

Tratamiento de efluentes de aceitunas verdes empleando materiales catalíticos-adsorbentes: diseño y escalado

Green olive effluent treatment using catalytic-adsorbent materials:
desing and scaling-up

Presentación: 4 y 5 de Octubre de 2022

Doctoranda:

Karen Daiana Santos

Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional – Argentina
ksantos@frc.utn.edu.ar

Directora:

Dolores María Eugenia Álvarez / Mónica Elsie Crivello

Codirectora:

Silvia Nazaret Mendieta / Diana Ondina Labuckas

Resumen

El presente trabajo comienza recientemente a desarrollarse por lo que se presenta principalmente el plan de tesis doