican en que medida un proceso está a funcionar dentro dos límites de especificación relativos a variación natural do proceso e a proximidade ao seu obxectivo, e mesmo facer comparación de procesos entre sí. Canto maior é o indicador, menor probabilidade de que un dato estea fóra dos límites especificados. Con todo, un índice grande non ten porqué ser algo bo, de xeito que ás veces é necesario acoutar os límites especificados se, por exemplo, o P_{pk} é demasiado grande. Se o P_{pk} é demasiado grande, o P_{pk} non serve como indicador para mellorar ou corrixir un proceso, pois sempre se dará como bo.

Dos fundamentos SPC pódese resaltar:

- A selección das especificacións SP, LSL e USL é crítica e ten que facerse con moito tino. Esta selección pode vir dada por como estea deseñado o proceso ou por especificacións da clientela ou equipo de produción. Se o Cpk ou Ppk é sistemáticamente menor que 1, habería que corrixir todo o proceso ou os seus límites e obxectivo, pois o resultado non se considera mínimamente bó. Se o Cpk ou Ppk é sistemáticamente maior ca 2, sería interesante aumentar a calidade ou a rendibilidade do proceso redeseñando o SP e/ou os LSL e USL se iso implica algunha mellora no proceso ou na súa rendibilidade. Unha visión superficial do uso dos SPCs nun proceso produtivo preséntase na figura 2, onde a “corrección” se refire a unha modificación do proceso e a “mellora” refírese a unha modificación das especificacións co obxectivo de mellorar á rendibilidade.

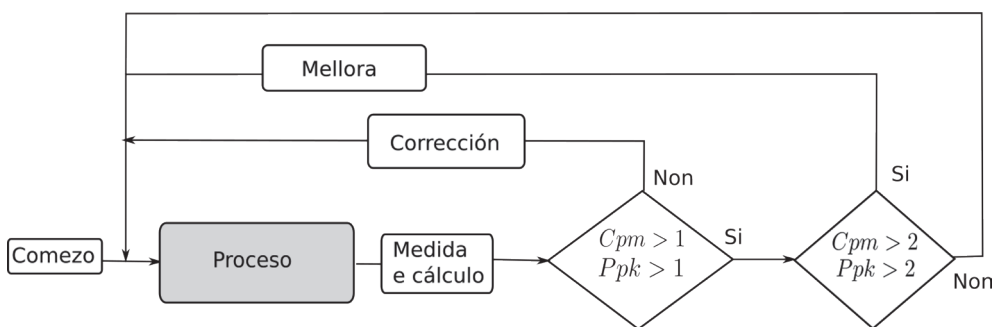


Figura 2. Integración dos indicadores SPC no proceso produtivo.

- Como se pode intuír, os grandes problemas para coñecer con exactitude os índices de produción SPC derivan da análise para seleccionar os conxuntos de mostras (selección de subgrupos) e o cálculo mais ou menos acertado das desviacións típicas dos subgrupos seleccionados. Desde a aparición das capacidades da Industria 4.0 estas limitacións desaparecen ou teñen un enfoque diferente. Por unha banda, o concepto de análise de selección de mostras desaparece ao poder realizar as medidas de variables de cada un dos produtos resultantes, transmitir, visualizalas, procesalas e almacenalas en tempo real, utilizando os sensores IIoT adecuados cuns aforros de custos notables ao non ter que dedicarlle tempo e esforzo de persoal a todo o proceso. Doutra banda, o custoso proceso de cálculo de medias, e sobre todo de desviacións típicas,

pode automatizarse en tempo real utilizando as capacidades de procesamento mesmo in situ ou tras o envío a sistemas servidores centrais con capacidades de procesamento moito mais altas.

3. SimulPLANT

Para automatizar os cálculos en tempo real, estes pódense implementar como compoñentes de soporte lóxico nos PLC (do inglés Programmable Logic Controller, sistema de procesamento base dunha contorna industrial nas dúas capas máis baixas da pirámide CIM - figura 1) xa instalados ou en dispositivos pasarela que procesen, encapsulen e envíen os datos cara ás contornas SCADA (do inglés Supervisory Control and Acquisition DATA, sistema de presentación de datos de control dunha planta industrial) ou de monitorización. Para mais flexibilidade, presentase un contorno de adquisición, procesamento e transmisión de datos fóra do PLC, servindo este contorno como dispositivo pasarela entre as liñas de produción e os sistemas servidores. Un deses dispositivos pasarela preséntase nesta sección, chamado SimulPLANT_GW, e o entorno completo preséntase co nome SimulPLANT.

Practicamente calquera sistema de produción en cadea pódese implementar ou replicar utilizando SimulPLANT. Mesmo podería utilizarse como xemelgo dixital en contornas de produción xa consolidadas, replicando todo o sistema de captación e procesamento de datos.

O sistema parte da base de que varias fontes de datos, xa sexan directamente sensores IIoT ou PLC envían información en cru, xa sexa en formatos binarios (int, float, bin, ...) ou en ASCII (xa sexan datos numéricos ou texto). A frecuencia coa que se reciben os paquetes de datos dependerá da resposta en frecuencia do proceso ou da variable medida en particular.

3.1. Arquitectura

A arquitectura do sistema ten unha topoloxía sinxela baseada no paradigma da Industria 4.0, onde a separación entre a rede IT/OT e a rede de sensorización da máquina, é xestionada por unha pasarela IIoT con boas capacidades de computación. O dispositivo pasarela, chamado na figura 3 SimulPLANT_GW preprocesa os datos basicamente realizando unha selección e un encapsulamento deles para envialos aos servidores re-

colectores de datos, habitualmente situados na rede OT/IT (Edge Servers) ou na nube (Cloud Servers) e chamados no sistema de xeito xenérico SimulPLANT_Servers.

A rede da máquina, do robot ou da cadea de produción é unha rede híbrida LAN habitualmente con comunicacións a curta distancia. As tecnoloxías de comunicación adoitan ser tecnoloxías de buses de campo, como ProfiNet, ProfiBus, EtherCat, entre outras, en cohabitación con outras tecnoloxías comúns nas contornas IT como Ethernet, Wifi 802.11, BlueTooth ou ZigBee. No sistema SimulPLANT, a rede da máquina ou do robot de produción emúlase mediante un proceso que recibe un ou varios ficheiros con datos de sensorización sen procesar ou en cru (cun formato directamente producido polos autómatas/PLC ou calquer outro elemento das capas baixas da pirámide CIM) e envíaos ao porto de entrada do SimulPLANT_GW utilizando o protocolo UDP a unha frecuencia parametrizable.

Dada a asociación entre servizo e dispositivo nas contornas industriais, a arquitectura de comunicacións proposta entre servizos é a arquitectura UDP/TCP/IP baseada en sockets. A universalidade desa arquitectura e o feito de que sexa a base do paradigma IIoT permíttelles ao estudantado e a docentes implementar, ensinar e investigar, ao mesmo tempo, en redes e servizos de comunicacións.

Na figura 3 preséntase unha topoloxía xenérica de captura e procesamento de datos para a Industria 4.0 aproveitando as tecnoloxías IIoT. Existen topoloxías máis sinxelas en escenarios de industrias rurais, onde os datos sensorizados transmítense directamente aos servidores en planta (caso de granxas ou contornas agrícolas) sen pasar por pasarelas ou con pasarelas específicas utilizando tecnoloxías como ZigBee ou LoRa. Ese tipo de topoloxía aproveita as capacidades de comunicación directa dos sensores/actuadores IIoT cos servidores Edge ou Cloud ao encapsular os datos directamente en paquetes UDP/TCP/IP e envíaos a través das redes públicas como Internet.

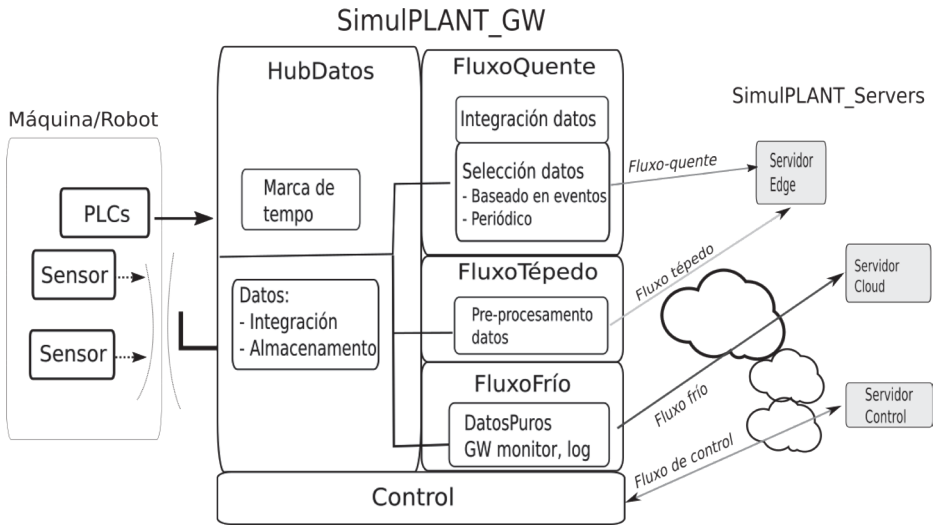


Figura3. Arquitectura da contorna SimulPLANT

Non obstante, o uso de pasarelas permite ofrecer funcionalidades moi útiles mesmo nas contornas de baixa densidade poboacional e, polo tanto de redes de comunicacións de menor capacidade. Unha desas funcionalidades parte da base de que o número de datos que se transmiten é cada vez maior, e en cambio os contornos son de baixa capacidade. O uso de pasarelas que multiplexen, compriman, seleccionen e aseguren os datos é unha funcionalidade fundamental. Outra funcionalidade está presentada na figura 3 como o módulo de control, que permite non só o envío de datos de monitorización e indicadores SPC, senón tamén recibir instrución por parte de usuario remoto para o control do propio proceso que está a ser monitorizado.

3.2. Parámetros

A pasarela SimulPLANT_GW recompila os datos de produción, procésalos e envíaos en tres fluxos de datos. O primeiro é un fluxo quente en tempo real; o segundo é un fluxo de datos frío, que envía datos puros de xeito comprimido ao longo dun período relativamente longo de tempo (T_2) cara aos sistemas servidores. Finalmente, este traballo ofrece tamén un fluxo tépedo, onde se envían datos acumulados cada período T_1 , superior ao tempo real e inferior ao período do fluxo frío ($0 < T_1 < T_2$).

Para calcular os indicadores SPC é necesario coñecer a media dos datos da variable que informa do grao de produción actual e a súa desviación típica. Como lembranza,

dada unha variable x e un conxunto X de p medidas X
 $= \{x_1, \dots, x_i, \dots, x_p\}$ desa variable, a media aritmética μ sería

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^p x_i}{p} \quad (7)$$

e a desviación típica σ sería

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^p (x_i - \mu)^2}{p}}. \quad (8)$$

- Para o fluxo quente, a algoritmia permite coñecer en tempo real tanto a variable medida como a súa media acumulada, non así a súa desviación típica pois esta depende da diferenza de cada mostra coa media de todas elas, salvo que todas as mostras se vaian gardando na memoria e se produza un proceso de cálculo reiterativo sobre todo o conxunto de mostras pasadas e a mostra presente. Así, no instante de captura da mostra i os parámetros dispoñibles serían a variable x_i e a media acumulada $\mu_i = \frac{x_i + (i - 1)\mu_{i-1}}{i}$ pero non o parámetro Ppk.

O preprocesado de datos para o envío do fluxo quente inclúe un proceso de selección de datos a enviar chamado Send-on-Delta (SoD) que realiza envíos cando a diferenza entre o dato para enviar e o último dato enviado é superior a un valor, chamado delta. Isto permite optimizar a medida o caudal de datos enviados por este fluxo, sen diminuír a súa calidade.

- Para o fluxo tépedo, nin a variable x nin a media μ son necesarias ao estar dispoñibles no fluxo quente. Con todo, este fluxo almacena no bloque chamado de preprocesamento as mostras da variable ao longo dun período T_1 , de forma que ao final do período é capaz de calcular a media e a desviación típica, e por tanto o parámetro Ppk. Así, ao final de cada iteración k tras un tempo T_1 dispoñeráse do número de mostras desa iteración p_{kr} , da súa media μ_k (7) e da súa desviación típica σ_k (8), de forma que pode calcularse o total de mostras P_k e a media ponderada M_k da forma:

$$P_1 = p_1 \quad (9)$$

$$M_1 = \mu_1 \quad (10)$$

$$P_k = p_k + P_{k-1} \quad k \geq 2 \quad (11)$$

$$M_k = \frac{p_k \mu_k + P_{k-1} M_{k-1}}{P_k}. \quad (12)$$

A desviación típica combinada D_k resultaría de aplicar a forma algorítmica iterativa para $k \geq 2$:

$$D_1 = \sigma_1$$

$$D_k = \sqrt{\frac{p_k \left[(\mu_k - M_k)^2 + \sigma_k^2 \right] + P_{k-1} \left[(M_{k-1} - M_k)^2 + D_{k-1}^2 \right]}{P_k}} \quad (13)$$

É importante resaltar que a desviación típica de datos agrupados D_k non é a media das desviacións típicas dos agrupamentos, senón a chamada desviación típica combinada [12, 13, 14].

Con esta algoritmia, só é necesario ir calculando o vector de resultados de cada subgrupo $\vec{r}_k = (p_k, \mu_k, \sigma_k)$ (7)(8), a ponderación e a media acumuladas P_k, M_k (11),(12) e ir gardando o vector de resultados de cada iteración para a seguinte $\vec{R}_{k-1} = (P_{k-1}, M_{k-1}, D_{k-1})$ (11),(12),(13), e coñecer en cada unha delas os parámetros Pp y Ppk , dados por

$$Pp_k = \frac{USL - LSL}{6D_k} \quad (14)$$

$$Ppk_k = \min \left(\frac{USL - M_k}{3D_k}, \frac{M_k - LSL}{3D_k} \right) \quad (15)$$

O fluxo tépedo envíalles aos servidores SimulPLANT_Servers ao finalizar de cada período T_1 o vector de resultados de cada subgrupo $\vec{r}_k, P_k, M_k, D_k, Pp_k$ e Ppk_k para a súa presentación e toma de decisións na organización. Nalgúns casos, dependendo de determinados parámetros de deseño, pódense calcular os indicadores SPC nos servidores, nese caso enviaríase simplemente o vector de resultados parciais \vec{r}_k .

- Para o fluxo frío, a pasarela SimulPLANT_GW almacena ao longo dun período T_2 a variable x de todas as mostras dese período, e ao finalizar o período envía de forma comprimida os datos aos SimulPLANT_Servers. Estes realizan os procesos para calcular os indicadores SPC e preséntanos á organización en forma de informes. O período T_2 non será, en xeral, inferior a 24 horas, de forma que o volume de datos acumulados pode ser enorme e, por tanto, non sería susceptible de ser procesado nas etapas de transición realizadas no SimulPLANT_GW.

Finalmente, a pasarela SimulPLANT_GW inclúe un sistema de control dos procesos que se executan nela. O SimulPLANT-GW adoita ser un dispositivo con certa complexidade a pesar de non requirir de grandes capacidades de cómputo, pois necesita xestionar multitude de opcións, parámetros e modalidades de configuración. En xeral, adoita dispoñer dun sistema operativo baseado en Linux, e o seu uso adoita estar asociado a liñas de comando ou linguaxes de programación. Para simplificar o seu uso, o control dos procesos que xeran os fluxos frío, quente e tépedo realízase de forma discreta e cunha clara identificación destes e das actividades que habitualmente poden realizar. Un exemplo sinxelo é o da simple activación ou desactivación da transmisión de datos, a activación ou desactivación dos procesos de acceso a liña de comandos ou a activación de cambios dalgúns parámetros nos ficheiros de configuración.

3.3. Caso de uso

Preséntase un caso de uso dunha dosificadora de cápsulas baseada en volume (figura 4). O produto final é unha cápsula cun peso determinado, polo que o recheo da cápsula ten unha densidade cunha función de dependencia da temperatura coñecida. Desesta forma, a dosificadora volumétrica pode ter como especificación o peso unha vez coñecida a temperatura do composto de recheo presente na moega. O sistema dispón de seis bocas de dosaxe que comparten moega, polo que a presión e a temperatura son a mesma en todas as bocas e só se controlaría en cada boca o tempo de apertura, e mediríase o caudal para unha regulación do peso dosificado. Os datos dispoñibles a través de sensores serían a temperatura do produto (e así coñecer a densidade), o caudal (cun caudalímetro en cada boca) e coñecer o valor do tempo de apertura da boca (este é un dato de control).

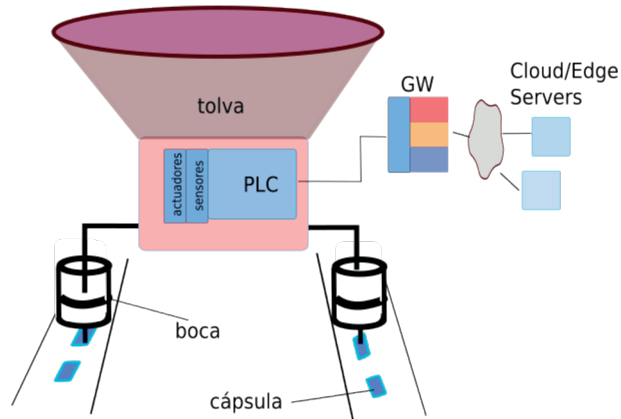


Figura 4. Caso de uso: dosificadora de cápsulas

Por especificacións do proceso produtivo, o peso ideal da cápsula rechea (SP) sería de 200mg, cuns valores límites de tolerancia $[LSL, USL] = [170mg, 230mg]$. Por tanto, neste caso selecciónase o peso como variable de produción e sobre ela calcúlanse os indicadores SPC.

Por cuestións operativas impleméntase o cálculo do indicador SPC de rendemento de proceso Ppk, que doutra banda é o mais indicado cando se dispón do universo completo de produtos como mostras para o seu cálculo. O período do fluxo frío é de 24 horas e o do fluxo tépedo de 1 hora, de forma que cada hora é posible dispoñer do índice Ppk e por tanto identificar tendencias de calidade da produción en tempo real. Para a realización áxil destes cálculos na pasarela SimulPLANT_GW (figura 5) utilízanse contornas de programación específicos de tratamento de rexistros como a linguaxe “awk” ou directamente programación en linguaxe “bash”.

Para iso é necesario acumular os datos o tempo de período de cada fluxo, salvo no fluxo quente onde os datos non se acumulan mais alá das necesidades específicas polo uso de técnicas de transmisión baseada en eventos ou Send-on-Delta (SoD).

Os fluxos de datos quente e tépedo utilizan o protocolo MQTT, moi indicado para tempo real e para datos de telemetría, e o fluxo frío utiliza sistemas de transmisión de ficheiros baseados en “scp” na súa implementación coa ferramenta “rsync”.

O servidor SimulPLANT_Server implementa o broker MQTT “mosquitto” e a ferramenta de postprocesado e visualización de datos “Node-RED”. A visualización e a inter-

mediación co usuariado realízase con ferramentas de contorna web como “javascript” ou “php” e con xeradores de gráficas como “gnuplot”.

Tras recibir os ficheiros de datos mediante o fluxo frío, nos servidores pódense procesar os datos para contar variables entre límites determinados para a realización de histogramas e superpoñelos ás curvas de Gauss ao dispoñer das medias, desviacións típicas e as especificacións da clientela (SP, LSL, USL).

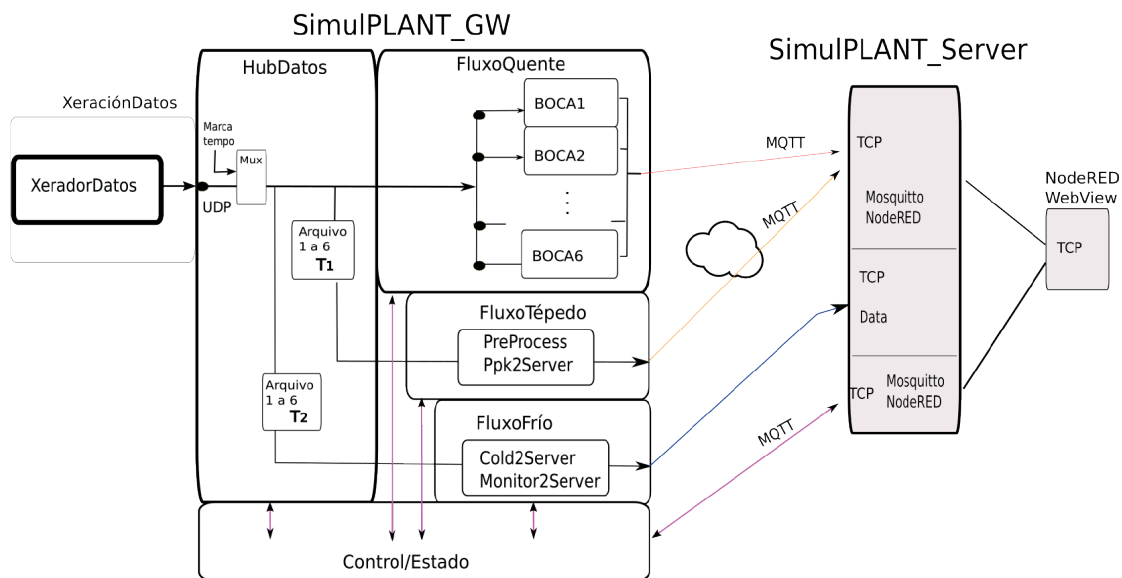


Figura 5. Caso de uso. SimulPLANT_GW

A figura 6 mostra os resultados parciais do peso medio (μ_k), peso medio acumulado (M_k), a desviación típica (σ_k) e a desviación típica combinada (D_k) cada hora (fluxo tépedo) ao longo dun día de operación da planta para os datos de todas as bocas de produción. Á súa vez, a figura 7 mostra os resultados parciais do indicador Ppk (Ppk_k) e o indicador Ppk (Ppk) ao longo do mesmo período.

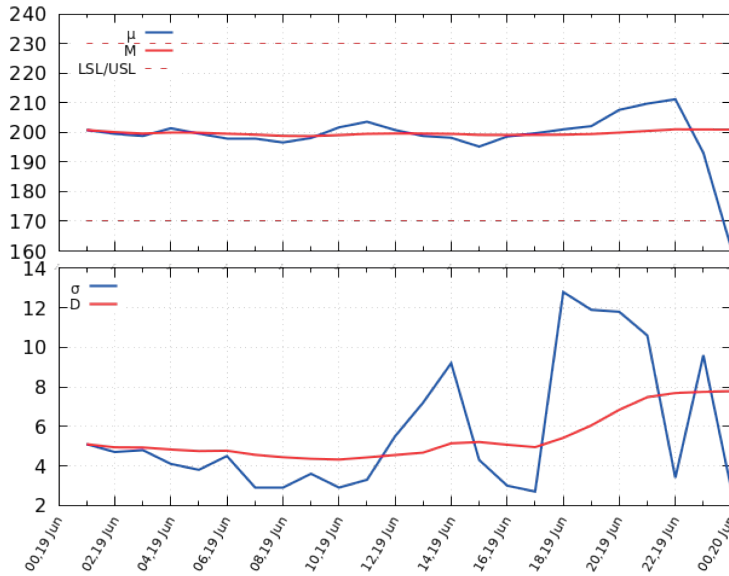


Figura 6. Fluxo tépedo: μ_{k_i} , M_{k_i} , σ_{k_i} y D_{k_i}

Na figura 8 preséntase un histograma como resultado do fluxo frío. Represéntase o número de produtos por rangos de pesos, e a distribución normal que corresponde coa media e a desviación típica diaria da variable de produción.

A táboa 1 mostra os resultados dos indicadores Ppk e Pp para o día de produción.

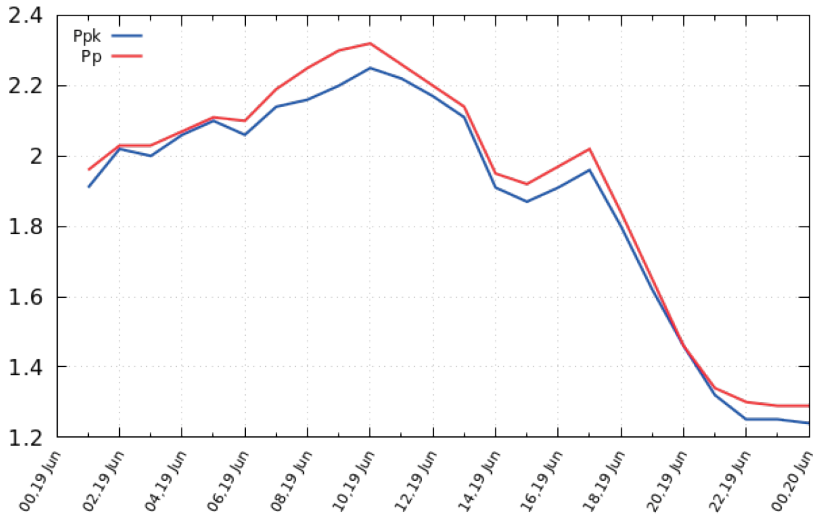


Figura 7: Fluxo tépedo Ppk_{k_i} y Pp_{k_i}

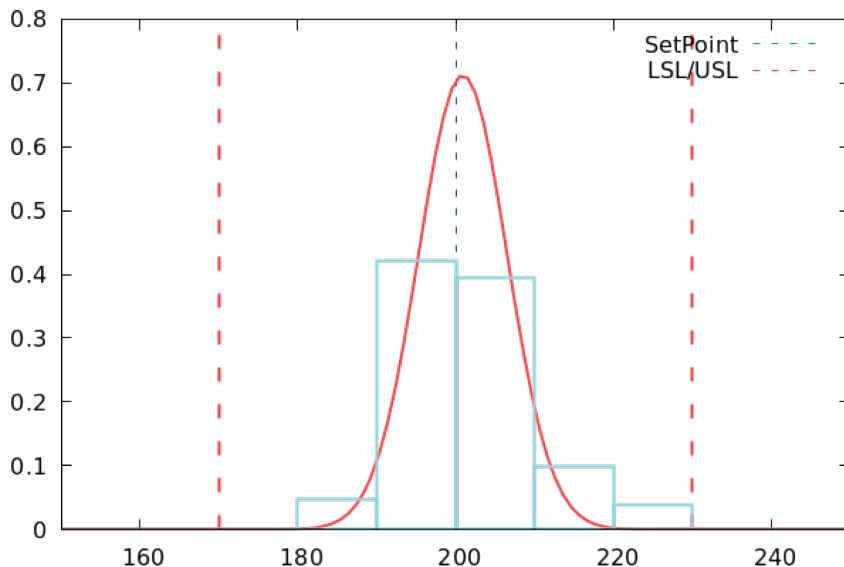


Figura 8: Fluxo frío: histograma

Táboa 1: Pp e Ppk para un periodo dun día.

Indicador SPC	Valor
Pp	1,29
Ppk	1,24

Finalmente una visualización parcial do fluxo quente preséntase na figura 9, onde os valores do eixe vertical están divididos por dez por razóns de presentación.

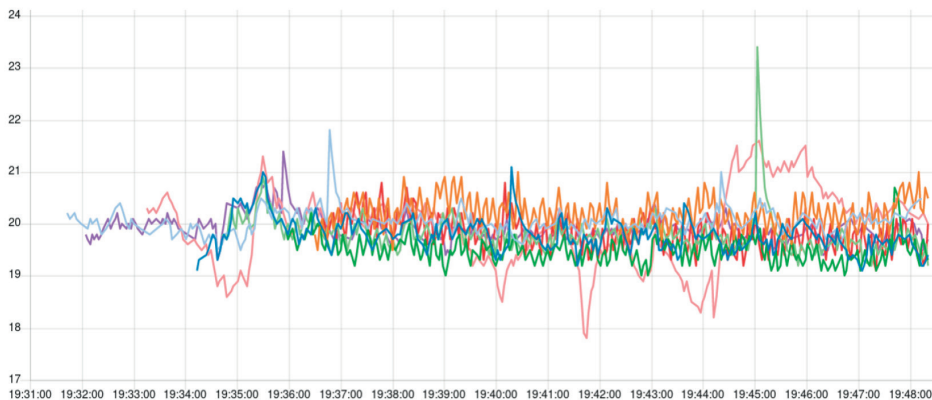


Figura 9. Fluxo quente. Peso en tempo real das diferentes bocas

4. Conclusións

O método tradicional de cálculo dos indicadores SPC como o Cpk, Cp, Ppk ou Pp está baseado en: i) a selección dunha ou varias variables de produción; ii) a selección dun período de mostraxe e un “Rational subgroup” sobre o que realizar as medidas das variables e dispoñer dun conxunto suficientemente amplo de mostraxas sobre o que calcular as variables estatísticas (media e desviación típica); e iii) calcular os indicadores SPC en períodos relativamente amplos.

En moitos casos, coa adopción de tecnoloxías IIoT é posible dispoñer dos datos das variables de produción sobre todos os produtos sen necesidade de realizar mostraxes periódicas sobre eles e, por tanto sen o uso dos “Rational Subgroups”. Neses casos, o uso dos indicadores de capacidade (Cp, Cpk) carece de sentido nas contornas de Industria 4.0 cando a poboación estatística sobre a que se calcula a desviación estándar é toda a produción, polo que a desviación estándar que se coñece é a real e non o resultado de estimacións. Por iso, para unha poboación estatística universal, os indicadores SPC utilizados son os *indicadores de rendemento* Pp e Ppk. Con todo compre definir uns períodos de medida ao ser imprescindible coñecer a desviación típica dun conxunto de produtos para coñecer os indicadores SPC, e por tanto, é preciso deseñar o tamaño (ou a frecuencia) dese conxunto de produtos.

Este traballo expón ese deseño en tres fluxos: i) un fluxo quente onde se traballa en tempo real e, por tanto, presentando só as variables e as súas medias; ii) un fluxo tépedo onde se define un período suficientemente grande como para dispoñer dunha poboación de produtos onde as súas variables estatísticas sexan representativas, e por tanto poidan calcularse os indicadores SPC; e iii) un fluxo frío que permita facer o cálculo sobre todos os produtos nun período definido do proceso produtivo, por exemplo 24 horas.

O traballo presenta resultados para unha contorna de produción simulada e unha lóxica de pasarela industrial chamada SimulPLANT.

5. Agradecementos

Este traballo foi realizado co soporte do proxecto INOU2022 (Integración das tecnoloxías de operación OT na transformación dixital).

Referencias

- [1] C. E. Belman-Lopez, J. A. Jiménez-García, and S. Hernández-González, "Análisis exhaustivo de los principios de diseño en el contexto de industria 4.0," *Revista Iberoamericana de Automática e Informática industrial*, vol. 17, no. 4, p. 432{447, sep. 2020.
- [2] M. Ben-Daya, E. Hassini, and Z. Bahroun, "Internet of things and supply chain management: a literature review," *International Journal of Production Research*, vol. 57, no. 15-16, pp. 4719-4742, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1080/00207543.2017.1402140>
- [3] I. C. Ehie and M. A. Chilton, "Understanding the inuence of it/ot convergence on the adoption of internet of things (iot) in manufacturing organizations: An empirical investigation," *Computers in Industry*, vol. 115, p. 103166, 2020.
- [4] M. Schaeffers, "Índices de capacidad cp, cpk, pp y ppk," <https://datalyzer.b-cdn.net/wp-content/uploads/2022/05/Indices-de-capacidad-Cp-Cpk-Pp-y-Ppk.pdf>.
- [5] R. K. Singh, R. Berkvens, and M. Weyn, "Agrifusion: An architecture for iot and emerging technologies based on a precision agriculture survey," *IEEE Access*, vol. 9, pp. 136 253-136 283, 2021.
- [6] J. A. Zinck, J. L. Berroter an, A. Farshad, A. Moameni, S. Wokabi, and E. V. Ranst, "Approaches to assessing sustainable agriculture," *Journal of Sustainable Agriculture*, vol. 23, no. 4, pp. 87-109, 2004. [Online]. Available: https://doi.org/10.1300/J064v23n04_08
- [7] F. Morlin Carneiro, C. E. Angeli Furlani, C. Zerbato, P. Candida de Menezes, L. A. da Silva Gírio, and M. Freire de Oliveira, "Comparison between vegetation indices for detecting spatial and temporal variabilities in soybean crop using canopy sensors," *Precision Agriculture*, vol. 21, pp. 979-1007, 2020.
- [8] J. Cruz, "Implementación efectiva de un control avanzado de proceso (an effective implementation of an advanced process control)," 2006.
- [9] L. S. Nelson, "Control charts: rational subgroups and e ective applications," *Journal of Quality Technology*, vol. 20, no. 1, pp. 73-75, 1988.
- [10] D. J. Wheeler, *Advanced topics in statistical process control*. SPC press Knoxville, TN, 1995, vol. 470.
- [11] A. Czarski, "Assessment of statistical stability of steel strip hot-rolling process," *Metallurgy and foundry engineering*, vol. 34, no. 1, pp. 33-33, 2008.
- [12] K. Thangavel and D. A. Kumar, "A combined standard deviation based data clustering algorithm," *Journal of Modern Applied Statistical Methods*, vol. 5, p. 21, 2006.
- [13] H. L. HARTER, "Expected values of normal order statistics," *Biometrika*, vol. 48, no. 1-2, pp. 151-165, 06 1961. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1093/biomet/48.1-2.151>
- [14] W. W. L. J. e. a. Wan, X., "Estimating the sample mean and standard deviation from the sample size, median, range and/or interquartile range." *BMC Med Res Methodol*, vol. 14, no. 135, 2014.

Avaliación da viabilidade da utilización de UAV para determinar o posicionamento de ximnastas en competicións e en educación deportiva

Guillermo Rey-Gonzalez,¹ María Pino Díaz Pereira²

¹Aerospace Area, Department of Mechanical Engineering, Heat Engines and Machines, and Fluids, Aerospace Engineering School

Universidade de Vigo, 32004 Ourense, España

²Physical and Sports Education Area, Department of Special Didactics, Universidade de Vigo, 32004 Ourense, España

1. INTRODUCCIÓN

A determinación do uso dos espazos é de interese para avaliar moitas actividades artísticas e deportivas.

A ximnasia rítmica de conxuntos é un deporte altamente competitivo, que se desenvolve nun tapiz de 13 x 13 metros, e no que interveñen normalmente cinco ximnastas. A puntuación final do exercicio obtense como a suma da parte de execución (uso do espazo, movementos corporais, expresión corporal...) e da parte de dificultade (manexo do aparello, riscos, dificultade corporal...). Cada unha delas avalíase ata un máximo de 10 puntos, dos que se detraen as penalizacións (suma de puntos para retirar por faltas técnicas –caídas de aparello, desprazamentos fóra do tapiz, colisións, falta de sincronismo– e por faltas artísticas –interrupcións nas conexións, falta de variedade nas formacións, desconexión coa música–).

Un dos criterios de puntuación, que ten un importante impacto na cualificación, e que practicamente non ten estudos no estado da arte da literatura afín actualmente, é precisamente a utilización do espazo por parte das ximnastas. A distribución que teñen no tapiz en cada momento, o emprego da área dispoñible, a interrelación dos seus movementos e o mantemento das distancias entre ximnastas é clave para a puntuación no capítulo de execución.

É así como outros elementos de puntuación poden cuantificarse de forma sinxela. A observación do uso do espazo non é tarefa sinxela para as xuízas da competición que, a pé de pista, deben observar as evolucións de ata cinco ximnastas simultaneamente, analizando en vivo todos os elementos postos en xogo nas súas rápidas evolucións polo tapiz. Aínda que noutros deportes como o fútbol hai toda unha historia con respecto ao estudo dos movementos dos xogadores, mesmo por medios automatizados, na ximnasia rítmica estas metodoloxías non existen e non se aplican tecnoloxías doutros ámbitos ás necesidades concretas desta disciplina deportiva.

A localización en tempo real de cinco ximnastas en tempo real, a gravación das súas evolucións no tapiz de competición, identificando cada unha das competidoras de maneira individual, pero garantindo unha captura de datos que posibilite a posterior análise, é un reto que está tratado na literatura actual (ou, polo menos, de maneira completa). A especial indumentaria das competidoras (descalzas, con axustadas camisolas, sen xoias ou *piercings*) dificulta a introdución de elementos de localización que as permita localizar e identificar. Por outra banda, o tapiz ten unha zona de seguridade ao redor del, que ten que quedar libre, sen ningún elemento; finalmente, toda a zona circundante ao tapiz debe quedar igualmente libre sen elementos que poidan interactuar coas xuízas e cos aparellos nas súas potenciais saídas de tapiz. En definitiva, unhas moi restritivas condicións nas que desenvolver un posicionamento en tempo real, que ademais sucede en escenarios de interior, onde outras tecnoloxías como GPS non están dispoñibles.

Nesas condicións, o emprego dun vehículo aéreo non tripulado (UAV) con elementos embarcados para o posicionamento en tempo real pode representar unha alternativa económica, sinxela de despregar e factible neste ámbito. Debe terse en conta que múltiples competicións a diferente nivel (local, provincial, galego, nacional, internacional) suceden ao longo do calendario, en moitos pavillóns que non son específicos para a rítmica (canchas de baloncesto, polideportivos municipais, campos de fútbol sala). Non é viable pensar que nesas instalacións, a miúdo «prestadas» para as competicións, poidan ter unha infraestrutura dedicada á localización das ximnastas para unha competición puntual, e a citada infraestrutura debería poder ser portada de maneira cómoda en calquera vehículo normal de competición a competición, e mesmo poder ser empregado nos adestramentos polos equipos.

Un UAV cumpre todas esas características de fácil portabilidade, que pode permanecer en voo a punto estático a unha altura suficiente e sen necesidade de permanecer na vertical do tapiz para non ter a posibilidade de interacción cos altos lanzamentos que normalmente suceden nestas competicións.

A ximnasia rítmica é un dos deportes considerados como artísticos, cuxo obxectivo xeral se orienta para conseguir a perfección na execución técnica, expresiva e estética no desenvolvemento de diversas coreografías. Deste xeito, os exercicios, tanto na modalidade de conxuntos coma na individual, deben avaliarse desde criterios cuantitativos e cualitativos, os cales se especifican nas regras recollidas no chamado Código de puntuación (FIG, 2022).

Dentro dos diferentes parámetros que se han de ter en conta no desenvolvemento deste deporte (habilidades técnicas, nivel de execución e composición artística), os que menos se investigaron son os que teñen que ver co compoñente artístico e expresivo; quizais porque dependen de variables estéticas e artísticas dificilmente obxectivables. Así, aspectos como a variedade, a creatividade e a expresión, a pesar de ser identificados como significativos no deporte, converten a avaliación das rutinas ximnásticas nunha tarefa realmente complexa.

Doutra banda, a composición dos exercicios ximnásticos vólvese máis esixente coa propia evolución do deporte, tanto a nivel técnico coma a nivel artístico. Isto trae como consecuencia unha necesaria determinación dos compoñentes do exercicio que máis inflúen na nota final. Deste xeito, poderanse desenvolver a nivel competitivo e de adestramento, e tamén será necesario dotar as xuízas de habilidades estratexias necesarias para a súa avaliación.

Da calidade e consistencia do xuízo deportivo dependen o rendemento das deportistas en competición, o desenvolvemento do deporte, a seguridade da integridade física e moral das ximnastas, e o reforzo dos valores éticos do deporte. É por isto que se fai necesario o deseño e o uso de estratexias que contribúan á obxectivación do proceso e que lles proporcionen axuda ás xuízas á hora de avaliar estes parámetros. Un dos parámetros máis relevantes, e que non ten estudos nesta disciplina deportiva, é o emprego do espazo por parte das competidoras: a obtención dunha traza dos seus movementos, identificando cada ximnasta, ao longo do tapiz e da duración da súa actuación.

A localización en interiores de obxectos está estudada con profundidade na literatura, por medio de diferentes tecnoloxías. Brena *et al* (2017) fixeron mesmo unha revisión xeral da evolución de localización en interiores; Kivimäki (2014) é específico nos métodos pasivos, moi adecuados para dispoñer de localización con elementos de etiquetaxe pouco voluminosos. Oliveira (2016) emprega redes ZigBee para o seguimento; así como Pavan (2018) utiliza Z-wave; Shukla (2016), NFC; e Ruan (2020), RFID, con éxito. Pero, na mellor das nosas investigacións, non existen aplicacións en ámbito da ximnasia rítmica, onde a normativa é moi restrictiva para os elementos que poden portar as ximnastas, de sistemas para a localización en tempo real. A adecuada selección da tecnoloxía de localización (RFID, RSSI, NFC...), os algoritmos de determinación (ToA, ToA...) e a electrónica empregada son de vital importancia para poder alcanzar, nun futuro, un sistema completo que obteña esa información. Os requisitos especiais para que esta solución poida ser embarcable nun UAV, o deseño deste e os requisitos de voo específicos tamén se analizarán neste proxecto para que a solución poida ser factible e probada en posteriores fases.

Este proxecto buscaba especificar as condicións para que se poida facer o rexistro da evolución das localizacións no tapiz das ximnastas en tempo real para a súa posterior análise e cuantificación do impacto no rendemento deportivo, no contexto da ximnasia rítmica. O citado proxecto involucrou investigadores con recoñecido coñecemento do campo deportivo, en xeral, e da rítmica, en particular, así como persoas que teñen desenvolto localización en tempo real en interiores con UAV noutros ámbitos. A fusión desas experiencias previas e coñecementos específicos desas disciplinas posibilitou a determinación dos requisitos, elaboración do estudo e especificación dos mecanismos, tecnoloxías, prácticas e técnicas para implementar para que esta cuantificación do impacto da utilización do espazo sexa posible.

O proxecto tivo un marcado carácter multidisciplinar, xa que fundiu nunha mesma actividade a análise do rendemento dunha práctica deportiva (a ximnasia rítmica), a determinación da localización en tempo real de cada unha das ximnastas e a súa evolución nunha competición, e o emprego de (UAV) para embarcar o sistema de seguimento (proporcionando, en evolucións posteriores do proxecto, un apoio con captura de imaxes). Deste xeito, a presenza de diferentes investigadores procedentes de diferentes áreas de coñecemento, con perfís dispares, afeitos a traballar de maneiras nada

similares, requiriu un esforzo extra de coordinación para focalizar os esforzos adecuadamente, pensando nos obxectivos finais que se queren conseguir.

As actividades de coordinación enfocáronse á definición conxunta das tarefas concretas para conseguir os obxectivos propostos. Nese sentido, foi preciso obter unha definición moi precisa do equipo de didáctica deportiva sobre os elementos para monitorizar, as restricións que se producen nesa disciplina deportiva, e as casuísticas que se podían dar. Toda esa valiosa información de entrada foi aproveitada polo equipo de aeroespacial para especificar os elementos de deseño electrónico de localización en interiores de alta precisión, os requisitos de voo para o UAV, a electrónica para embarcar, e as necesidades de control de voo para cumprir a misión de maneira satisfactoria. A experiencia demostrou que, máis ca traballos alleos, desenvoltos por equipos inconnos, e con sensibilidades distintas, un proxecto transversal ten éxito cando existe unha figura de cohesión entre os diferentes membros, que catalice os procesos de toma de decisións e axilice os procesos.

Nese sentido, e aproveitando a «veciñanza» dos grupos participantes, planificouse a realización de reunións de coordinación, de toma conxunta de requisitos, de aprobación de especificacións de funcionamento e validación de resultados. Os membros do equipo de investigación teñen suficiente experiencia en xestión de proxectos como para identificar o camiño crítico de execución do proxecto e levalo a bo fin.

2. RETO DE INVESTIGACIÓN

Para conseguir o proxecto foi necesario tratar os seguintes retos de investigación presentes para finalizar este.

No ámbito da investigación deportiva, a necesidade de obxectivar a utilización do espazo adquire unha importancia crucial para comprender e mellorar o rendemento dos atletas. Neste contexto, o presente proxecto céntrase na ximnasia rítmica, unha disciplina que require unha execución precisa e elegante nun espazo definido, onde a interacción dinámica entre as ximnastas e a súa contorna desafia a capacidade de análise convencional. Para tratar este desafío, implementouse unha solución innovadora que combina a tecnoloxía de vehículos aéreos non tripulados (UAV) cun sistema de localización ultralarga (UWB), co obxectivo de proporcionar unha visión detallada e cuantitativa da utilización do espazo durante as competicións de ximnasia rítmica.

A ximnasia rítmica é unha disciplina que fusiona a graza artística coa precisión técnica, desafiando as ximnastas para executar rutinas complexas nun espazo limitado. A avaliación tradicional das competicións baséase na percepción subxectiva de xuíces e adestradores, o que pode levar a interpretacións nesgadas e carecer de obxectividade. Este proxecto trata esta limitación mediante a integración de tecnoloxías avanzadas para analizar de maneira obxectiva e cuantitativa a utilización do espazo durante as rutinas de ximnasia rítmica.

A necesidade de obxectivar a utilización do espazo na ximnasia rítmica xorde da importancia crítica que ten a distribución espacial no rendemento das ximnastas. Os movementos precisos, a relación co aparello e a interacción con outras ximnastas son elementos fundamentais que contribúen ao éxito nesta disciplina. Con todo, a falta de ferramentas obxectivas para analizar estes aspectos limitou a comprensión profunda de como os atletas se desprazan e utilizan o espazo durante as súas rutinas.

A introdución dun sistema de localización mediante tecnoloxía UWB proporciona unha solución precisa e en tempo real para rastrexar a posición das ximnastas no tapiz de competición. Este enfoque innovador supera as limitacións dos métodos tradicionais e permite capturar datos detallados sobre a localización e os movementos de cada ximnasta. A utilización de UAV complementa esta metodoloxía ao proporcionar unha perspectiva aérea única, permitindo unha visualización tridimensional do espazo de competición.

Outro factor crítico que introduce complexidade na obxectivación do espazo é a interacción dinámica entre as ximnastas durante as rutinas. O tapiz, con dimensións estandarizadas de 13 x 13 metros, convértese nun espazo compartido onde as ximnastas deben coordinar os seus movementos para evitar colisións. A rápida sucesión destes eventos, combinada cos cambios de altura e a variabilidade nas traxectorias, expón un desafío significativo para o sistema de localización. O proxecto debe tratar a identificación precisa de cada ximnasta, mesmo en situacións de alta densidade e de superposición de traxectorias, para obter datos fidedignos sobre a utilización individual e colectiva do espazo.

Outra dificultade inherente radica na variabilidade intrínseca das rutinas de ximnasia rítmica. Cada competidora presenta secuencias de movementos únicas, o que implica que o sistema de localización debe adaptarse á diversidade de estilos e execucións. A necesidade dunha solución robusta capaz de seguir e analizar unha ampla

gama de movementos introduce un nivel adicional de desafío técnico. A complexidade das rutinas, que poden incluír elementos de danza, manipulación de aparellos e acrobacias, esixe unha tecnoloxía de localización e de seguimento que poida discernir con precisión entre os distintos aspectos da actuación.

Finalmente, a contorna de competición en vivo introduce a presión adicional do tempo. Durante unha competición, as ximnastas executan as súas rutinas en secuencias cronometradas, o que significa que o sistema de localización debe operar en tempo real cunha latencia mínima. A necesidade de capturar datos precisos e actualizados en milisegundos engade un compoñente crítico á complexidade do proxecto. A capacidade da tecnoloxía para funcionar sen problemas nunha contorna de alta presión temporal convértese nun aspecto esencial para garantir a utilidade práctica dos resultados obtidos en competicións reais.

A ximnasia rítmica foi historicamente avaliada en gran medida a través do criterio subxectivo de adestradoras e xuízas, cuxa experiencia e coñecementos desempeñan un papel crucial na puntuación das competicións. Con todo, esta avaliación baseada en criterios subxectivos deu lugar a unha carencia evidente de información científica e obxectiva sobre a utilización do espazo no tapiz de competición. A ausencia dun mecanismo que proporcione datos numéricos e comparables limitou a comprensión profunda dos movementos e patróns de desprazamento das ximnastas.

A subxectividade inherente ao xuízo humano, aínda que valiosa en moitos aspectos, pode levar a interpretacións nesgadas e a unha falta de consistencia nas avaliacións. A necesidade urxente dunha metodoloxía máis rigorosa e cuantitativa faise evidente ao considerar a complexidade das rutinas de ximnasia rítmica, onde a precisión e a obxectividade son fundamentais para unha análise exhaustiva. A falta dun mecanismo científico para avaliar e comparar o rendemento foi unha brecha significativa na comprensión desta disciplina e na procura de melloras e avances concretos.

A introdución dun sistema que proporcione información científica e obxectiva sobre a utilización do espazo na ximnasia rítmica responde directamente á necesidade de cuantificar e comparar o desempeño das ximnastas. A capacidade de medir con precisión a posición, os movementos e as interaccións espaciais de cada atleta durante unha rutina ofrece unha perspectiva sen precedentes. A información numérica resultante permite non só unha avaliación máis rigorosa do rendemento individual, senón tamén a posibilidade de realizar comparacións detalladas entre diferentes ximnastas, competicións e evolucións temporais.

Este enfoque científico non só achega un nivel de obxectividade necesario, senón que tamén establece un estándar cuantificable para a mellora continua. A posibilidade de contrastar os datos ao longo do tempo e entre distintos eventos proporciona unha base sólida para identificar patróns, tendencias e áreas de desenvolvemento específicas. A carencia previa deste mecanismo deixou un baleiro na análise da ximnasia rítmica, o cal este proxecto trata coa implementación de tecnoloxías avanzadas para obter información científica e obxectiva sobre a utilización do espazo no tapiz de competición.

3. MÉTODOS E MATERIAIS

3.1. *Introdución*

A xénese deste proxecto fundaméntase na concepción innovadora de incorporar vehículos aéreos non tripulados (UAV) como unha ferramenta esencial para a obxectivación do espazo na ximnasia rítmica. A elección dun UAV representa un enfoque vangardista, permitindo unha flexibilidade e mobilidade sen precedentes na recolección de datos espaciais. A capacidade de transportar e despregar facilmente o UAV proporciona unha solución práctica e eficiente, eliminando as limitacións loxísticas comunmente asociadas con sistemas de vixilancia máis convencionais. Esta estratexia rompe coas barreiras tradicionais e propón un método áxil e adaptable para capturar a complexidade das rutinas ximnásticas desde perspectivas aéreas.

A mobilidade inherente aos UAV facilita unha rápida implementación do sistema en contornas de competición en vivo. Dado que o UAV pode ser transportado facilmente e despregado con eficiencia, minimízase o tempo de preparación, permitindo unha integración fluída no desenvolvemento de eventos en tempo real. A capacidade de resposta inmediata do UAV tradúcese na obtención de datos espaciais precisos e oportunos, eliminando demoras significativas e mellorando a viabilidade do uso de tecnoloxía avanzada en contextos dinámicos e esixentes.

Un aspecto fundamental da estratexia con UAV é a súa capacidade de permanecer nun punto fixo nas proximidades do tapiz de competición. Isto garante unha observación constante e detallada das ximnastas, capturando cada movemento con precisión sen importar a localización específica do UAV. A flexibilidade na observación, permitida pola mobilidade e a capacidade de manter unha posición estable, ofrece unha visión holística e completa da utilización do espazo. Esta característica esencial mellora

significativamente a calidade dos datos recollidos, proporcionando unha base robusta para a análise detallada das rutinas ximnásticas.

A elección de utilizar un UAV tamén trata a necesidade de minimizar interferencias coa contorna de competición. Ao permanecer nas proximidades do tapiz, o UAV intégrase de maneira non intrusiva no espazo de actuación das ximnastas. Isto garante que a presenza do sistema non altere a dinámica natural da competición e permite unha avaliación auténtica e sen distorsións do uso do espazo. A capacidade de manter unha posición próxima sen interferir coa competición é crucial para preservar a integridade dos datos recollidos e garantir que os resultados sexan representativos das condicións reais de execución.

Este enfoque con UAV non só resolve desafíos específicos da ximnasia rítmica, senón que tamén establece un precedente para a aplicación de tecnoloxías similares noutros contextos deportivos. A versatilidade do UAV como ferramenta de observación móbil suxire a súa potencial utilidade en disciplinas que requiren unha monitorización detallada do espazo e movementos dos atletas. A combinación de transporte fácil, despregadura rápida e observación desde un punto fixo ofrece un modelo escalable e adaptable para futuras investigacións no ámbito deportivo, estendendo os límites da obxectivación do espazo en diversas disciplinas.

A implementación dun UAV para a obxectivación do espazo na ximnasia rítmica vese complementada por un dispositivo de localización discreto e non intrusivo. Este dispositivo, situado no moño das ximnastas, foi deseñado para ser lixeiro, pequeno e practicamente imperceptible durante a execución das rutinas. O seu tamaño e peso reducidos garanten que non interfira cos movementos das ximnastas, permitindo unha experiencia de competición fluída e natural. A premisa fundamental é que as ximnastas nin sequera son conscientes da presenza do dispositivo, o que contribúe a manter a autenticidade dos seus movementos.

O dispositivo no moño das ximnastas convértese na clave para obter unha localización precisa en tempo real. Este elemento tecnolóxico utiliza tecnoloxía de ultralarga (UWB) para proporcionar datos de posición altamente precisos e actualizados continuamente. A localización das ximnastas rastréxase no tapiz de competición, permitindo unha monitorización en tempo real dos seus movementos. A capacidade do sistema para seguir a posición das ximnastas sen interferir nas súas accións é esencial para garantir a autenticidade e a validez dos datos recompilados.

A integración do dispositivo no moño non só permite a obtención da posición actual das ximnastas, senón que tamén posibilita a construción dun histórico detallado dos seus movementos ao longo de toda a rutina. Cada cambio de posición, xiro, salto e desprazamento queda rexistrado, proporcionando unha análise completa e secuencial das accións das ximnastas. Este histórico convértese nunha ferramenta invaluable para comprender a evolución da rutina, identificar patróns de movemento e avaliar a utilización do espazo en diferentes momentos do exercicio.

Coa información recompilada, o sistema permite realizar unha análise detallada das xeometrías que as ximnastas describiron durante a súa actuación. A amplitude dos seus movementos pódese medir con precisión, proporcionando datos cuantitativos sobre a extensión e a cobertura do espazo durante cada elemento da rutina. Esta capacidade de análise xeométrica non só ofrece información sobre a técnica e o rendemento das ximnastas, senón que tamén facilita a identificación de áreas de mellora e a optimización no uso do espazo.

A combinación do UAV e o dispositivo de localización no moño das ximnastas representa unha contribución significativa á investigación deportiva ao proporcionar unha metodoloxía precisa, non intrusiva e obxectiva para analizar a utilización do espazo na ximnasia rítmica. Este enfoque innovador abre novas posibilidades para comprender mellor o rendemento dos atletas e podería ter aplicacións estendidas na mellora de estratexias de adestramento e avaliación de competicións en diversas disciplinas deportivas.

3.2. Solucións de posicionamento

O posicionamento en interiores foi intensamente estudado na literatura. No presente traballo utilízase un conxunto de nodos estáticos de referencia ben localizados para determinar a posición do artefacto voador de forma estimativa (as técnicas utilizadas baséanse na estimación). Desde o punto de vista algorítmico, na literatura atópanse tres algoritmos, entre eles:

- Triangulación

Usando a xeometría que hai detrás dos triángulos, atopámonos con dúas posibilidades: lateración e angulación. A lateración baséase no rango e obtén a localización medindo a distancia dos nodos estáticos (previamente posicionados). As técnicas utilizadas inclúen ToA, TDoA, fase de chegada e RSSI, utilizadas para calcular a posición

utilizando a atenuación da intensidade do sinal. A angulación céntrase nos ángulos de varios nodos de referencia, tendo a técnica AoA para estimar a posición.

- Análise de escena

A idea detrás deste enfoque é recompilar datos dunha escena nunha primeira etapa, e logo estimar o posicionamento tratando de atopar os valores reais nos valores rexistrados (impresións dixitais). Catro alternativas amplamente utilizadas aquí son SVM, SMP, kNN e redes neuronais. SVM, ou máquina de vectores de soporte, é unha ferramenta para resolver problemas de clasificación binaria (análise estatística) mediante o uso de hiperplanos que definen un límite de decisión de aprendizaxe automática que separa diferentes tipos de puntos de datos. A filosofía xeral de SVM é crear un mapeamento entre o punto de información orixinal no espazo de entrada a outro espazo (cun número crecente de dimensións ata o infinito), de modo que o problema de clasificación inicialmente complexo se converta nun máis simple. SMP (o polígono de vértice M máis pequeno) baséase nos datos RSSI para xerar tantos polígonos de vértice como transmisores, elixindo un candidato de cada nodo. A idea detrás, neste caso, é atopar localizacións candidatas M desde cada punto de acceso.

Créase un indicador para cada polígono, calculado como o seu perímetro: calculando as coordenadas medias dos vértices do polígono, co indicador máis curto, realízase a estimación da posición. En kNN (ou k veciño máis próximo), o proceso divídese en dous pasos: fases fóra de liña e en liña. A fase fóra de liña é previa ao posicionamento e implica a xeración dun mapa de raio nunha base de datos. Polo menos dous (cantos máis, mellor) AP xeran ese mapa utilizando o RSS (intensidade do sinal recibido), utilizando puntos de referencia (RP) para facer referencia aos valores RSS durante o tempo suficiente para obter unha imaxe completa do espazo. Durante esta parte, entón, xéranse matrices especiais chamadas vectores de impresións dixitais (k_i , i que van de 1 a n). Na fase en liña, os valores reais de intensidade do sinal recibidos polo obxectivo móbil compáranse cos rexistros gardados durante a fase fóra de liña (se i que oscila entre 1 e n). Para cada posición no mapa, a estimación calcularase como:

$$C_i = \sqrt{\sum_{i=1}^n (s_i - k_i)^2} \quad (1)$$

Redes neuronais: neste caso, tamén se pode atopar unha etapa fóra de liña e outra en liña. En primeiro lugar, os valores RSS e as referencias de localización estática utilízanse para unha fase de adestramento; despois dese adestramento da rede neuronal, obtense un conxunto de valores discretos (pesos). Un tipo moi común de rede neuronal utilizada nos sistemas de posicionamento é unha rede de perceptrón multicapa (MLP), cunha capa oculta. O MLP é un tipo de RNA moi útil para resolver problemas de aproximación de funcións. A característica principal de MLP e a razón pola que se usa moito é a capacidade de xeneralización. En resumo, o MLP interpola valores coñecidos (fase fóra de liña) e extrapola valores para entradas nunca antes obtidas. No caso de posicionamento, a información previa é o conxunto de información RSS (que xera o mapa de raio). A rede neuronal está formada por capas de entrada, ocultas e de saída, onde cada capa está composta por pequenas unidades (neuronas), onde un valor matemático de saída dunha capa anterior se multiplica polo peso específico da neurona a unha función de transferencia. A función de transferencia é, de feito, unha conxunción de pesos internos (calculados na fase fóra de liña) que, aplicada á entrada na capa de entrada, xera a saída adecuada na capa de saída. Para que se calculen eses pesos, introdúcese na rede un conxunto de entradas (cuxos valores de saída son ben coñecidos) para que os valores se axusten automaticamente como parte do adestramento. Despois dunha serie de iteracións, o algoritmo minimiza a función de erro (diferenzas entre os valores calculados e as saídas reais coñecidas).

- Proximidade

A proximidade baséase no principio de que o obxecto en movemento compara a intensidade do sinal de todas as antenas «visibles» (estática, posición coñecida) e considera que está na área de influencia da que ten o nivel máis forte.

Desde o punto de vista do equipo, hai dúas estratexias principais para seguir: as que se basean nun soporte físico (hardware) adicional destinado á localización e as que non o necesitan máis. No primeiro grupo atópanse os métodos GPS, infravermellos, ultrasónicos e celulares, entre outros. O segundo tamén se pode dividir en métodos libres de rango (que obteñen o posicionamento en función das propiedades dos dispositivos, como o consumo de enerxía, a conectividade de rede ou a relación xeométrica) e os baseados no rango (que atopan a localización en función da avaliación da distancia e realizan o cálculo do posicionamento mediante modelos xeométricos como triangulación, trilateración, multilateración etc.), que proporcionan unha mellor precisión.

Os métodos baseados no rango inclúen RSSI, ToA-ToF, TDoA e AoA. O indicador de intensidade de sinal recibido RSSI utilízase para determinar a distancia entre o elemento e un conxunto doutros nodos, cuxa localización é ben coñecida. Aplícase aos métodos de sinal de radio e baséase na calidade da ligazón.

- RSSI

En RSSI, a atenuación da intensidade do sinal recibido utilízase para estimar esa distancia, que pode non ser precisa debido á interferencia do obxecto e os efectos de propagación (dispersión, difracción, reflexión). Baixo o algoritmo do modelo de propagación, a intensidade do sinal e a distancia de transmisión pódense modelar no espazo libre mediante a ecuación de Friss, que xeralmente se simplifica como:

$$PL = \frac{P_t}{P_r} = \left(\frac{2\pi}{c}\right)^2 f^2 d^n, \quad (3)$$

onde PL é a perda de traxecto (diminución da potencia a través da propagación de ondas), como cociente entre as potencias transmitida e recibida (P_t e P_r), c a velocidade da luz, f a frecuencia do sinal, d é a distancia e mu é 2 para o espazo libre. O algoritmo de impresión dixitais baséase nun conxunto de valores RSSI que son específicos de certas posicións coñecidas. Mediante a toma de impresión dixitais, pódese estimar a localización do obxecto desexado utilizando o RSSI contra os elementos estáticos. Isto vese afectado pola interferencia multitraxecto e doutro tipo, tendo varias extensións na literatura para mellorar os resultados.

- ToA

ToA-ToF (hora de chegada ou hora de voo) utiliza o tempo que tarda o sinal en chegar do emisor ao receptor. Necesita unha sincronización de reloxo moi precisa entre todos os elementos da rede sen fíos (balizas estáticas e dispositivo voador) e utilízase en GPS, por exemplo. A distancia entre as balizas emisoras estáticas e o dispositivo móbil pódese obter como o produto da velocidade do sinal e o tempo empregado para chegar ao elemento móbil. Dado que a distancia de polo menos tres das balizas estáticas é ben coñecida, a posición do obxecto voador está na intersección dos círculos cuxo radio é a distancia calculada.

- TDoA

TDoA (diferenza de tempo de chegada) tamén utiliza o tempo de viaxe do sinal desde o emisor ata o receptor para estimar a distancia, e utiliza unha sincronización precisa entre todos os sensores estáticos (e o reloxo de mostraxe compartida), pero non se basea no tempo de viaxe de cada receptor (o transmisor non necesita estar sincronizado cos receptores): baséase na estimación da localización hiperbólica, onde a diferenza nos tempos de viaxe de cada nodo se utiliza para estimar a distancia. Dado que a distancia utilizada non é a que existe entre un nodo estático e un obxecto voador, non é necesario que o UAV estea sincronizado coa rede. Varios pares de nodos reciben un sinal cun comezo descoñecido.

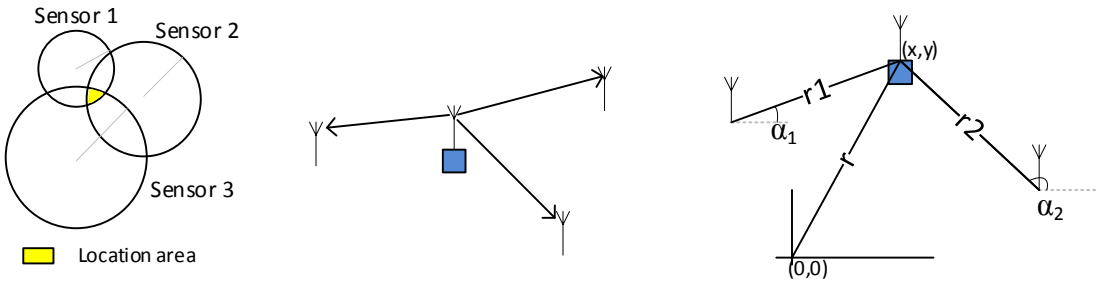


Figura 1. ToA-ToF, diferenza horaria de chegada, ángulo de chegada

Cada diferenza de tempo de chegada pódese representar como unha función hiperbólica no espazo libre; a intersección das curvas hiperbólicas múltiples xera unha área da posición estimada do elemento.

- AoA

En AoA (ángulo ou chegada), ou dirección de chegada, o artefacto voador determina os ángulos de recepción do sinal para polo menos dous nodos estáticos e ben posicionados.

Para a localización 2D, só se necesitan dous nodos (tres para 3D), sen sincronización horaria na rede de nodos. Na súa despregadura máis simple, cunha liña de visión perfecta entre os nodos estáticos e o obxecto voador, a localización das antenas pódese utilizar para realizar un cálculo de posicionamento. AoA coñécese como o ángulo entre a propagación dunha onda entrante e unha dirección de referencia (orientación), tendo dúas alternativas: estimación do ángulo de chegada mediante o cálculo da amplitude do sinal ou diferenza de fase.

3.3. Método de cálculo

En canto aos métodos, os principios básicos inclúen a toma de impresións dixitais, a triangulación e a tri(multi)lateración. A pegada dixital non se basea na propagación do sinal de radio, senón nun proceso de dúas etapas: en primeiro lugar, fóra de liña (mostraxe ou calibración), na que se refire aos valores RSSI e aos nodos de localización estática, e se garda nunha base de datos (pegada dactilar); daquela a etapa en liña (emparellamento ou estimación), onde o obxecto móbil busca mostrax no patrón RSS para determinar unha similar na base de datos de impresións dixitais e estimar a mellor posición (a partir do mapa de raio almacenado coas posicións xeográficas e os valores de sinal correspondentes). Hai dous enfoques para determinar a posición mediante a toma de impresións dixitais: determinista e probabilístico; no enfoque determinista, a localización estímase comparando vectores, considerando RSSI como valores escalares (a distancia euclidiana máis común):

$$d(s, x) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (s_i - x_i)^2}, \quad (4)$$

onde s é un vector que contén un identificador de posición e a medida RSS, e d a distancia entre o valor s e toda a base de datos de impresións dixitais de puntos x). No enfoque probabilístico, utilízase un modelo de inferencia matemática, onde se considera a variación dos valores do sinal en cada localización e a probabilidade en varias localizacións. A triangulación utiliza ángulos para determinar a localización do dron en movemento; para 2D, requírense dous ángulos (AoA é o ángulo co que o sinal impacta no nodo) (dous nodos coñecidos).

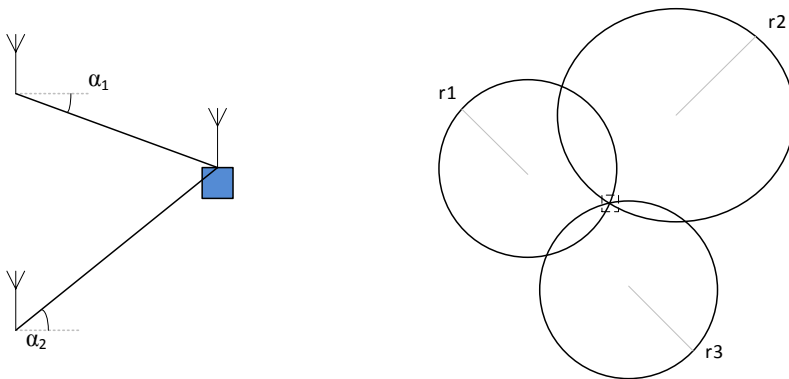


Figura 2. Triangulación e trilateración

A posición do obxecto en movemento pódese atopar mediante a unión de varios pares de liñas de dirección angular. Na figura, as dúas antenas representan nodos estáticos posicionados ben coñecidos e cos ángulos dados por AoA (e dada a posición de ambas as antenas) obtense a posición do obxectivo voador. A trilateración utiliza as perdas de forza do sinal coa distancia (atenuación) e tres nodos estáticos (máis nodos implica multilateración). Se a triangulación utiliza ángulos, a trilateración baséase en distancias; a xeometría detrás utiliza círculos (2D) ou esferas (3D), e provén do coñecido posicionamento ao aire libre (GPS).

Cada medida está representada por unha área circular onde podería estar o obxectivo voador. A intersección de tres círculos (a partir de tres nodos estáticos) permítenos calcular a localización do obxectivo en movemento. Baseándose no algoritmo de trilateración, Han *et al.* melloraron aínda máis o rendemento da localización tendo en conta a disposición dos tres nodos de referencia. O traballo aprobou que o algoritmo de trilateración pode demostrar mellor as súas vantaxes cando os tres nodos de referencia se despregan nos vértices de triángulos equiláteros.

4. RESULTADOS E CONCLUSIÓN

No transcurso deste proxecto pioneiro na obxectivación do espazo na ximnasia rítmica, mediante un dispositivo de localización UWB integrado no moño das competidoras e a utilización dun UAV, alcanzáronse avances significativos que transforman a maneira en que entendemos e avaliamos o desempeño das ximnastas. Neste apartado de conclusións, analizaranse detalladamente os logros, desafíos superados e as posibles implicacións futuras desta innovadora combinación tecnolóxica no contexto da ximnasia rítmica e máis aló.



Figura 3. Execución dun exercicio de ximnasia rítmica

Un dos logros destacados deste proxecto é a implementación exitosa dun sistema de localización UWB non intrusivo, discretamente integrado no moño das ximnastas. Esta tecnoloxía permitiu obter datos precisos e en tempo real sobre a posición das competidoras, capturando de maneira fidedigna a complexidade dos seus movementos no tapiz de competición. A capacidade do sistema para proporcionar un histórico detallado dos movementos permitiu unha análise exhaustiva da utilización do espazo ao longo de cada rutina, ofrecendo información cuantitativa valiosa para avaliar o rendemento e a técnica.



Figura 4. Dispositivo de localización no moño de competición da ximnasta

Ao longo do desenvolvemento do proxecto, superáronse diversos desafíos técnicos e lóxísticos. A mobilidade e a rapidez de despregadura do UAV demostraron ser esenciais para integrar efectivamente o sistema en contornas de competición en vivo. A lixeireza e a discreción do dispositivo UWB no moño minimizaron as interferencias cos movementos das ximnastas, asegurando unha experiencia auténtica durante a competición. A pesar destes éxitos, recoñecemos a necesidade continua de melloras na precisión do sistema e na optimización da recompilación de datos para asegurar resultados aínda máis confiables no futuro.

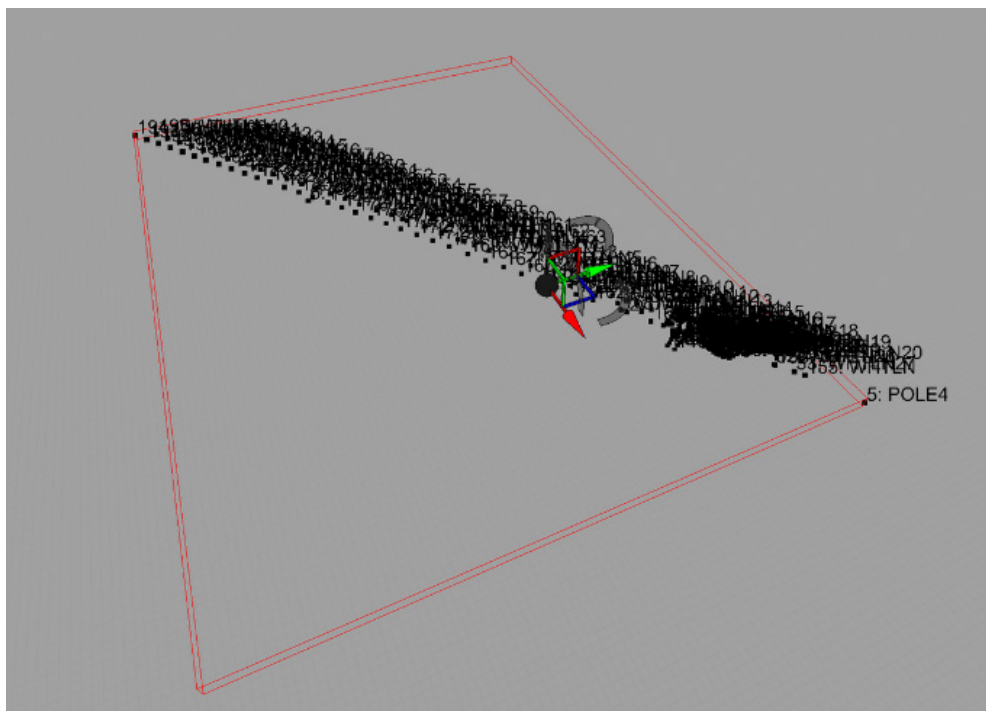


Figura 5. Puntos no adestramento da execución dunha diagonal

Este proxecto non só representa un avance significativo na obxectivación do espazo na ximnasia rítmica, senón que tamén establece un precedente para a aplicación de tecnoloxías similares en diversas disciplinas deportivas. A combinación dun dispositivo de localización non intrusivo e un UAV ofrece unha metodoloxía escalable e adaptable que podería revolucionar a forma en que avaliamos e comprendemos o rendemento dos atletas. As implicacións potenciais para o deseño de competicións, a optimización de adestramentos e a investigación científica no ámbito deportivo son vastas e prometedoras.

4	46.9799	55.4204	-3.5554
5	113.9552	86.4825	-2.9117
6	-115.012	-86.5983	-0.1035
7	-80.9024	-44.97	-1.9278
8	-69.3688	-36.2871	-2.1172
9	-50.6434	-22.3037	-2.5458
10	-38.6324	-13.3163	-2.9104
11	-19.3318	1.0879	-3.4409
12	-12.3827	6.2463	-3.6128
13	-2.8571	13.3807	-3.8355
14	3.8868	18.427	-3.9612
15	9.7255	22.7996	-4.0514
16	15.4048	27.0554	-4.105
17	21.0665	31.3086	-4.1533
18	25.5027	34.6429	-4.1819
19	30.8937	38.6909	-4.1908
20	38.6729	44.547	-4.2045
21	42.9944	47.8093	-4.2182
22	50.0457	53.1315	-4.2231
23	54.9246	56.8224	-4.2137
24	62.8699	62.8296	-4.1742
25	74.1918	71.3964	-4.0945
26	84.8927	79.4255	-3.9475
27	28.01	27.4735	-4.1863
28	42.1384	38.0184	-4.251
29	49.892	43.8363	-4.262
30	60.0659	51.5144	-4.2436
31	72.0618	60.5702	-4.1581

Figura 6. Secuencia de puntos capturados

En conclusión, este proxecto marcou un fito significativo na converxencia da tecnoloxía e a ximnasia rítmica. A capacidade de obter datos obxectivos e cuantificables sobre a utilización do espazo abriu novas fronteiras na comprensión desta disciplina deportiva. Con todo, recoñecemos que este proxecto é só o comezo dunha viaxe máis extensa. As direccións futuras poderían incluír a integración de tecnoloxías emerxentes, a expansión da metodoloxía a outras disciplinas deportivas e a colaboración coa comunidade deportiva para implementar melloras continuas baseadas na retroalimentación práctica. Este proxecto non só representa o presente, senón tamén unha porta aberta cara a un futuro emocionante e transformador na intersección do deporte e da tecnoloxía.

Desenvolvemento de procesos para o aproveitamento e a valorización de podas da oliveira dentro dun contexto de biorrefinaría multiproducto

P. Reboredo-Rodríguez,¹ C. Noval,² C. Vila,² A. Moure,² H. Domínguez,² S. Rivas^{2*}

¹*Departamento de Química Analítica e Alimentaria. Campus de Ourense. Universidade de Vigo*

²*Departamento de Enxeñaría Química. Campus de Ourense. Universidade de Vigo*

preboredo@uvigo.gal, carmen.noval@gmail.com, cvila@uvigo.gal,
amoure@uvigo.gal, herminia@uvigo.gal, sandrarivas@uvigo.gal

Resumo

O sector da oliva en Galicia postúlase como unha actividade emerxente e rendible na que existe unha clara aposta pola recuperación das oliveiras autóctonas galegas. Os restos que xeran as oliveiras teñen un custo residual e poden ocasionar problemas medioambientais derivados da súa degradación nas leiras ou da súa queima. A reutilización destes residuos como materias primas para obter compostos de valor engadido promove unha alternativa sostible baseándose no concepto de «biorrefinaría». Este estudo propón o desenvolvemento de procesos para separar os constituíntes estruturais da poda de oliveira e que permita a súa valorización individualizada. Para iso, empréganse mesturas de auga e de disolventes orgánicos parcialmente inmiscibles, o que permite o fraccionamento selectivo das hemicelulosas, a lignina e a celulosa. Estas tres fraccións, separadas en distintas fases (as hemicelulosas na fase acuosa, a lignina na fase orgánica e a celulosa principalmente na fase sólida), poden valorizarse para obter unha ampla gama de bioproductos de interese industrial.

A valorización da fase sólida rica en celulosa ten en conta a posibilidade de obter unha ampla gama de produtos de interese, entre eles o ácido levulínico, que é un «composto de base», precursor doutros con interese industrial para obter produtos químicos, polímeros e biocombustibles. Este composto foi considerado polo Departamento de Enerxía dos Estados Unidos como un dos trinta compostos con valor engadido a partir da biomasa, e o Reino Unido tamén o incluíu dentro da súa listaxe de «Top 10 Green Chemicals».

Palabras clave: biorrefinaría, podas de oliveira, separación selectiva, bioproductos, ácido levulínico

1. Introducción

O sector oleícola en Galicia experimentou un crecemento entre os anos 2008 e 2019, como consecuencia do incremento da superficie de cultivo da oliveira de 10 a 275 hectáreas [1]. O cultivo das oliveiras comeza a ser unha actividade agrícola emergente e rendible no sector primario galego [2, 3], xa que nos últimos anos se aposta pola identificación, cultivo e conservación de oliveiras de variedades autóctonas galegas como brava galega e mansa de Figueiredo.

Con todo, esta actividade leva asociada a xeración dunha gran cantidade de subprodutos ou de residuos por mor das prácticas de poda, recolección, moenda das olivas etc. Os restos xerados tras a poda das oliveiras considéranse como biomasa residual que se queiman ou se esparexen nos campos como fertilizante. Isto implica, en ambos os casos, unha problemática medioambiental. A xestión destes residuos debe ser asumida polo olivicultor ou olivicultora, que non só debe evitar o potencial impacto ambiental, senón que tamén debe asumir os custos económicos asociados [4].

Non obstante, os residuos da poda de oliveira son biomasa lignocelulósica e poden ter gran valor engadido cando se considera o seu adecuado procesamento. Neste contexto, as podas de oliveira poden empregarse como materia prima para desenvolver procesos sostibles que, seguindo a filosofía de biorrefinaría, permiten o aproveitamento integral dos seus constituíntes principais (celulosa, hemicelulosas e lignina) e

a súa valorización individualizada para obter bioproductos de alto valor engadido ou biocombustibles [5].

A integración de tecnoloxías limpas e sostibles para o procesamento da biomasa, nos cales se teña en conta a mínima xeración de residuos ou a súa reutilización, é un aspecto esencial que cómpre considerar. O emprego individualizado dos constituíntes da biomasa supón unha excelente alternativa para a súa valorización, polo que a tecnoloxía usada para a separación destes debe ser eficiente. Neste senso, o uso de distintos disolventes de extracción, baseándose na súa afinidade polos constituíntes da biomasa, defínese como unha proposta de procesamento clave para a separación selectiva nunha única etapa [6, 7, 8]. Nos últimos anos, estase a traballar na optimización dos procesos *organosolv*, que implican o emprego de mesturas de auga e de disolventes orgánicos. Cando estas mesturas son parcialmente inmiscibles, cada disolvente solubiliza selectivamente os constituíntes polos que ten maior afinidade. O proceso require a presenza de auga como disolvente imprescindible para a solubilización das hemicelulosas (constituídas principalmente por cadeas de azucres) e un disolvente orgánico afín á lignina (un polímero de natureza fenólica) en dúas fases separadas. Ademais, tamén se obtén un sólido que contén principalmente celulosa (ou glucano) [9, 10].

O aproveitamento individualizado da celulosa, as hemicelulosas e a lignina permite acadar unha valorización integral da biomasa. A valorización da fracción de celulosa, que é un homopolímero formado por unidades de glicosa unidas por enlaces β -1-4, é clave na economía do proceso, xa que representa a maior fracción das podas de oliveira. Nesta fracción pódese obter unha ampla gama de produtos de interese, dende a propia celulosa en si ata compostos de alto valor engadido mediante a súa transformación química [11]. Un dos bioproductos de maior interese a partir de celulosa e/ou hexosas (por exemplo, glicosa) é o ácido levulínico (AL), que se obtén de xeito equimolar co ácido fórmico (AF) pola deshidratación das hexosas nun medio que conteña auga como disolvente e en presenza dun catalizador ácido. O AL é un «composto de base», precursor doutros con interese industrial para obter bioproductos químicos, polímeros ou biocombustibles [12]. En 2004, o Departamento de Enerxía dos Estados Unidos publicou unha listaxe cos «Trinta compostos de valor engadido a partir da biomasa»,

dentro dos cales se incluía o AL. En 2018, o Reino Unido tamén o incluíu dentro da súa listaxe dos «Top 10 Green Chemicals» [13].

As hemicelulosas son unha matriz heteroxénea de polímeros, que poden estar constituídos por pentosas (xilosa, arabinosa), hexosas (manosa, galactosa, glicosa), e substituíntes acetilos e urónicos. Os azucres constituíntes das hemicelulosas das podas de oliveira son a xilosa e, en menor proporción, arabinosa, galactosa e manosa. Tras a súa solubilización en medio acuoso mediante o tratamento térmico, estes azucres poden empregarse como oligosacáridos ou monómeros para obter bioproductos de interese industrial e biocombustibles [14, 15]. Por outro lado, a lignina é un polímero formado por unidades de fenil-propano unido por enlaces β -aril éter. Téñense levado a cabo diversos estudos nos que a lignina se mostra como un candidato viable para o seu uso como substituínte dos fenois en produtos que hoxe en día se obteñen con derivados do petróleo (polialcohois tales como o poliuretano ou resinas de fenol-formaldehido) [16]. Así mesmo, a partir de lignina pódese obter vanilina ou polihidroxialcanoatos, que se usan en biomedicina, en bioplásticos e en nanotecnoloxía [17].

O obxectivo xeral deste traballo é o aproveitamento dos restos de poda de oliveira e a valorización das distintas fraccións mediante o emprego de procesos de separación nunha soa etapa usando un medio bifásico cun disolvente orgánico (proceso *organosolv*) inmisible en auga. As fraccións obtidas de natureza sacárida empréganse para obter AL e azucres hemicelulósicos. No que respecta á lignina, esta pode obterse cunha alta porcentaxe en pureza. Deste xeito, apóstase pola valorización integral dos residuos de poda de oliveira, o emprego da auga como disolvente imprescindible para levar a cabo as reaccións, a recuperación e a reutilización do disolvente orgánico empregado no proceso e na obtención de bioproductos de valor engadido.

2. Materiais e métodos

2.1. Materia prima

As podas das oliveiras autóctonas galegas mansa de Figueiredo e brava galega recolléronse na zona de Ribas de Sil (Ourense). As podas esfolláronse, secáronse, moéronse e peneiráronse co fin de obter lotes homoxéneos e cun tamaño de partícula inferior a 2 mm. Os lotes das dúas variedades de biomasa almacenáronse nun lugar fresco, seco e escuro co fin de que a súa composición e características físicas se manteñan

constantes ao longo do tempo. A composición de cada lote determinouse mediante a metodoloxía exposta na sección 2.5.

2.2. Extracción con etanol

As dúas variedades de biomasa sometéronse a unha etapa de extracción a temperatura ambiente empregando mesturas de auga e de etanol (10:90 % en volume) durante 30 minutos. Tras a separación e a filtración, obtívose unha fase líquida, que contén principalmente extractos, e un sólido libre de extractos constituído maioritariamente por celulosa (ou glucano), hemicelulosas e lignina. Os sólidos libres de extractos das variedades mansa de Figueiredo e brava galega denomináronse mansa_SE e brava_SE, respectivamente.

2.3. Separación selectiva do glucano, hemicelulosas e lignina por procesos organosolv en microondas empregando mesturas de auga e 1-pentanol

Os sólidos mansa_SE e brava_SE sometéronse a procesos *organosolv* (PO) en microondas empregando mesturas de auga co disolvente 1-pentanol, en presenza dun catalizador (ácido sulfúrico). As variables de estudo e as respectivas condicións de operación foron as seguintes: mesturas auga:1-pentanol (50:50 ou 40:60 % en volume); temperatura (140-160 °C); tempo (10-30 minutos); % catalizador:1-2 % (respecto ao peso da biomasa). Como condición fixa, estableceuse a relación de 10 mL de fase líquida/g biomasa sen extractos (mansa_SE ou brava_SE). Despois de cada experimento de PO obtivéronse tres fases: unha sólida (constituída principalmente por glucano), unha líquida acuosa (na que se solubilizan as hemicelulosas) e unha líquida orgánica (na que se solubiliza a lignina). A fase sólida recuperouse mediante a filtración a baleiro e o posterior lavado con 1-pentanol e auga, e analizouse segundo a metodoloxía indicada na sección 2.5. As dúas fases líquidas separáronse nun decantador, e a fase líquida acuosa analizouse seguindo a metodoloxía descrita na mesma sección.

Nas condicións óptimas seleccionadas no PO, a fase líquida orgánica na que se atopa solubilizada a lignina someteuse á destilación a baleiro para extraer o 1-pentanol, que se reutilizou de novo no PO. Por outro lado, a lignina disolveuse en acetona e precipitouse en auga acidificada con ácido sulfúrico. A lignina precipitada filtrouse, lavouse con auga e secouse en estufa de baleiro a 40 °C para a súa posterior caracterización.

Os resultados discutíronse baseándose nas composicións dos sólidos obtidos despois do PO, considerando o cálculo das seguintes ecuacións:

% Rendemento en sólido (RS)

$$= 100 \times \frac{\text{g sólido procesamento despois do PO}}{\text{g mansa_SE ou brava_SE}}$$

% Deslignificación (D)

$$= 100 \times \frac{\text{Lignina antes do PO} - \text{Lignina despois do PO} \times \frac{RS}{100}}{\text{Lignina antes do PO en mansa_SE ou brava_SE}}$$

% Solubilización hemicelulosas (SH)

$$= 100 \times \frac{\text{Hemicel. antes do PO} - \text{Hemicel. despois do PO} \times \frac{RS}{100}}{\text{Hemicel. antes do PO en mansa_SE e brava_SE}}$$

% Solubilización de glucano (SG)

$$= 100 \times \frac{\text{Glucano antes de PO} - \text{Glucano despois do PO} \times \frac{RS}{100}}{\text{Glucano antes do PO en mansa_SE ou brava_SE}}$$

2.4. Valorización do sólido do PO rico en glucano para obter ácido levulínico

Para obter AL e AF, empregouse como substrato o sólido rico en glucano obtido nas condicións óptimas do PO. Leváronse a cabo tratamentos de quentamento por microondas a 180 e 200 °C e tempos de reacción entre os 0 e os 40 minutos, en presenza de catalizadores Brønsted (ácido sulfúrico, 0,1 M) ou Brønsted-Lewis (ácido sulfúrico e cloruro de cromo, 0,1 M e 0,01 M, respectivamente) cunha relación de 10 gramos de líquido (auga e catalizador) por gramo de biomasa seca. Despois do tratamento obtívose unha mestura, que se filtrou ao baleiro. A fase sólida estivo constituída principalmente por restos de lignina e huminas formadas a partir de reaccións secundarias que se levan a cabo na deshidratación-rehidratación das hexosas, mentres que na fase líquida se atoparon solubilizados o AF e o AL. Para a súa análise e a súa cuantificación, seguíuse a metodoloxía indicada na sección 2.5.

Os rendementos do AL e do AF calculáronse segundo as ecuacións:

$$\% \text{ Rendemento AL (\%)} = 100 \times \frac{\text{moles AL}}{\text{moles de hexosas}}$$

$$\% \text{ Rendemento AF (\%)} = 100 \times \frac{\text{moles AF}}{\text{moles de hexosas}}$$

2.5. Métodos analíticos

A determinación da composición das dúas variedades de poda de oliveira, as biomásas libres de extractos e os sólidos obtidos no PO levouse a cabo a partir dos protocolos estandarizados NREL/TP-510-42619 (para determinar humidade e extractos) e NREL/TP-510-42618 (para determinar polisacáridos e lignina de Klason) [18, 19]. Este último protocolo implica a realización dunha hidrólise ácida cuantitativa consistente en dúas etapas consecutivas, a primeira empregando H_2SO_4 ao 72 % a 30 °C durante 60 minutos e a segunda ao 4 % de H_2SO_4 a 121 °C durante 60 minutos. O sólido recuperado despois dos dous tratamentos correspóndese coa lignina de Klason (LK). A partir da fase líquida obtida, analizouse unha alícuota por cromatografía líquida de alta eficacia (CLAE) para cuantificar os azucres, ácidos orgánicos e furanos presentes.

As fases líquidas acuosas analizáronse por CLAE cun instrumento Agilent da serie 1200, equipado cun detector de índice de refracción, empregando unha columna Aminex HPX-87H (fase móbil de disolución de ácido sulfúrico 0,06 N) termostatizada a 50 °C, que permite determinar o contido de glicosa, xilosa, arabinosa, ácidos orgánicos (ácidos acético, fórmico e levulínico), hidroximetilfurfural (HMF) e furfural. Para determinar galactosa e manosa empregouse o mesmo equipo, acoplado unha columna Aminex HPX-87P (emprégase auga como fase móbil) termostatizada a 80 °C. O contido en oligosacáridos (OS) cuantificouse baseándose no aumento da concentración de monosacáridos tras someter unha segunda alícuota a unha hidrólise ácida (realizada cun 4 % de H_2SO_4 a 121 °C durante 20 minutos) e analizala por CLAE.

A porcentaxe de lignina obtida nas condicións óptimas do PO analizouse seguindo o protocolo NREL/TP-510-42618. Adicionalmente, a lignina analizouse mediante espectroscopia de infravermello (FTIR) nun equipo Thermo Nicolet 6700 (Thermo Scientific, Schwerte, Alemaña) equipado cun accesorio ATR de diamante. Os espectros

rexistráronse de 4000 a 400 cm^{-1} . A determinación da distribución do peso molecular da lignina mediante análise GPC (cromatografía de permeación en xel) levouse a cabo utilizando dúas columnas Agilent PolarGel-M, 300 x 7,5 mm en serie termostatadas a 70 °C, nun cromatógrafo Agilent 1200 equipado cun detector de índice de refracción (IR), e un detector de díodos en liña (DAD) rexistrando no cromatograma a lonxitude de onda a 280 nm. Como fase móbil utilizouse dimetilsulfosido (DMSO) con 0,5 % de LiBr a un fluxo de 0,6 mL/min. Para calibrar o GPC usáronse patróns Agilent InfinityLab (EasiVial PS-L de 162 a 5000 g/mol). Os datos obtidos foron procesados polo soporte lóxico (*software*) de análise de datos Agilent GPC.

3. Resultados e discusión

Composición das podas de mansa de Figueiredo e brava galega antes e despois da etapa de extracción con etanol.

A figura 1 ilustra a composición das dúas variedades de biomasa antes (mansa de Figueiredo, brava gallega) e despois da etapa de extracción con etanol (mansa_SE, brava_SE). Antes da extracción observouse que a variedade mansa de Figueiredo ten un maior contido en extractos (21,6 %) ca a variedade brava galega (15,8 %) (en vermello, na figura 1). Como resultado do tratamento con etanol elimináronse principalmente os extractos. Respecto aos constituíntes restantes, houbo un lixeiro incremento por concentración de glucano, hemicelulosas e LK. En todo caso, a composición de mansa_SE e brava_SE foi similar. Mansa_SE está constituída por un 30,6 % de glucano (ou celulosa), un 19,1 % de hemicelulosas (consideradas como a suma de xilano, galactano, arabinano, e grupos acetilo), 19,9 % de LK, 3,9 % de cinzas e 26,5 % doutros compostos non identificados. Respecto a brava_SE, está constituída por 29,5 % de glucano, 22,6 % de hemicelulosas, 20,6 % LK, 2 % de cinzas e 25,4 % doutros compostos non identificados.

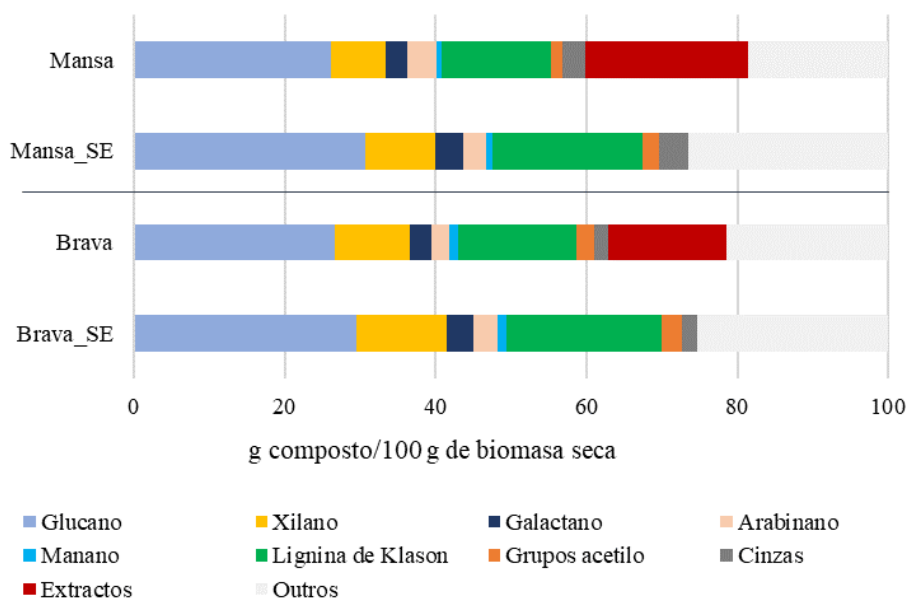


Figura 1. Composición das dúas variedades de poda de oliveira, antes e despois da etapa de extracción con etanol, expresados en g de compoñente/100 g de material seco.

3.2. Estudo de procesos organosolv para a separación selectiva dos constituíntes da biomasa

3.2.1. Influencia da temperatura e o tempo no PO

Na figura 2 amósanse os resultados obtidos nos experimentos levados a cabo ás temperaturas (140-160 °C) e tempos de reacción (10-30 minutos) que se indican na sección 2.3, para 1 % de catalizador, e mesturas de auga:1-pentanol do 50:50 %. O incremento da temperatura e do tempo afectan ao rendemento en sólido, que tende a diminuír debido á solubilización da lignina e das hemicelulosas. A comparativa entre mansa_SE e brava_SE demostrou que, a igualdade de condicións, a deslignificación (na figura 2, barras representadas en cor verde) é maior en brava_SE. A 140 °C, acadáronse valores entre un 30 e un 40 % en brava_SE, ao igual ca o tempo máis baixo a 160 °C. As condicións máis severas levadas a cabo neste estudo (160 °C e 30 minutos) permiten acadar deslignificacións ao redor do 60 % en brava_SE, mentres que en mansa_SE só se obtén un 53 %.

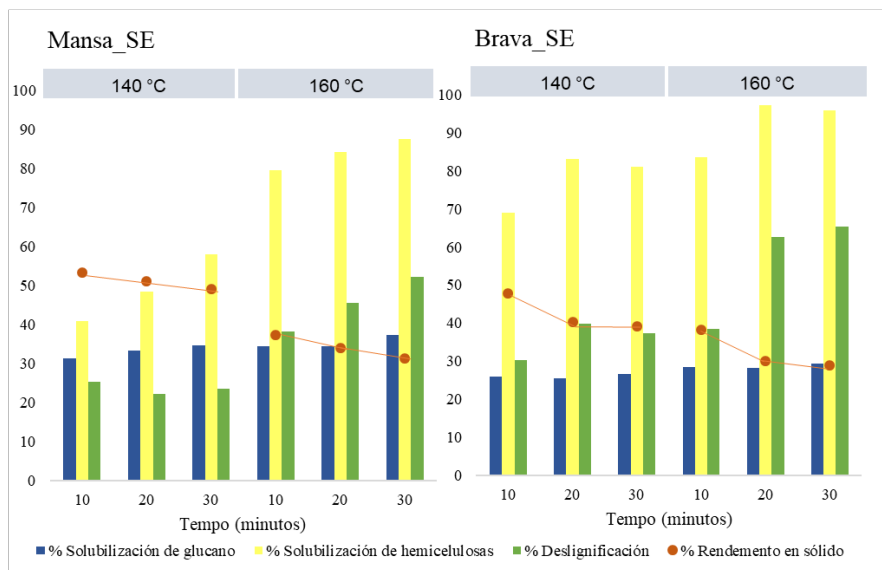


Figura 2. Efecto do PO nas biomazas de mansa_SE e brava_SE coa variación da temperatura e do tempo. Variables fixas: mesturas auga:1-pentanol 50:50 % e 1 % de catalizador

Na figura 2, as barras amarelas representan a solubilización das hemicelulosas nas diferentes condicións de tempo e de temperatura. De novo, obsérvase unha maior solubilización para brava_SE, ao redor do 80 % a 140 °C, e superior ao 90 % a 160 °C e 20 minutos de reacción. Non obstante, en mansa_SE só se acadou un 50 % a 140 °C, e valores inferiores ao 90 % a 160 °C e 30 minutos.

Respecto ao glucano, para ambas as biomazas obsérvase unha solubilización importante, incluso nas condicións experimentais máis suaves. Este comportamento non é desexado, xa que se busca que a solubilización do glucano sexa a menor posible. Esta solubilización é superior en mansa_SE (maior ao 30 %) en comparación con brava_SE (ao redor do 26 %). Estes valores mantéñense constantes ao longo do tempo e co incremento da temperatura, aspecto que se podería explicar pola posibilidade de que o glucano solubilizado sexa unha porcentaxe amorfa do glucano total, xa que este é máis propenso á hidrólise ca as fraccións máis cristalinas [20].

3.2.2. Influencia da porcentaxe de catalizador e relación de disolventes no PO

A evolución do PO cando se varían as cantidades de catalizador e a relación dos disolventes con respecto á solubilización da LK móstrase na figura 3 en experimentos levados a cabo a 160 °C. Para mesturas de auga e 1-pentanol do 50:50 %, na figura

3.a ilústrase o comportamento na deslignificación cando se duplica a porcentaxe de catalizador do 1 ao 2 %, o que indica que esta variable afecta decisivamente na deslignificación. As variacións máis significativas obsérvanse aos 10 minutos para ambos os substratos, e a medida que aumenta o tempo de reacción as variacións na deslignificación diminúen, ata valores ao redor dun 10 %. En todo caso, a deslignificación en brava_SE é maior (entre 70-79 %) ca en mansa_SE (inferior ao 60 %).

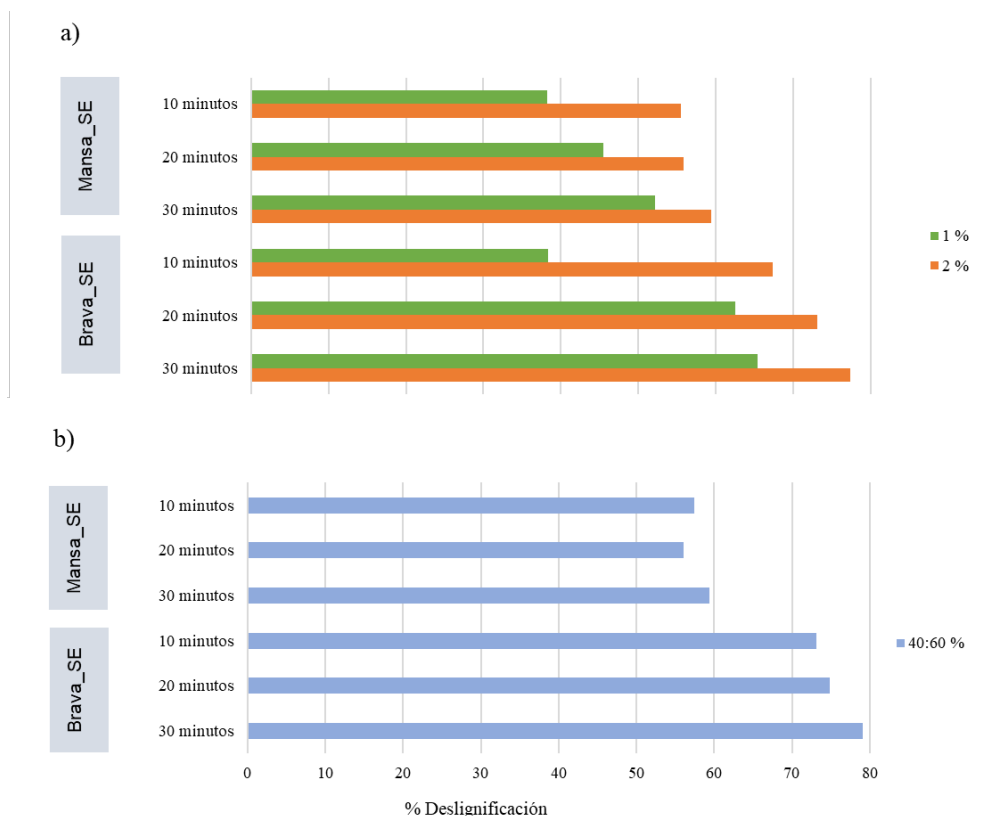


Figura 3. Evolución da deslignificación no PO a 160 °C: a) cando se varía a cantidade de catalizador (1-2 %) empregando mesturas auga:1-pentanol 50:50 %; b) cando se incrementa a porcentaxe de disolvente orgánico nas mesturas auga:1-pentanol ata 40:60 % ao 2 % de catalizador.

A figura 3.b ilustra a evolución da deslignificación cando se incrementa a relación de disolvente orgánico nas mesturas auga:1-pentanol ata o 60 % á temperatura de 160 °C e 2 % de catalizador. Se comparamos as barras de cor laranxa da figura 3.a (2 % de catalizador e mestura auga:1-pentanol 50:50 %) coas barras azuis da figura 3.b (2 % de

catalizador e mestura auga:1-pentanol 40:60 %), obsérvanse incrementos na deslignificación moi lixeiros, xa que o incremento só é significativo no tratamento con brava_SE aos 10 minutos (5,84 %). No resto de condicións, a variación na deslignificación empregando maiores proporcións de disolvente orgánico é inferior ao 2 %.

Con respecto á solubilización do glucano, o comportamento nestes experimentos foi similar ao descrito na sección 3.2.1, con valores lixeiramente superiores ao 30 % para mansa_SE, e lixeiramente inferiores para brava_SE con independencia do tempo de reacción. As hemicelulosas solubilizáronse ata valores superiores ao 90 % a todos os tempos de reacción en ambos os substratos nos experimentos levados a cabo cun 2 % de catalizador.

3.2.3. Composición das fases líquidas acuosas obtidas despois dos PO

A auga actúa como disolvente esencial para a solubilización dos azucres e substituíntes que forman parte das hemicelulosas e, en función da severidade do PO, poden atoparse en forma de oligómeros (OS) ou monómeros. Neste traballo, a severidade dos PO ensaiados non permite optimizar a deslignificación ao mesmo tempo ca a recuperación do glucano no sólido procesado e a obtención de disolucións acuosas ricas en OS. Neste caso, gran parte dos OS pasan a monosacáridos, que son de alto valor engadido ao empregarse como substratos para obter produtos de interese industrial [14, 15].

Na figura 4 móstrase a composición da fase acuosa dos experimentos levados a cabo no PO para a separación selectiva dos constituíntes estruturais de mansa_SE e brava_SE. Obtivéronse disolucións ricas en azucres, en forma de OS (glucooligosacáridos, GOS; xilooligosacáridos, XOS; galctooligosacáridos, GaOS; arabinooligosacáridos, ArOS; e manooligosacáridos MnOS) e monosacáridos (glucosa, xilosa, galactosa, arabinosa, manosa). Tamén se determinaron os grupos acetilo (AcOS) e o ácido acético, e os compostos de degradación dos azucres (hidroximetilfurfural e furfural).

En termos xerais, as disolucións acuosas a partir do tratamento térmico de mansa_SE presentan maior concentración (ata 66 g/L, cando se opera a 160 °C cun 2 % de catalizador) (figura 4.a), en comparación cos 48 g/L en brava_SE (figura 4.b). Esta diferenza débese á presenza de altas concentracións de glicosa e GOS nas fases acuosas obtidas a partir de mansa_SE, como consecuencia da elevada solubilización de glucano. A suma de glicosa e de GOS en mansa_SE chega a acadar valores próximos a 30 g/L, cando se traballa nas condicións máis severas de tratamento. En comparación, a

suma de GOS e de glicosa en brava_SE acada os 15 g/L. Non obstante, a solubilización do glucano (ou celulosa) non é desexada no PO, xa que implica unha menor eficiencia na separación selectiva.

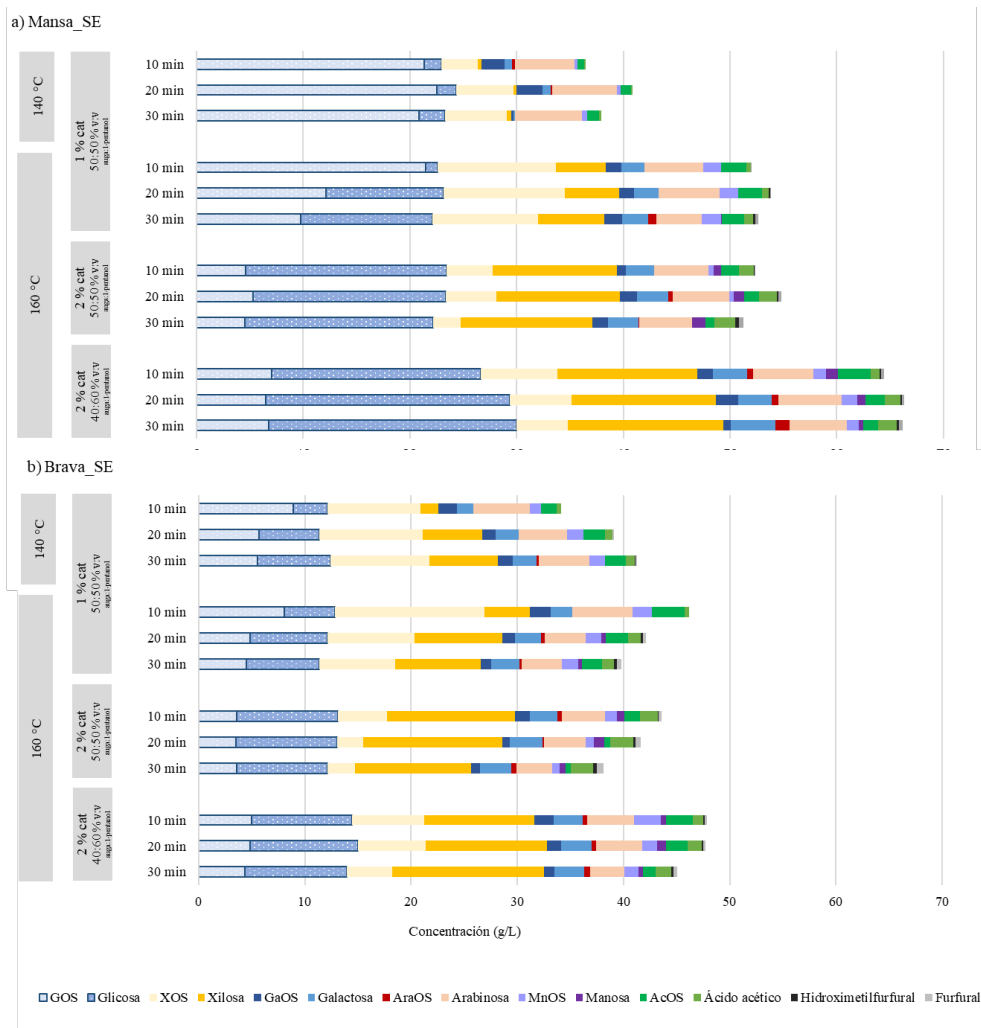


Figura 4. Composición das fases acuosas dos experimentos levados a cabo no PO para a separación selectiva dos constituíntes estruturais das podas de oliveira: a) Mansa_SE; b) Brava_SE.

Con respecto aos azucres hemicelulósicos, os valores obtidos en mansa_SE e en brava_SE indican unha solubilización menor a 140 °C. A 160 °C acadáronse concentracións máis altas cando se traballou con mesturas auga:1-pentanol do 40:60 %, en

comparación cos experimentos levados a cabo a 50:50 %. Isto débese a que os azucres apenas se solubilizan na fase orgánica, polo que se atopan presentes na fase acuosa. A consecuencia do menor contido de auga na relación 40:60 %, os azucres están máis concentrados.

Respecto aos OS totais, as maiores concentracións acadáronse para mansa_SE nas condicións menos severas (140 e 160 °C e 1 % de catalizador), e débense principalmente á presenza de GOS (figura 4.a) que proveñen do glucano. O maior valor de OS de hemicelulosas (17,9 g/L) obtense para brava_SE a 160 °C, 1 % de catalizador aos 10 minutos de tratamento, principalmente XOS (14 g/L) (figura 4.b).

En xeral, obtense maior concentración de monosacáridos ca de OS nas fases acuosas. No caso de mansa_SE, débese á presenza de altas concentracións de glicosa, que acadou valores de ata 23 g/L a 160 °C, 2 % de catalizador e 40:60 % de mestura auga:1-pentanol. En brava_SE, a máxima concentración en glicosa foi de 10 g/L. Tendo en conta soamente os monosacáridos procedentes de hemicelulosas, acadáronse concentracións de ata 24,5 g/L en mansa_SE e de 21 g/L en brava_SE, e a xilosa é o azucre maioritario (14,5 g/L).

3.3. Selección das condicións óptimas para a separación selectiva dos constituíntes da biomasa sen extractos

Anteriormente discutíronse as condicións que permiten optimizar o tratamento de separación selectiva das variedades mansa de Figueiredo e brava galega sen extractos. Como se puido observar coa temperatura de 160 °C, obtivéronse boas solubilizacións de LK e hemicelulosas sen comprometer as perdas de glucano alén da porcentaxe constante de perdas asociadas á solubilización da celulosa (ou glucano) amorfa. A solubilización do glucano foi, en todo caso, inferior en brava_SE. O incremento da concentración de catalizador ata o 2 % favorece a deslignificación ata un 79 %; non obstante, o incremento do disolvente orgánico só xera lixeiras variacións na solubilización da lignina. Estes valores óptimos do PO son os obtidos para brava_SE a 160 °C aos 30 minutos, empregando 2 % de catalizador e mesturas de auga:1-pentanol 40:60 %.

a) Fase sólida

Baseándose nas condicións óptimas, a figura 5 ilustra a composición da fase sólida despois do PO. Así, obtense unha porcentaxe en glucano do 81,4 % e 15,9 % de LK. En canto ás hemicelulosas, estas só constitúen o 2,6 % (suma de xilano, galactano, arabi-

nano, manano e grupos acetilo), o que demostra a elevada solubilización das hemicelulosas no PO.

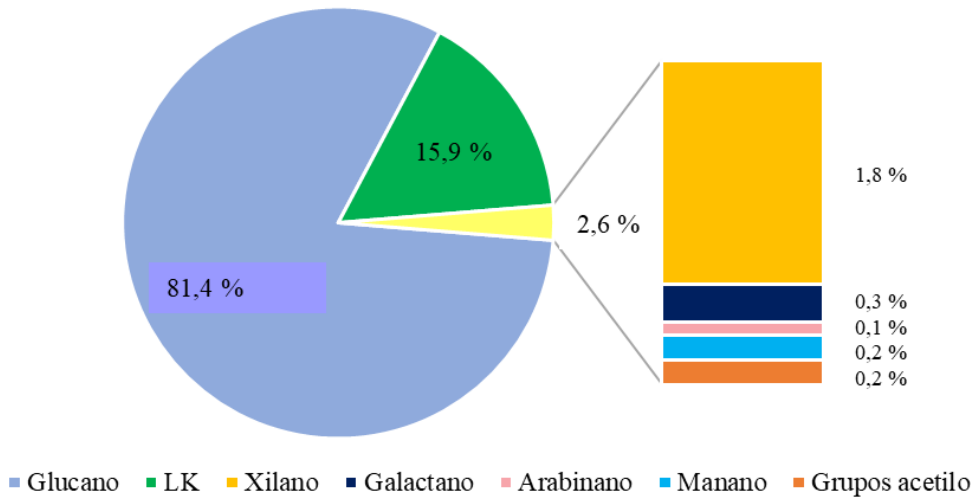


Figura 5. Composición do sólido procesado nas condicións que optimizan o PO para a separación selectiva dos constituíntes brava_SE

b) Fase líquida acuosa que contén os azucres hemicelulósicos

A concentración total dos compostos solubles na fase acuosa nas condicións óptimas do PO para brava_SE foi de 45 g/L. Esta fase está constituída principalmente por monosacáridos (30,3 g/L), dos cales 20,7 g/L son azucres hemicelulósicos (principalmente xilosa, 14,3 g/L) e os 9,5 g/L restantes correspóndense coa glicosa. A concentración total de OS é de 11,5 g/L, dos cales 7,1 g/L son hemicelulósicos. O azucre maioritario da fase acuosa é a xilosa, que suma 18,6 g/L nas súas formas oligo e monomérica. A suma de GOS e de glicosa procedentes da degradación do glucano é de 13,9 g/L. Tamén se cuantificaron galactosa, arabinosa e manosa e ácido acético como OS ou como monómeros en concentracións máis baixas. Nestas condicións óptimas, non se observou degradación de azucres a furanos.

c) Fase orgánica que contén a lignina

Nas condicións óptimas seleccionadas para brava_SE obtense unha fase líquida orgánica na que se atopa solubilizada a LK. A súa recuperación, ademais de permitir a

súa posterior valorización, tamén permite a separación do disolvente, que pode ser reciclado e reutilizado de novo no PO. A análise da composición da LK determinou unha pureza elevada (89,4 %), cun contido baixo en azucres (1,5 %) e cinzas (0,9 %). A análise elemental da LK proporciona valores de C do 62,2 %, de H de 6,6 %, de N do 1,1 e de osíxeno (por diferenza) do 30,1 %. A determinación de grupos metoxilos foi de 8,6 g/100g de LK.

Na figura 6 represéntase o espectro de FTIR obtido para a LK nas condicións óptimas do PO. Este espectro demostra que se trata dunha lignina típica dunha madeira branda con picos correspondentes tanto a unidades guaiacilo (grupos G) como de grupos sirinxilo (grupos S) [21]. Na rexión de pegada dixital pódense ver os picos correspondentes ao esqueleto aromático (1594, 1513 e 1458 cm^{-1}). O pico con maior intensidade é o de 1458 cm^{-1} e os picos a 1594 e a 1513 son practicamente da mesma intensidade. Respecto ao pico dominante que se sitúa a 1116 cm^{-1} , correspóndese coas deformacións de C-H en plano de unidades G e de unidades S. O pico a 1326 cm^{-1} é típico das unidade S, e ten unha intensidade relativa alta en comparación co pico a 1269 cm^{-1} que se corresponde con estiramentos C-O en unidades G. Do mesmo xeito, aparece claramente un pico a 833 cm^{-1} , que se corresponde coa deformación C-H fóra do plano de unidades S.

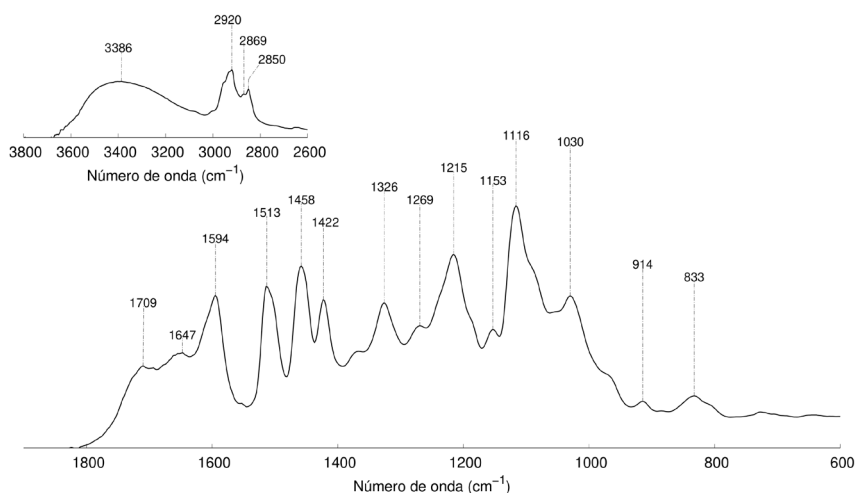


Figura 6. Espectro FTIR para a LK nas condicións que optimizan o PO para a separación selectiva dos principais compoñentes de brava_SE

A distribución de masas moleculares da lignina obtida nas condicións óptimas do PO móstrase na figura 7. Tanto os valores do peso molecular de media en peso (M_w) coma en número (M_n) obtéñense usando os perfís de elución determinados para estándares de poliestireno con pesos moleculares coñecidos. Os valores de M_n e de M_w son 2614 e 8681 g/mol respectivamente cunha boa polidispersidade ($D = M_w/M_n$) de 3,32. Os citados valores son lixeiramente máis baixos ca os citados na bibliografía para *Eucalyptus globulus* [22], e maiores ca os referenciados por Son e colaboradores [23], para ligninas de pino e carballo obtidas mediante tecnoloxías nas que se empregan disolventes orgánicos.

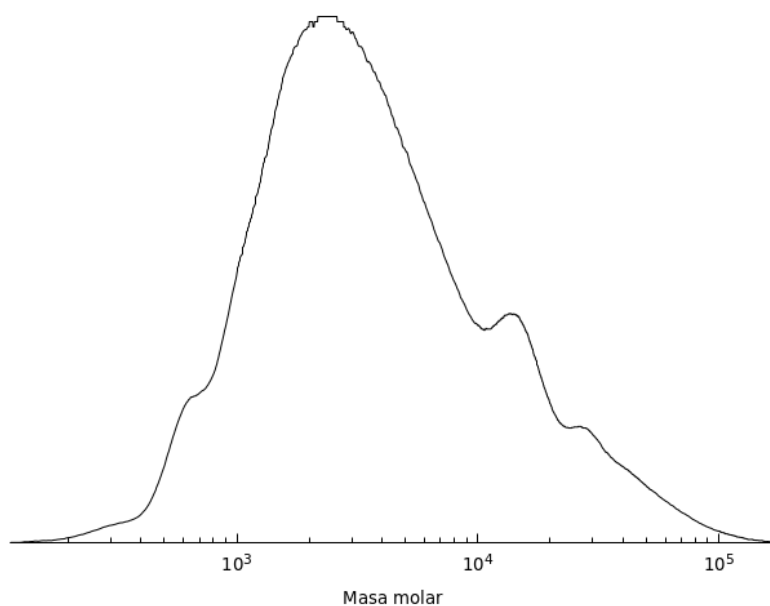


Figura 7. Distribución de pesos moleculares para a LK nas condicións que optimizan o PO para a separación selectiva dos principais compoñentes de brava_SE

3.4. Síntese de AF e AL a partir da fase sólida despois do PO

O principal obxectivo do procesamento catalítico da fase sólida rica en hexosas obtida tras o PO nas condicións seleccionadas como óptimas é a obtención de AL mediante a deshidratación-rehidratación de hexosas, principalmente glicosa, que constitúe o glucano. A partir dun mol de hexosas pódense formar potencialmente un mol de AL e, equimolarmente, un mol de AF. Por outra parte, a partir das concentracións menores

de pentosas presentes no sólido (xilosa), pódese producir furfural. En ambos os casos, a presenza de reaccións secundarias diminúen os rendementos dos produtos de interese.

Considerando a RLS de traballo, a concentración de hexosas e de pentosas nos experimentos foi de 506,7 e 2,2 mmol/L, respectivamente. A figura 8 presenta os perfís de concentración do consumo de hexosas e de pentosas, e a formación de hidroximetilfurfural (HMF), AL, AF e furfural cando se empregan catalizadores Brönsted ou Brönsted-Lewis. As figuras 8.a e 8.b ilustran o comportamento de ambos os catalizadores para tratamentos levados a cabo a 180 °C. Así, obsérvase o consumo total dos azucres e a xeración dos produtos de interese. Non obstante, nos experimentos levados a cabo con catalizadores Brönsted-Lewis, o consumo de azucres e a formación de produtos é máis rápida e as concentracións destes últimos son lixeiramente superiores ca no caso dos experimentos con catalizador Brönsted. Tamén se observa a formación AF en concentracións lixeiramente superiores en paralelo ao AL.

Para os tratamentos a 200 °C (figuras 8.c e 8.d) obsérvase a mesma tendencia na comparativa de experimentos levados a cabo con catalizadores Brönsted ou con Brönsted-Lewis. Neste caso, a degradación de azucres e a formación de produtos é máis rápida (a tempo 0 xa están case todos os substratos consumidos), debido ao efecto da temperatura. Nestas condicións máis severas demóstrase que o AL é un composto estable, mentres que o AF tende a degradarse nos tempos de catálise máis longos.

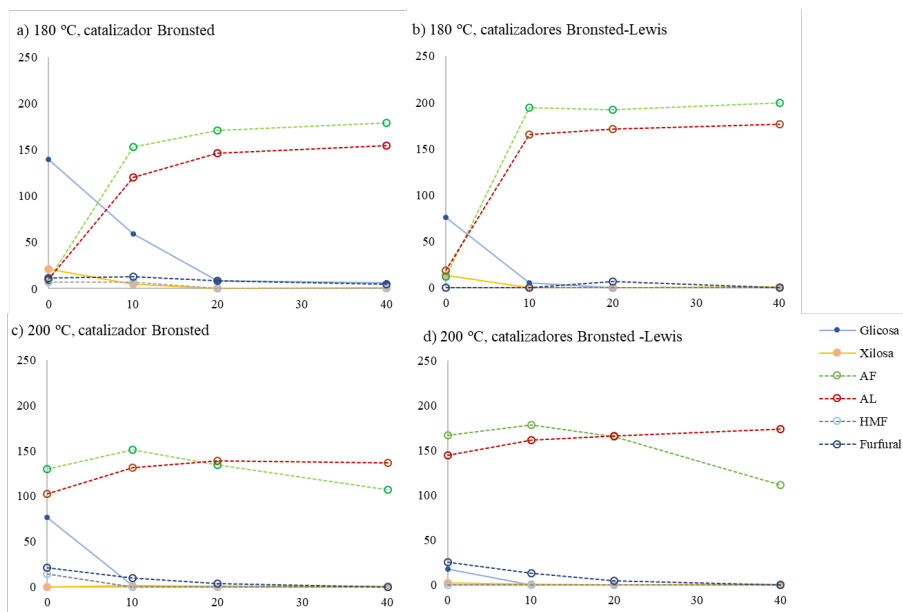


Figura 8. Perfís de concentración obtidos no tratamento catalítico para a deshidratación dos azucres que constitúen a fase sólida despois do PO para obter AF, AL e furanos.

A comparativa dos rendementos molares de AF e AL que se mostra na figura 9 confirma os aspectos descritos anteriormente. En xeral, os rendementos son máis altos nos experimentos levados a cabo con catalizadores Brönsted-Lewis ca con catalizadores Brönsted. Os rendementos en AF son lixeiramente superiores aos do AL, a excepción dos tempos máis longos dos experimentos a 200 °C, xa que o AF se degrada en condicións moi severas. Os valores óptimos obtéñense para os experimentos a 180 °C con catalizadores Brönsted-Lewis, nos que se acadan rendementos do 34,7 % para o AL e 39,3 % para o AF.

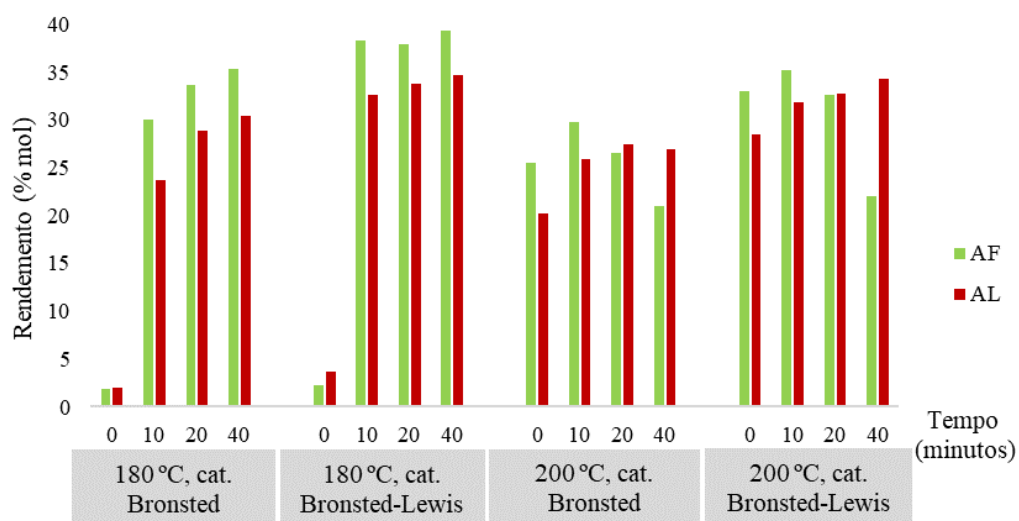


Figura 9. Rendementos molares do AF e do AL empregando catalizadores de Brönsted ou Brönsted-Lewis a 180 e 200 °C.

4. Conclusións

O desenvolvemento de novas alternativas para o procesamento da biomasa de poda de oliveira para a súa posterior valorización propónse como unha alternativa sostible na xestión destes residuos, xa que pode evitar problemas medioambientais derivados do seu abandono nas leiras ou da súa queima.

Os procesos *organosolv* nos que se empregan mesturas de auga e de disolventes parcialmente inmiscibles permiten a separación selectiva do glucano (ou celulosa), hemicelulosas e lignina, que constitúen a poda de oliveira e a súa valorización para obter bioproductos e biocombustibles. Neste traballo obtéñense tres fraccións de diferente

natureza: 1) unha fase acuosa, con alto contido en azucres; 2) unha fase orgánica, que contén lignina de alta pureza e que pode ser separada do disolvente, o que permite a reutilización deste último para favorecer a súa reciclaxe; 3) unha fase sólida constituída principalmente por glucano. A valorización do glucano presente na fase sólida despois do proceso *organosolv* permite a obtención de ácido levulínico, que se obtén en proporcións case equimolares co ácido fórmico, e considérase un precursor doutros con interese industrial para obter bioproductos e biocombustibles.

5. Agradecementos

Os autores agradécenlles o financiamento recibido para desenvolver este traballo á Deputación Provincial de Ourense e á Universidade de Vigo (proxecto INOU2022-06-A). Sandra Rivas tamén lles agradece o financiamento ao MCIN/AEI/10.13039/501100011033 e á Unión Europea a través dos fondos NextGenerationEU/PRTR do seu contrato RYC2021-031964-I e ao MCIN/AEI/10.13039/501100011033 polo contrato IJC2018-037665.

6. Referencias

- [1] Ministerio de Agricultura, Pesca e Alimentación (2022). <https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/publicaciones/anuario-de-estadistica/2020/default.aspx?parte=3&capitulo=07&grupo=12> (Consultado o 11/03/2022).
- [2] Espinosa-Sánchez, J. (2010). Mito y Realidad de Aceite de Quiroga. Lugo: GDR Ribeira Sacra.
- [3] Reboredo-Rodríguez, P., González-Barreiro, C., Cancho-Grande, B., Simal-Gándara, J. (2014). Quality of extra virgin olive oils produce din an emerging olive growing area in north-western Spain. *Food Chemistry*, 164, 418-426.
- [4] Salido, S.; Pérez-Bonilla, M; Adams, R.P.; Altarejos, J. (2015). Phenolic components and antioxidant activity of wood extracts from 10 main Spanish olive cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(29), 6493-6500.
- [5] Kamm, B., Kamm, M. (2007). International biorefinery systems. *Pure and Applied Chemistry*, 79, 1983-97.
- [6] Teramura, H., Sasaki, K., Oshima, T., Matsuda, F., Okamoto, M., Shirai, T., Kawaguchi, H., Ogino, C., Hirano, K., Sazuka, T., Kitano, H., Kikuchi, J., Kondo, A. (2016). Organosolv pretreatment of sorghum bagasse using a low concentration of hydrophobic solvents such as 1-butanol or 1-pentanol. *Biotechnology for Biofuels*, 9(1), 27.
- [7] Teramura, H., Sasaki, K., Oshima, T., Kawaguchi, H., Ogino, C., Sazuka, T., Kondo, A. (2018). Effective usage of sorghum bagasse: Optimization of organosolv pretreatment using 25% 1-butanol and subsequent nanofiltration membrane separation. *Bioresource Technology*, 252, 157-64.

- [8] Schmetz, Q., Teramura, H., Morita, K., Oshima, T., Richel, A., Ogino, C., Kondo, A. (2019). Versatility of a dilute acid/butanol pretreatment investigated on various lignocellulosic biomasses to produce lignin, monosaccharides and cellulose in distinct phases. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 11069-79.
- [9] Rivas, S., López, L., Vila, C., Parajó, J.C. (2021). Organosolv processing of vine shoots: fractionation and conversion of hemicellulosic sugars into platform chemicals by microwave irradiation. *Bioresource Technology*, 342, 125967.
- [10] Rivas, S., Parajó, J.C. (2021) Single-stage fractionation of vine shoots using microwave heating. *Applied Sciences*, 11(17), 7954.
- [11] Mthembu L.D., Gupta R., Deenadayalu N. (2023). Advances in Biomass-Based Levulinic Acid Production. *Waste and Biomass Valorization*, 14(1), 1–22.
- [12] Xu, W-P, Chen, X-F., Guo, H-J., Li, H-L., Zhang, H-R., Xiong, L., Chen, X-D. (2021). *Journal of Chemical Technology & Bioetchnology*, 96, 3009-3024.
- [13] Rivas, S., Raspolli-Galletti, A.M., Antonetti, C., Santos, V., Parajó, J.C. (2016). Sustainable conversion of *Pinus pinaster* wood into biofuel precursors. *Fuel*, 164, 51-58.
- [14] Mateo, S., Puentes, J.G., Sánchez, S., Moya, A.J. (2013). Oligosaccharides and monomeric carbohydrates production from olive tree pruning biomass. *Carbohydrate polymers*, 93(2), 416-423.
- [15] Cara, C., Ruiz, E., Ballesteros, M., Manzanares, P., Negro, M.J., Castro, E. (2008). Production of fuel ethanol from steam explosion pretreated olive tree pruning. *Fuel*, 87(6), 692-700.
- [16] Dessbesell, L., Paleologou, M., Leitch, M., Pulkki, R., Xu, C. (2020). Global lignin supply overview and kraft lignin potential as an alternative for petroleum-based polymers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 123, 109768.
- [17] Weng, C., Peng, X., Han, Y. (2021). Depolymerization and conversion of lignin to value-added bioproducts by microbial and enzymatic catalysis. *Biotechnol Biofuels* 14, 84.
- [18] Sluiter, A., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D. (2008). Determination of extractives in biomass, NREL/TP-510-42619. National Renewable Energy Laboratory.
- [19] Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Crocker, D. (2012). Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass, NREL/TP-510- 42618. National Renewable Energy Laboratory.
- [20] Liao, Y., Op de Beeck, B., Thielemans, K., Ennaert, T., Snelders, J., Dusselier, M., Courtin, C.M., Sels, B. (2020). *Molecular Catalysis*, 487, 110883.
- [21] Faix, O., (1991). Classification of linins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. *Holzforschung*, 45, 21-27.
- [22] López, M., Santos, V., del Rio, J.C., Rencoret, J., Parajó, J.C. (2020). One-Pot Processing of *Eucalyptus globulus* Wood under Microwave Heating: Simultaneous Delignification and Polysaccharide Conversion into Platform Chemicals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8, 10115-10124.
- [23] Son, D., Gu, S., Choi, J-W., Suh, D.J., Jae, J., Choi, J., Jeong-Myeong Ha, J-M., (2019). Production of phenolic hydrocarbons from organosolv lignin and lignocellulose feedstocks of hardwood, softwood, grass and agricultural waste. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 69, 304-314.

Recuperación e avaliación dos compostos fenólicos das podas das oliveiras autóctonas galegas

S. Rivas,^a M. Figueiredo-González,^b R. Pérez-Gregorio,^b C. González-Barreiro,^b B. Cancho-Grande,^b P. Reboredo-Rodríguez^{b*}

^a*Departamento de Enxeñaría Química. Campus de Ourense. Universidade de Vigo*

^b*Departamento de Química Analítica e Alimentaria. Campus de Ourense. Universidade de Vigo*
sandrarivas@uvigo.gal, mariafigueiredo@uvigo.gal, mariarosa.perez@uvigo.gal, cargb@uvigo.gal,
bcancho@uvigo.gal, preboredo@uvigo.gal

Ata o de agora en Galicia, todos os esforzos estiveron centrados no ámbito de coñecemento do aceite de oliva; non obstante, toda a oliveira, incluíndo as partes leñosas e herbáceas, é unha fonte extraordinaria de antioxidantes naturais e doutros compostos de elevado interese terapéutico ou nutricional. Tras a poda das oliveiras, os residuos quéimanse ou abandónanse nos campos para que sirvan de fertilizante, e implica en ocasións unha problemática medioambiental e unha tarefa de xestión engadida para o agricultor ou agricultora. Tal e como foi mencionado anteriormente, poderían ser fonte de compostos de alto valor engadido. Polo tanto, é esencial coñecer a composición dos subprodutos ou residuos xerados para definir procesos axeitados que permitan recuperar substancias de alto valor engadido con propiedades beneficiosas para a saúde. Para levar a cabo estratexias de xestión optimizada e apropiada dos residuos xerados na agricultura, de acordo cun sistema de economía circular, é fundamental tratarlos de maneira adecuada para evitar a deterioración ambiental e non pór en perigo o benestar e a saúde.

O obxectivo deste traballo foi o estudo da potencialidade dos residuos da poda da oliveira de variedades autóctonas galegas para obter compostos bioactivos que se poidan usar nas industrias alimentaria, cosmética ou farmacéutica. Para iso, utilizáronse as variedades brava galega e mansa de Figueiredo. Primeiramente, determinouse o contido en compostos fenólicos totais e a capacidade antioxidante *in vitro* e, deseguido, caracterizouse o perfil fenólico dos residuos de oliveira. Os compostos fenólicos identificados nas podas das oliveiras autóctonas galegas inclúen compostos pertencentes ás familias químicas dos alcois fenólicos, secoiridoides, lignanos, flavonoides e cumarinas. A oleuropeína e o verbascósido, ambos pertencentes á familia dos secoiridoides, foron os compostos fenólicos maioritarios, que representan o 80 % e 90 % do total dos compostos fenólicos identificados en brava galega e mansa de Figueiredo, respectivamente.

Palabras clave: poda de *Olea europaea* L., brava galega, mansa de Figueiredo, ramas, compostos fenólicos, capacidade antioxidante

1. Introducción

Segundo apuntan os estudos históricos, o cultivo e a elaboración do aceite de oliva en Galicia comezou na época romana, ao atoparse restos arqueolóxicos de antigas prensas de aceite [1]. O cultivo continuou ata finais da Idade Media, e chegou a ser importante na época dos Reis Católicos, ata que repentinamente se comezaron a abandonar as plantacións. Algunhas das teorías sosteñen que o descenso foi provocado por un elevado tributo imposto polos Reis Católicos, como represalia pola Revolta Irmandiña. Outra corrente defende a hipótese de que, co avance da Reconquista, este tributo incentivaba a repoboación dos territorios do sur da península, onde o cultivo era máis rendible. Como consecuencia, moitas das oliveiras galegas tiveron que ser arrincadas, xa que os propietarios non podían permitirse a súa posesión. Co paso do tempo, os únicos vestixios do cultivo das oliveiras en Galicia foron pequenas plantacións residuais, algunhas árbores centenarias e as abundantes referencias en forma de topónimos [2]. Co aumento das temperaturas experimentado nas dúas últimas décadas, o sector oleícola galego experimentou de novo un crecemento. Entre 2008 e 2019, a superficie de cultivo da oliveira aumentou de 10 a 275 hectáreas [3], comezando a ser unha actividade agrícola emerxente e rendible no sector primario galego, sobre

todo na zona do val do río Sil, que posúe un microclima característico, dos máis secos e cálidos de Galicia [4, 5]. Neste contexto, onde o cultivo de oliveiras acada cada vez unha maior atención no sector agrícola e industrial galegos, é necesario unir esforzos en investigación para darlle un pulo ao sector diferenciando a calidade das oliveiras galegas e potenciando o cultivo sustentable en concordancia cos obxectivos de desenvolvemento sostible (ODS) das Nacións Unidas e o Pacto Verde da Comisión Europea.

Así, o estudo de aceites de oliva elaborados a partir de variedades autóctonas constitúe un alicerce fundamental de investigación no Grupo de Food and Health Omics (CF1) da Universidade de Vigo. Neste sentido, téñense feito varios avances científicos. En primeiro lugar, identificáronse variedades autóctonas como mansa de Figueiredo e brava galega mediante a análise de trazos morfolóxicos e moleculares [6]. E, en segundo lugar, avaliáronse as principais características físico-químicas e sensoriais destes aceites [7], ademais dalgunhas propiedades relacionadas coa saúde [8, 9]. Todos estes traballos conclúen que os aceites elaborados a partir destas variedades autóctonas constitúen unha fonte natural moi rica en compostos bioactivos, que están estreitamente relacionados coa protección da saúde, polo que cabería esperar que o resto das partes que constitúen a oliveira tamén tivesen unha concentración importante destes compostos.

O impulso dos cultivos tradicionais ancestrais na nosa comunidade é unha necesidade. Porén, ese impulso tense que aliñar cunha produción agrícola sustentable, con baixa pegada ecolóxica e elevado valor engadido. Os residuos xerados durante o cultivo de plantas destinadas á alimentación humana e animal constitúen unha gran cantidade anual de fitomasa non comestible [10]. Os principais residuos dos cultivos compóñense principalmente de follas, ramas e outros refugallos, cuxo destino é case exclusivamente a súa queima e ocasiona problemas relacionados co cambio climático, como o incremento da emisión de gases de efecto invernadoiro [11]. Tan só a queima de restos agrícolas de xeito global é responsable do 3,5 % da emisión destes gases, entre os que destacan dióxido de carbono, óxido nitroso e metano. Ademais, cando se realiza a queima dos restos da poda debe terse en conta a posible presenza de praguicidas que afectan ás emisións de gas xeradas. Nestes praguicidas pode haber compostos inorgánicos como metais pesados, que aumentan aínda máis a toxicidade dos gases [12]. Un estudo realizado sobre a queima de distintos tipos de restos de poda determinou a súa capacidade de prexudicar a saúde ao concluír que, aproximadamente, un

88 % das masas volátiles obtidas da queima eran menores de 1 mm, e que poden pasar facilmente a través do sistema respiratorio. Isto pode provocar graves consecuencias nas poboacións que viven próximas ás queimas [13]. A día de hoxe é indispensable reducir as emisións de gases de efecto invernadoiro e evitar os danos que supón o fume da combustión, no ámbito humano e ambiental, o que fai necesaria a aplicación de restricións ou a directa eliminación de toda a queima innecesaria de masa vexetal. Unha xestión apropiada dos residuos do sector agrícola pode ser unha alternativa útil e sinxela para acadar unha industria máis sustentable [10]. No caso da queima dos principais residuos xerados no cultivo da oliveira, a realidade é a mesma ca para outros cultivos: emisión de grandes cantidades de dióxido de carbono á atmosfera, problemas respiratorios de persoas que viven na zona, expansión das chamas queimando as propias oliveiras, mineralización da terra e incremento do risco de propagación de pestes e de incendios. Por todo o exposto, é preciso levar a cabo estratexias de xestión optimizada e apropiada dos residuos xerados na agricultura de acordo cun sistema de economía circular. Debido á súa complexidade e extraordinario volume, é fundamental identificalos e tratalos de maneira adecuada para evitar a deterioración ambiental e non pór en perigo o benestar e a saúde.

Os principais residuos dos cultivos constitúen unha importante fonte natural de compostos bioactivos que se poderían aproveitar para outros usos en distintos sectores ou industrias. Un dos usos máis comúns para estes residuos é o seu emprego como fertilizante achegando beneficios na recuperación do chan, a súa fertilidade e a xestión de nutrientes e de auga [14, 15]. Tamén se poden destinar á produción de combustible en fogares e/ou caldeiras industriais a grande escala con sistemas de filtrado para o gas, e/ou mesturarse con distintos tipos de biocombustibles, que se beneficiarían da gran cantidade de masa con pouca humidade dos residuos da agricultura mentres que compensan algúns dos seus aspectos negativos [12]. Ademais, poderíanse empregar no cultivo de fungos e de cogomelos como materiais de construción e como alimento animal [14].

En concreto, os restos da poda da oliveira posúen un gran contido en materia lignocelulósica, facendo deste material unha fonte barata, renovable e sustentable de azucres que se poden usar para crear diversos produtos como etanol combustible [16]; producir biodiésel tras procesos de gasificación a partir dos restos de fitomasa [17]; e os que presenten menor tamaño poderíanse utilizar en industrias pequenas a modo

de biocombustibles, ao ser unha alternativa moito máis eficaz ca as súas contrapartes fósiles [18, 19]. Os restos da poda da oliveira tamén se poderían utilizar pola súa capacidade de actuar como bioabsorbentes de metais pesados, ao ser de utilidade na limpeza de augas contaminadas [20]; e, nalgúns casos, tamén se poderían trillar e usar como fertilizante [18, 19].

A rama da oliveira está composta na súa maioría por carbohidratos como celulosa, hemicelulosa e lignina [21, 22, 23]. Varios estudos sinalaron que a rama da oliveira presenta un alto contido de compostos fenólicos [24], polo que o seu aproveitamento constituiría unha fonte natural de compostos bioactivos con aplicacións na industria cosmética, farmacéutica e alimentaria [25]. Os compostos fenólicos son metabolitos secundarios das plantas presentes de forma natural nos tecidos vexetais e son os segundos compostos orgánicos máis abundantes no reino vexetal tras a celulosa [26]. Trátase de moléculas orgánicas que conteñen polo menos un anel aromático cun grupo hidroxilo na súa estrutura. Os principais compostos fenólicos clasificados por familias químicas, presentes na rama da oliveira, recóllense na figura 1 e son os seguintes:

- *Alcois fenólicos*: hidroxitirosol e tirosol [27, 28].

- *Secoiridoides*: obtéñense tras o metabolismo secundario dos terpenos e están formados por un feniletalcol (hidroxitirosol ou tirosol), ácido elenólico e, en ocasións, un residuo glucósido [29]. O principal glucósido presente na rama da oliveira é a oleuropeína, un éster heterosídico do ácido elenólico con 3,4-dihidroxifenilalcol (ou hidroxitirosol). Ademais, tamén foron identificados o verbascósido, un éster heterosídico do ácido cafeico con hidroxitirosol; e o ligustrósido, un éster heterosídico do ácido elenólico co 4-hidroxifenilalcol (ou tirosol) [27, 30, 31, 32]. Forman parte tamén desta familia química o (-)-olivil, (+)-cycloolivil e (-)-olivil 4-O- β -D-glucopiranoside, así como o oleósido-11-metil-éster [33].

- *Lignanos*: están estruturalmente relacionados coa lignina e poden formar parte dela nalgúns casos. Detectouse o (+)-1-acetoxipinoresinol glucósido [25, 32].

- *Flavonoides*: subdivídense en flavonas, flavanois, flavanóns e flavonois. Dentro das flavonas destacan a apixenina e a luteolina [34], que se poden atopar en forma libre ou glicosilada [35]; o eriodictiol ou a súa forma glicosilada eriodictiol-7-O-glucósido pertencentes ao grupo das flavanonas; e o flavanonol taxifolina [25, 32].

- *Cumarinas*: presentan o esqueleto básico fenilpropanoide, pero difiren dos fenilpropanoides simples en que a cadea lateral forma unha estrutura cíclica. O que máis destaca na rama da oliveira é a esculetina [32].

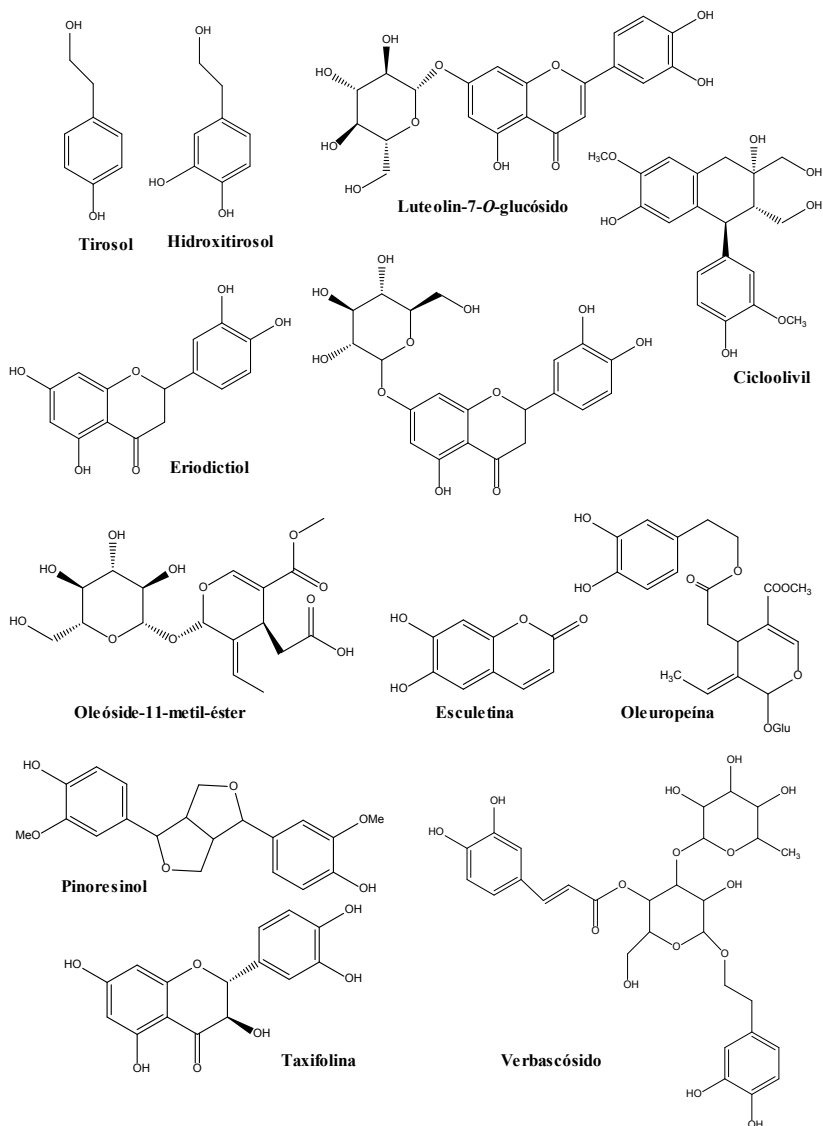


Figura 1. Estructuras dos principais compostos fenólicos determinados nas ramas das oliveiras autóctonas galegas

Ata o de agora, as investigacións científicas centráronse no ámbito do estudo do aceite de oliva virxe obtido a partir de variedades autóctonas; non obstante, cabe ter

en conta que toda a oliveira é unha fonte extraordinaria de antioxidantes naturais e outros compostos de alto valor engadido con propiedades beneficiosas para a saúde [36, 37]. Polo tanto, o obxectivo deste traballo foi estudar a potencialidade dos residuos da poda das variedades autóctonas galegas para obter compostos bioactivos que se poidan usar nas industrias alimentaria, cosmética ou farmacéutica. Para alcanzar este obxectivo foi preciso determinar o contido en compostos fenólicos totais e a capacidade antioxidante, así como o perfil fenólico dos residuos da oliveira.

2. Material e métodos

2.1. Recollida e acondicionamento das podas das oliveiras

Recolléronse podas das oliveiras autóctonas galegas mansa de Figueiredo e brava galega na zona de Ribas do Sil, entre as provincias de Ourense e Lugo. Unha vez recollidas, transportáronse á Facultade de Ciencias (Campus de Ourense) para acondionalas (secado, esfolla, moenda e obtención de lotes) (figura 2).



Figura 2. Podas das oliveiras autóctonas recollidas na zona de Ribas do Sil (esquerda) e tras o seu acondicionamento (dereita)

2.2. Extracción sólido-líquido dos compostos fenólicos

A extracción dos compostos fenólicos realizouse seguindo o protocolo proposto por Xie e colaboradores (2021) [32]. Mesturáronse, aproximadamente, 3,0 g de materia prima en po de cada unha das variedades estudadas con EtOH:H₂O (90:10, v/v) na relación sólido-líquido 1:30. A extracción realizouse durante 30 minutos a temperatura ambiente mediante a extracción asistida por ultrasóns. A continuación, o extracto re-

colleuse por filtración ao baleiro, retirouse un volume de 4 mL para a súa caracterización mediante métodos espectrofotométricos e o volume restante concentrouse ao baleiro mediante un evaporador rotatorio ata alcanzar un volume final de 5 mL, que se empregou para a súa caracterización mediante métodos cromatográficos. Todas as fraccións filtráronse a través de filtros de PET 20/25 0,20 μm e almacenáronse en conxelación a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ antes da súa análise.

2.3. Caracterización espectrofotométrica dos extractos

2.3.1. Determinación de compostos fenólicos totais

A determinación dos compostos fenólicos totais realizouse seguindo o método de Folin-Ciocalteu [38]. O estándar utilizado para cuantificar foi o ácido gálico e os resultados expresáronse en *mg* equivalentes de ácido gálico por *kg* de rama de oliveira seca.

2.3.2. Determinación da capacidade antioxidante

A capacidade antioxidante dos extractos determinouse utilizando os tres métodos complementarios DPPH, TEAC e FRAP, seguindo a metodoloxía proposta por Brand-Williams e colaboradores (1995) [39], Re e colaboradores (1999) [40] e Benzie e Strain (1996) [41], respectivamente. O estándar utilizado para todos os ensaios foi o Trolox e os resultados expresáronse en μmol de Trolox por *kg* de rama de oliveira seca.

2.4. Caracterización cromatográfica do perfil fenólico

Para identificar e cuantificar os compostos fenólicos utilizouse un HPLC con desgasificador e unha bomba de gradiente Spectra System P4000, un automostrador AS3000, unha columna C18 (4,6 x 150 mm, 5 μm), de Phenomenex (California, EUA); e un detector de matriz de fotodíodos (do inglés, *Diode Array Detector DAD*). Estableceu-se un fluxo de 0,4 mL de fase móbil das seguintes fases móbiles: auga acidificada 0,5 % con ácido acético v/v (A): acetonitrilo (B), co seguinte gradiente: 0 min, 95 % (A):5 % (B); 40 min, 60 % (A):40 % (B); 50 min, 30 % (A):70 % (B); 65 min, 0 % (A):100 % (B); 70 min, 95 % (A):5 % (B).

A identificación dos compostos fenólicos atopados nas mostras analizadas baseouse no uso de patróns puros, tempo de retención e lonxitude de onda característica (táboa 1). Construíronse curvas de calibración para cada estándar (cicoolivil, eriodictiol, eriodictiol-7-O-glucósido, esculetina, hidroxitirosol, luteolina-7-O-glucósido, oleosi-

de-11-metil-éster, oleuropeína, pinoresinol, taxifolina, tirosol, verbascósido) utilizando dez solucións metanólicas a diferentes niveis de concentración dende os 0,2 ata os 280 mg/L.

Táboa 1. Compostos fenólicos, tempo de retención (tr) e lonxitude máxima de absorción do rango visible do espectro (λ)

Compostos fenólicos	tr (min)	λ (nm)
Hidroxitirosol	10,80	280
Tirosol	15,35	276
Esculetina	18,60	268
Oleoside-1-metil éster	18,95	240
Cicoolivil	22,00	282
Eriodictiol-7-O-glucósido	27,11	285
Verbascósido	27,30	285
Luteolina-7-O-glucósido	27,51	253
Taxifolina	28,61	288
Oleuropeína	33,83	280
Eriodictiol	40,02	290
Pinoresinol	41,62	280

2.5. Análise estatística

A análise estatística das mostras levouse a cabo coa axuda do programa estatístico Statgraphics Plus v. 5.1 de Magnugistics (Rockville, Maryland, EUA). Realizouse unha análise da varianza (ANOVA) dunha vía para un nivel de confianza do 95 % e unha proba de diferenza significativa honesta de Tukey para determinar as diferenzas significativas (p -valor < 0,05) entre as dúas variedades estudadas.

3. Resultados e discusión

Para realizar a caracterización química da fracción fenólica das ramas das oliveiras utilizáronse métodos espectrofotométricos (Folin-Ciocalteu, DPPH, FRAP e TEAC) para ter unha visión global do contido en compostos con carácter antioxidante, e un método cromatográfico (HPLC-DAD) que nos permita identificar, illadamente, os compostos fenólicos presentes nos citados extractos e cuantificar a súa contribución individual no contido total de compostos antioxidantes.

3.1. Caracterización espectrofotométrica dos extractos

A determinación do contido fenólico total levouse a cabo mediante o método de Folin Ciocalteu e a capacidade antioxidante mediante os métodos DPPH, FRAP e TEAC. Os resultados obtidos expóñense na figura 3.

O método de Folin Ciocalteu trátase dun método espectrofotométrico sinxelo, robusto e aceptado pola comunidade científica, que proporciona un valor aproximado do contido fenólico total. Os compostos fenólicos presentes na mostra en contacto co reactivo de Folin Ciocalteu provocan a aparición dunha coloración azul (reacción de redución) que presenta un máximo de absorción a 765 nm e que se cuantifica baseándose nunha recta patrón dun fenol de referencia (habitualmente ácido gálico ou ácido cafeico). Tal e como se amosa na figura 3, os resultados obtidos son moi similares para as dúas variedades estudadas, o contido en compostos fenólicos totais é 10719 mg/kg para brava galega e 10250 mg/kg para mansa de Figueiredo.

A presenza de compostos fenólicos nos alimentos considérase de interese debido á súa capacidade antioxidante. Estes son capaces de estabilizar os radicais libres xerados no organismo como consecuencia do estrés oxidativo. Estes radicais poden afectar tanto á estrutura do ADN coma aos lípidos de membrana e á de moitas proteínas [42]. Para determinar a capacidade antioxidante existe un elevado número de métodos que permiten avaliala, todos eles con vantaxes e inconvenientes, o que dificulta a súa elección. Por iso é preciso avaliala desde distintas perspectivas que poidan dar unha información ampla e fiable. Un dos mecanismos máis importantes para prever a oxidación é o secuestro de radicais libres, polo que foron propostos numerosos métodos baseados en incorporar ao medio un radical, habitualmente unha molécula estable comercial ou un radical xerado no propio medio de reacción, e comprobar como lle afecta a presenza dun antioxidante. Pertencen a este grupo de métodos os ensaios coñecidos polas abreviaturas DPPH e TEAC [43]. O DPPH, nome polo que se coñece este método, é o nome común do 2,2-difenil-1-picril hidrazilo, un radical libre coloreado que se engade directamente nun medio metanólico ao medio fenólico de estudo, e provoca a súa estabilización e, ao mesmo tempo, unha perda de cor. Esta perda de cor é cuantificable por espectrofotometría a unha lonxitude de onda de 517 nm [44]. O TEAC (do inglés, *Trolox equivalent antioxidant capacity*) emprega como radical libre un radical catiónico formado pola oxidación do ABTS (2,2'-azino-bis-[3-etil benzotiazolin-6-sulfonato de amonio]) con persulfato de potasio. Este radical, do mesmo xeito ca no DPPH, tamén

sobre unha perda de cor cando se estabiliza e pode cuantificarse por espectrofotometría a unha lonxitude de onda de 734 nm [44]. O ensaio FRAP (do inglés, *Ferric reducing antioxidant power*) é un método baseado na capacidade para reducir metais. Esta técnica foi desenvolvida por Benzie e Stain (1996) [41] como método de medida da capacidade antioxidante plasmática, aínda que posteriormente foi aplicado a mostras de alimentos. Baséase na capacidade dos compostos antioxidantes para reducir o ión férrico (Fe^{3+}) a ión ferroso (Fe^{2+}), e este ión atópase formando un complexo coa 2, 4, 6-tri(2-piridil)-s-triazina (TPTZ) que presenta un máximo de absorbancia a unha lonxitude de onda de 593 nm [44].



Figura 3. Contido fenólico total (Folin Ciocalteu) e capacidade antioxidante (DPPH, FRAP e TEAC) das ramas das oliveiras das variedades autóctonas galegas. Os degradados indican a contribución de cada unha das tres extraccións realizadas ao valor total.

Na figura 3 recóllese a capacidade antioxidante dos extractos obtidos a partir das ramas das oliveiras das variedades brava galega e mansa de Figueiredo. Tal e como se pode observar, a capacidade antioxidante é similar entre ambas as variedades, independentemente do método escollido. Así, segundo o método DPPH, brava galega

amosa un valor de 27254 $\mu\text{mol Trolox/kg}$ e mansa de Figueiredo 26215 $\mu\text{mol Trolox/kg}$. Segundo o método TEAC, brava galega presenta un valor de capacidade antioxidante de 64285 $\mu\text{mol Trolox/kg}$ fronte a 59046 $\mu\text{mol Trolox/kg}$ de mansa de Figueiredo. É para o método FRAP, onde mansa de Figueiredo amosa unha lixeira maior capacidade antioxidante (41694 $\mu\text{mol Trolox/kg}$) fronte a brava galega (40672 $\mu\text{mol Trolox/kg}$). Nun traballo previo realizado por Conde e colaboradores (2009) [24], onde se avaliou o efecto da temperatura durante o procesamento térmico (autohidrólise e explosión de vapor) de restos da poda de oliveira (incluíndo ramas e follas) no contido fenólico dos extractos de acetato de etilo obtidos da fase líquida, os extractos xerados a partir de autohidrólise (na que se emprega auga como único disolvente) a 170 °C e explosión de vapor a 200 °C foron os que amosaron unha maior capacidade antioxidante segundo os métodos DPPH e TEAC. O potencial redox dos sales Fe^{3+} usados no ensaio FRAP é comparable ao do ABTS, aínda que o pH ao que se realizan os ensaios son diferentes (ácido e neutro, respectivamente). Pode concluírse que o poder redutor e a capacidade de eliminación de radicais dos extractos obtidos de ambos os tratamentos foron dependentes da concentración e obtiveron un máximo cando o tratamento se realizou ás temperaturas máis baixas no rango estudado.

Salido e colaboradores (2015) [25] avaliaron a capacidade antioxidante da rama da oliveira de dez variedades españolas cultivadas nas mesmas condicións ambientais e agronómicas: cornicabra, oliva de folla branca, *lechín* de Sevilla, manzanilla de Sevilla, *empeltre*, arbequina, farga, gorda sevillana, *verdial* de Badajoz, xunto con picual para os efectos comparativos. Os resultados amosaron unha capacidade antioxidante moi diferente entre elas ao aplicar o método DPPH. A que amosou unha maior capacidade antioxidante foi picual, seguida de cornicabra, farga, *lechín* de Sevilla, manzanilla de Sevilla, arbequina, gorda sevillana, *empeltre*, oliva de folla branca e, por último, *verdial* de Badajoz. Estas diferenzas na capacidade antioxidante poden deberse a que estean contribuíndo na medida outros compostos fenólicos diferentes aos identificados e cuantificados mediante cromatografía neste traballo. A capacidade antioxidante é maior para os compostos derivados da oleuropeína (como a oleaceína ou a oleuropeína aglicona), hidroxitirosol (alcol fenólico), ácido gálico (ácido fenólico) e luteolina (flavonoide) debido á presenza na súa estrutura química dun grupo hidroxilo na posición orto [45].

3.2. Caracterización cromatográfica do perfil fenólico

Tal e como se indicou na introdución, os subprodutos da oliveira poden utilizarse para a alimentación animal ou como combustible, pero a miúdo simplemente tí-

rarse, quémanse ou móense e esparéxense directamente no campo. Isto cáusalles danos ao solo e prexuízos ambientais. En xeral, a xestión destes subprodutos representa un custo crecente para os produtores, que son os responsables da súa xestión e eliminación. Á súa vez, estes subprodutos da oliva son ricos en moléculas de alto valor engadido como compostos fenólicos pertencentes ás familias dos secoiridoides, lignanos, flavonoides, ácidos fenólicos e alcois fenólicos simples; e triterpenos como os ácidos maslínico, oleanólico, ursólico e eritrodiol. Así, constitúen un vasto recurso de moléculas bioactivas [46, 47, 48, 49]. Para levar a cabo a identificación individual dos compostos fenólicos das ramas das oliveiras autóctonas galegas, brava galega e mansa de Figueiredo, unha vez optimizadas as condicións cromatográficas adaptando o método proposto por Xie e colaboradores (2021) [32], rexistrouse o *tr* e o espectro UV-Vis que permitiu obter a λ máxima para cada un dos patróns individuais (táboa 1). A continuación, inxectáronse as fraccións obxecto de estudo e obtivéronse os perfís cromatográficos recollidos na figura 4. A concentración dos compostos fenólicos identificados en ambas as variedades resúmese na táboa 2. Tal e como se pode observar, o composto máis abundante nas dúas variedades foi a oleuropeína (7421,8 mg/kg e 3757,7 mg/kg para brava galega e mansa de Figueiredo, respectivamente), seguido do verbascósido (1455,2 mg/kg e 951,6 mg/kg para brava galega e mansa de Figueiredo, respectivamente), ambos pertencentes á familia química dos secoiridoides. Estes dous compostos representan o 80 % e o 90 % do total dos compostos fenólicos identificados en brava galega e mansa de Figueiredo, respectivamente. A oleuropeína tamén amosou concentracións moi elevadas na variedade italiana *leccino* (143794 mg/kg), aproximadamente o dobre ca en Frantoio e Moraiolo, con concentracións de 82720 e 60232 mg/kg, respectivamente [32].

No traballo previo realizado por Conde e colaboradores (2009) [24], a oleuropeína amosou unha concentración dende 4700 mg/kg no tratamento de autohidrólise a 170 °C ata 15300 mg/kg no tratamento con explosión de vapor a 200 °C. Estas concentracións son similares ás atopadas para as variedades galegas e manifesta a importancia da temperatura durante o procesamento térmico. A medida que aumenta a temperatura de extracción, diminúe a concentración de oleuropeína que se vai degradando nos seus constituíntes.

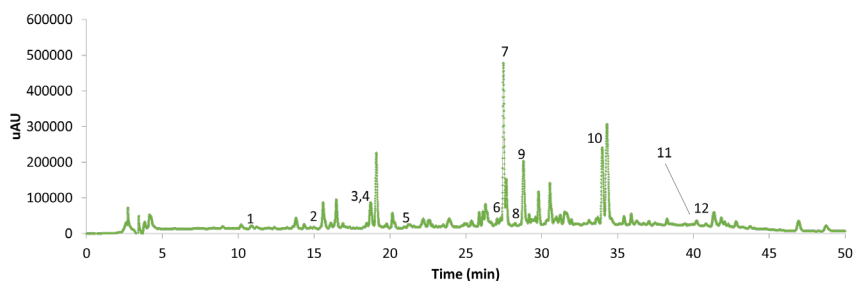
Salido e colaboradores (2015) [25] tamén avaliaron a composición fenólica da rama da oliveira das dez variedades españolas (cornicabra, oliva de folla branca, *lechín* de Sevilla, manzanilla de Sevilla, *empeltre*, arsequina, farga, gorda sevillana, *verdial* de Badajoz e picual). A oleuropeína está presente en todos os extractos de acetato de etilo

de todas as variedades estudadas, excepto en *empeltre*, farga e oliva de folla branca. As concentracións atopadas van dende 11880 mg/kg ata 42300 mg/kg para gorda sevillana e picual, respectivamente.

Outro composto incluído dentro da familia química dos secoiridoides é o ligustrósido, que tamén está presente en todas as variedades españolas estudadas con concentracións dende 13280 mg/kg ata 35000 mg/kg para *empeltre* e picual, respectivamente [25].

O flavanonol taxifolina foi o segundo composto maioritario determinado en brava galega, amosando unha concentración de 1082,2 mg/kg. Este composto tamén se atopou nunha concentración elevada en *frantoio*, *leccino* e *moraiolo* (4197, 9416 e 5017 mg/kg, respectivamente), ao igual ca o isómero de taxifolina glucósido nas tres variedades italianas (3364, 12247 e 2257 mg/kg, respectivamente) [32]. Pola contra, a concentración atopada en mansa de Figueiredo é moi inferior (98,7 mg/kg).

(A)



(B)

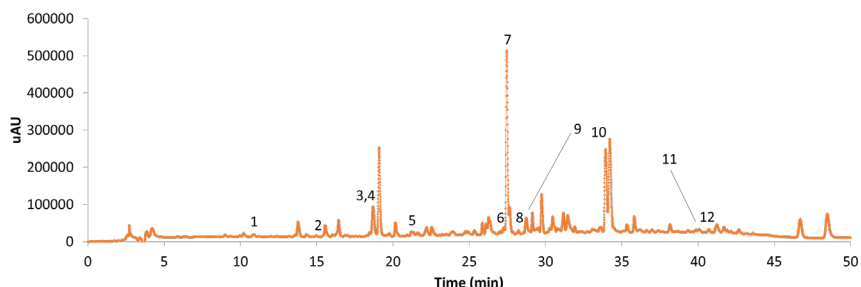


Figura 4. Perfil cromatográfico dos compostos fenólicos determinados nas ramas das oliveiras das variedades brava galega (A) e mansa de Figueiredo (B). A identificación correspóndese con (1) hidroxitirosol, (2) tirosol, (3) esculetina, (4) oleoside-11-metil éster, (5) cicoolivil, (6) eriodictiol-7-*O*-glucósido, (7) verbascósido, (8) luteolina-7-*O*-glucósido, (9) taxifolina, (10) oleuropeína, (11) eriodictiol e (12) pinoresinol.

Dentro da familia química dos flavonoides, o eriodictiol só se atopou en brava galega (25,6 mg/kg), en *moraiolo* (6786 mg/kg, [32]) e en todas as variedades españolas estudadas por Salido e colaboradores (2015) [25], con concentracións que abranguen dende 3000 mg/kg para *empeltre* ata 71030 mg/kg para gorda sevillana; o seu derivado, o eriodictiol-7-*O*-glucósido, amosou unha concentración máis elevada en brava galega fronte a mansa de Figueiredo (110,1 mg/kg vs. 47,9 mg/kg). No estudo realizado por Xie e colaboradores (2021) [32] nas tres variedades italianas, amósanse valores inferiores deste composto para *frantoio* (240 mg/kg) comparado con *leccino* e *moraiolo* (2466 e 3540 mg/kg, respectivamente).

Táboa 2. Compostos fenólicos identificados na fracción fenólica das ramas das oliveiras autóctonas galegas determinados por HPLC-DAD (en mg/kg)

Compostos fenólicos	Brava galega	Mansa de Figueiredo
Alcois fenólicos		
Hidroxitirosol	215,7±22,9 ^a	94,1±2,8 ^b
Tirosol	12,8±1,5 ^a	7,3±0,9 ^b
	228,5	101,4
Secoirroides		
Oleuropeína	7421,8±1390,8 ^a	3757,7±259,9 ^b
Verbascósido	1455,2±286,6 ^a	951,6±23,1 ^b
	8877,0	4709,3
Flavonoides		
Eriodictiol	25,6±8,0	-
Eriodictiol-7- <i>O</i> -glucósido	110,1±13,5 ^a	47,9±6,8 ^b
Luteolina-7- <i>O</i> -glucósido	270,2±31,9 ^a	71,0±5,9 ^b
Taxifolina	1082,2±143,4 ^a	98,7±7,0 ^b
	1488,1	217,6
Cumarinas		
Esculetina	460,7±54,7^a	209,0±7,9^b
Total	11054,3	5237,3

Diferentes letras indican diferenzas estatisticamente significativas entre as dúas variedades calculadas usando un ANOVA ($p < 0,05$). Número de determinacións realizadas ($n = 3$).

O composto luteolina-7-*O*-glucósido amosou unha maior concentración en brava galega ca en mansa de Figueiredo (270,2 mg/kg vs. 71,0 mg/kg) e só está presente nas variedades italianas *leccino* e *moraiolo* (647 e 181 mg/kg, respectivamente, [32]).

A esculetina, un derivado da cumarina, presenta un contido relevante tanto en mansa de Figueiredo (209,0 mg/kg) coma en brava galega (460,7 mg/kg), ao igual ca

en *frantoio*, *leccino* e *moraiolo* (2286, 3352 e 1021 mg/kg, respectivamente) [32]. Este composto pode considerarse como un marcador para a rama da oliveira, xa que ata o de agora non foi determinado noutros tecidos dela, segundo a bibliografía consultada nas bases de datos de Scopus e Web of Knowledge.

Dentro da familia química dos alcois fenólicos, tanto o hidroxitirosol (215,7 mg/kg vs. 94,1 mg/kg) coma o tirosol (12,8 mg/kg vs. 7,3 mg/kg) amosaron unha concentración máis elevada en brava galega fronte a mansa de Figueiredo. De todos os xeitos, a concentración de hidroxitirosol nas variedades galegas é moi inferior á atopada por Xie e colaboradores (2021) [32] en *frantoio*, *leccino* e *moraiolo* (3216, 5647 e 2010 mg/kg, respectivamente); non obstante, é similar á atopada nas dez variedades españolas estudadas por Salido e colaboradores (2015) [25], con concentracións que van dende 170 mg/kg ata 2960 mg/kg para a oliva de folla branca e gorda sevillana, respectivamente. No estudo realizado por Conde e colaboradores (2009) [24], o hidroxitirosol é o composto maioritario con concentracións dende 25400 mg/kg para o tratamento con explosión de vapor a 220 °C ata 100000 mg/kg para o tratamento de autohidrólise a 210 °C. Esta tendencia coincide coa diminución observada na oleuropeína ao aumentar a temperatura posto que, ao degradarse, vai aumentando a concentración dos seus constituíntes, entre eles o hidroxitirosol.

O tirosol tamén amosa unha concentración moi inferior nas variedades galegas fronte ás dez variedades españolas (con concentracións dende 210 mg/kg ata 1460 mg/kg para manzanilla de Sevilla e arbequina, respectivamente, [25]). As concentracións atopadas por Conde e colaboradores (2009) [24] van dende 1700 mg/kg para o tratamento con explosión de vapor a 200 °C ata 5200 mg/kg para o tratamento de autohidrólise a 230 °C.

En xeral, a variedade brava galega (11054,3 mg/kg) amosou unha maior concentración de compostos fenólicos ca a mansa de Figueiredo (5237,3 mg/kg), polo que se pode concluír que a primeira delas amosa un maior potencial para obter compostos bioactivos (táboa 2). Con todo, é preciso afondar na identificación dos restantes compostos recorrendo a outros tipos de analizadores como o triplo *cuadrapolo* (QQ-MS/MS) ou os de tempo de voo (QTOF) que faciliten a elucidación da estrutura dos compostos e/ou posibles metabolitos. Certamente, é vital coñecer a composición das materias primas para definir os procesos adecuados que permitan recuperar as substancias de

alto valor, e que poden constituír ingredientes para a formulación de complementos alimenticios, cosméticos e produtos farmacéuticos.

Se comparamos estes resultados cos obtidos por espectrofotometría (figura 3), obsérvase que son coincidentes para brava galega pero non para mansa de Figueiredo, onde a concentración obtida por cromatografía é a metade da obtida por espectrofotometría. Isto pode deberse a que nesta última medida estean contribuíndo outros compostos fenólicos non identificados e cuantificados mediante cromatografía neste traballo. Se observamos os resultados da táboa 2 podemos ver que a diferenza radica no composto fenólico oleuropeína. Segundo diversos estudos, a oleuropeína illada exerce un potente potencial antioxidante e ten unha elevada capacidade antirradicalaria, que promove a inhibición da oxidación de lipoproteínas de baixa densidade [50]. Este resultado abre novas vías de estudo dedicadas a comprender as posibles sinerxías ou antagonismos entre os diversos compostos fenólicos presentes nos extractos de residuos da poda da oliveira das variedades brava galega e mansa de Figueiredo. Cabe salientar que a elevada capacidade antioxidante e o complexo perfil fenólico avaliado neste estudo serven de base na determinación do potencial dos residuos da poda das oliveiras para ser reutilizados nas industrias alimentaria, cosmética ou farmacéutica.

4. Conclusións

Neste traballo propónse a valorización dos constituíntes das podas da oliveira como fonte de compostos de elevado interese terapéutico ou nutricional. Deste xeito, preténdese satisfacer a crecente demanda que marca a sociedade actual cada vez máis concienciada coa necesidade de cambiar certos patróns na obtención de bens de interese industrial por outros a partir de recursos naturais renovables. Os subprodutos da oliveira son ricos en moléculas de alto valor engadido como compostos fenólicos e triterpenos, polo que constitúen un vasto recurso de moléculas bioactivas. Concretamente, os restos das podas das variedades autóctonas galegas brava galega e mansa de Figueiredo amosaron concentracións moi elevadas de compostos fenólicos pertencentes ás familias químicas dos alcois fenólicos, secoiridoides, flavonoides e cumarinas. En xeral, a variedade brava galega amosou unha maior concentración de compostos fenólicos ca mansa de Figueiredo, polo que, a priori, semella presentar un maior potencial de cara a obter compostos bioactivos que se poidan usar na industria con diferentes fins. En canto aos compostos fenólicos individuais, destacaron a oleu-

ropeína e o verbascósido, en ambas as variedades, con concentracións arredor do 80-90 % do total dos compostos fenólicos identificados. A taxifolina e a esculetina tamén amosaron concentracións elevadas, esta última moi interesante xa que se pode considerar como marcador da poda da oliveira porque ata o de agora non foi determinada noutros tecidos dela. A capacidade antioxidante medida empregando tres métodos espectrofotométricos amosa resultados similares para as dúas variedades. Segundo os métodos DPPH e TEAC, a variedade brava galega amosa unha lixeira maior capacidade ca a mansa de Figueiredo; e segundo o método FRAP, é a mansa de Figueiredo a que amosa unha lixeira maior capacidade antioxidante fronte á brava galega. O contido en compostos fenólicos e a elevada capacidade antioxidante fan deste subproduto unha biomasa moi interesante na procura de posibles antioxidantes co obxectivo de xestionar e de minimizar os residuos no contexto dun proceso sostible baseado nunha bioeconomía circular.

Agradecementos

Esta investigación foi financiada pola Deputación Provincial de Ourense mediante as axudas concedidas na convocatoria de axudas a grupos de investigación do campus de Ourense (INOUE22-06B) ao proxecto con título «Recuperación e avaliación de compostos bioactivos presentes nas podas de oliveiras autóctonas galegas». P. Reboledo-Rodríguez agradécelle o financiamento ao MCIN/AEI/10.13039/501100011033 polo contrato IJC2019-038895-I. S. Rivas agradécelles o financiamento ao MCIN/AEI/10.13039/501100011033 e á Unión Europea a través dos fondos NextGenerationEU/PRTR do seu contrato RYC2021-031964-I e ao MCIN/AEI/10.13039/501100011033 polo contrato IJC2018-037665. M. Figueiredo-González agradécelle á Universidade de Vigo polo seu contrato «Programa de retención de talento, 2021». R. Pérez-Gregorio agradécelles o financiamento ao MCIN/AEI/10.13039/501100011033 e á Unión Europea a través dos fondos NextGenerationEU/PRTR do seu contrato RYC2021-033224-I.

5. Bibliografía

- [1] Fernández de la Cigoña Nuñez, E., Martínez-Tamuxe, X. (2003). O aceite en Galicia. Guía das lagaretas castrexo-romanas, medievais e modernas. Asociación Galega para a Cultura e a Ecoloxía (AGCE), Instituto Galego de Estudos Mariños (IGEM), Galicia, España, 23-24.

- [2] Gago, P., Santiago, J. L., Boso, S., Martínez, M. C. (2019). The forgotten, ancient olive trees of the Spanish northwest: A first molecular and botanical analysis. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 17(2), e0702.
- [3] MAPA. (2022). Avance de datos de Olivar, 2021. <https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/agricultura/superficies-producciones-anuales-cultivos/>
- [4] Espinosa-Sánchez, J. (2010). *Mito y Realidad de Aceite de Quiroga*. Lugo (Spain): GDR Ribeira Sacra.
- [5] Reboredo-Rodríguez, P., González-Barreiro, C., Cancho-Grande, B., Simal-Gándara, J. (2014). Quality of extra virgin olive oils produced in an emerging olive growing area in north-western Spain. *Food Chemistry*, 164, 418-426.
- [6] Reboredo-Rodríguez, P., González-Barreiro, C., Cancho-Grande, B., Simal-Gándara, J., Trujillo, I. (2018). Genotypic and phenotypic identification of olive cultivars from northwestern Spain and characterization of their extra virgin olive oils in terms of fatty acid composition and minor compounds. *Scientia Horticulturae*, 232, 269-279.
- [7] Reboredo-Rodríguez, P., González-Barreiro, C., Cancho-Grande, B., Valli, E., Bendini, A., Gallina Toschi, T. et al. (2016). Characterization of virgin olive oils produced with autochthonous Galician varieties. *Food Chemistry*, 212, 162-171.
- [8] Figueiredo-González, M., Reboredo-Rodríguez, P., González-Barreiro, C., Simal-Gándara, J., Valentão, P., Carrasco-Pancorbo, A., et al. (2018). Evaluation of the neuroprotective and antidiabetic potential of phenol-rich extracts from virgin olive oils by in vitro assays. *Food Research International*, 106, 558-567.
- [9] Reboredo-Rodríguez, P., González-Barreiro, C., Cancho-Grande, B., Forbes-Hernández, T. Y., Gasparrini, M., Afrin, S., et al. (2018). Characterization of phenolic extracts from Brava extra virgin olive oils and their cytotoxic effects on MCF-7 breast cancer cells. *Food and Chemical Toxicology*, 119, 73-85.
- [10] Smil, V. (1999). Crop Residues: Agriculture's Largest Harvest - Crop residues incorporate more than half of the world's agricultural phytomass. *BioScience*, 49(4), 299-308.
- [11] Sadh, P. K., Duhan, S., Duhan, J. S. (2018). Agro-industrial wastes and their utilization using solid state fermentation: a review. *Bioresources and Bioprocessing*, 5(1), 1-15.
- [12] Picchi, G., Lombardini, C., Pari, L., Spinelli, R. (2018). Physical and chemical characteristics of renewable fuel obtained from pruning residues. *Journal of Cleaner Production*, 171, 457-463.
- [13] Keshtkar, H., Ashbaugh, L. L. (2007). Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon particulate emission factors from agricultural burning. *Atmospheric Environment*, 41(13), 2729-2739.

- [14] Ranga, N. R. (2022). Crop Residues, their Types, Management and Uses. <https://www.farmpractices.com/crop-residues-types-management-uses>
- [15] Valenzuela, H. (2020). The use of crop residues on the farm. CTAHR Hānai`Ai Sustainable Agriculture Newsletter. Univ. Hawaii Coop. Extension Service. Winter.
- [16] Ruiz, E., Cara, C., Ballesteros, M., Manzanares, P., Ballesteros, I., Castro, E. (2006). Ethanol production from pretreated olive tree wood and sunflower stalks by an SSF process. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 130(1-3), 631-643.
- [17] Jung, C. G. (2008). Pyrolysis and Gasification of Industrial Waste Towards Substitution Fuels Valorisation. *High Temperature Materials and Processes*, 27(5), 299-304.
- [18] García Martín, J. F., Cuevas, M., Feng, C., Mateos, P. Á., García, M. T. (2020). Energetic Valorisation of Olive Biomass: Olive-tree pruning, olive stones and pomaces. *Processes*, 8(5), 511.
- [19] Repullo, M. A., Carbonell, R., Hidalgo, J., Rodríguez-Lizana, A., Ordóñez, R. (2012). Using olive pruning residues to cover soil and improve fertility. *Soil and Tillage Research*, 124(4), 36-46.
- [20] UGR. University of Granada (2009). Olive industry waste, such as olive pits, pomace and pruning remains used to decontaminate sewage. <https://www.sciencedaily.com/releases/2009/06/090603091304.htm>
- [21] Hemmasi, A. H. (2012). Manufacturing paper from olive wood by soda, sulphite and kraft pulping. *World Applied Sciences Journal*, 18(4), 510-513.
- [22] Romero-García, J. M., López-Linares, J. C., Contreras, M. del M., Romero, I., Castro, E. (2022). Exploitation of olive tree pruning biomass through hydrothermal pretreatments. *Industrial Crops and Products*, 176, 114425, 1-9.
- [23] Tsukamoto, H. (1984). Lignans from bark of Olea plants. *Chemical Pharmaceutical Bulletin*, 32(11), 1460-1462.
- [24] Conde, E., Cara, C., Moure, A., Ruiz, E., Castro, E., Domínguez, H. (2009). Antioxidant activity of the phenolic compounds released by hydrothermal treatments of olive tree pruning. *Food Chemistry*, 114(3), 806-812.
- [25] Salido, S., Pérez-Bonilla, M., Adams, R. P., Altarejos, J. (2015). Phenolic Components and Antioxidant Activity of Wood Extracts from 10 Main Spanish Olive Cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(29), 6493-6500.
- [26] de la Rosa, L. A., Moreno-Escamilla, J. O., Rodrigo-García, J., Alvarez-Parrilla, E. (2018). Phenolic Compounds. In E. Yahia & A. Carrillo-Lopez (Eds.), *Postharvest Physiology and Biochemistry of Fruits and Vegetables*, (pp. 253-271). Elsevier Inc.

- [27] Japón-Luján, R., Luque De Castro, M. D. (2007). Small branches of olive tree: A source of biophenols complementary to olive leaves. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(11), 4584-4588.
- [28] Pérez-Bonilla, M., Salido, S., Van Beek, T. A., Altarejos, J. (2014). Radical-scavenging compounds from olive tree (*Olea europaea* L.) wood. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(1), 144-151.
- [29] Souilem, S., Fki, I., Kobayashi, I., Khalid, N., Neves, M. A., Isoda, H., et al. (2017). Emerging technologies for recovery of value-added components from olive leaves and their applications in food/feed industries. *Food and Bioprocess Technology*, 10(2), 229-248.
- [30] Laguerre, M., López Giraldo, L. J., Piombo, G., Figueroa-Espinoza, M. C., Pina, M., Benaissa, M. et al. (2009). Characterization of olive-leaf phenolics by esi-ms and evaluation of their antioxidant capacities by the cat assay. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(12), 1215-1225.
- [31] Soler-Rivas, C., Espín, J. C., Wichers, H. J. (2000). Oleuropein and related compounds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(7), 1013-1023.
- [32] Xie, P., Cecchi, L., Bellumori, M., Balli, D., Giovannelli, L., Huang, L., et al. (2021). Phenolic Compounds and Triterpenes in Different Olive Tissues and Olive Oil By-Products, and Cytotoxicity on Human Colorectal Cancer Cells: The Case of Frantoio, Moraiolo and Leccino Cultivars (*Olea europaea* L.). *Foods*, 10(11), 2823, 1-17.
- [33] Tuberoso, C. I. G., Orrù, C. D. (2008). Phenolic compounds in food. *Progress in Food Chemistry*, 4, 1-45.
- [34] Talhaoui, N., Taamalli, A., Gómez-Caravaca, A. M., Fernández-Gutiérrez, A., Segura-Carretero, A. (2015). Phenolic compounds in olive leaves: Analytical determination, biotic and abiotic influence, and health benefits. *Food Research international*, 77(2), 92-108.
- [35] Christophoridou, S., Dais, P. (2009). Detection and quantification of phenolic compounds in olive oil by high resolution 1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 633(2), 283-292.
- [36] Araújo, M., Pimentel, F. B., Alves, R. C., Oliveira, M. B. P. P. (2015). Phenolic compounds from olive mill wastes: Health effects, analytical approach and application as food antioxidants. *Trends in Food Science and Technology*, 45(2), 200-211.
- [37] Zhou, M., Zhang, R. H., Wang, M., Xu, G. B., Liao, S. G. (2017). Prodrugs of triterpenoids and their derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 131, 222-236.
- [38] Singleton, V. L., Rossi, J. A. (1965). Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16(3), 144-158.

- [39] Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., Berset, C. (1995). Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*, 28(1), 25-30.
- [40] Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M. Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26(9-10), 1231-7.
- [41] Benzie, I. F., Strain, J. J. (1996). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of antioxidant power: the FRAP assay. *Analytical Biochemistry*, 239(1), 6-70.
- [42] Cicerale, S., Lucas, L., Keast, R. (2010). Biological activities of phenolic compounds present in virgin olive oil. *International Journal of Molecular Sciences*, 11(2), 458-479.
- [43] Soler-Cantero, A. (2009). Estudio de la capacidad antioxidante y la biodisponibilidad de los compuestos fenólicos del aceite de oliva. Primeras etapas en el desarrollo de un aceite de oliva funcional. Tese de Doutoramento (Universitat de Lleida).
- [44] Mesa-Vanegas, A. M., Gaviria, C. A., Cardona, F., Sáez-Vega, J.A., Trujillo, S. B., Rojano, B. A. (2010). Actividad antioxidante y contenido de fenoles totales de algunas especies del género *Calophyllum*. *Revista Cubana de Plantas Medicinales*, 15(2), 13-26.
- [45] Artajo, L. S.; Romero, M. P.; Morelló, J. R.; Motilva, M. J. (2006). Enrichment of refined olive oil with phenolic compounds: evaluation on their antioxidant activity and their effect on the bitter index. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(16), 6079–6088.
- [46] Bellumori, M., Cecchi, L., Romani, A., Mulinacci, N., Innocenti, M. (2018). Recovery and stability over time of phenolic fractions by an industrial filtration system of olive mill wastewater: A three-year study. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(7), 2761-2769.
- [47] Bendini, A., Cerretani, L., Carrasco-Pancorbo, A., Gomez-Caravaca, A. M., Segura-Carretero, A., Fernandez-Gutierrez, A., et al. (2007). Phenolic molecules in virgin olive oils: A survey of their sensory properties, health effects, antioxidant activity and analytical methods. An overview of the last decade. *Molecules*, 12(8), 1679-1719.
- [48] Cecchi, L., Innocenti, M., Melani, F., Migliorini, M., Conte, L., Mulinacci, N. (2017). New isobaric lignans from refined olive oils as quality markers for virgin olive oils. *Food Chemistry*, 219, 148-157.
- [49] Guinda, Á., Rada, M., Delgado, T., Gutiérrez-Adánez, P., Castellano, J. M. (2010). Pentacyclic triterpenoids from olive fruit and leaf. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(17), 9685-9691.
- [50] Hassen, I., Casabianca, H., Hosni, K. (2015). Biological activities of the natural antioxidant oleuropein: Exceeding the expectation - A mini-review. *Journal of Functional Foods*, 18, 926-940.

Proxectos INOOU 2022

Vicerreitoría do
Campus de Ourense

Universidade de Vigo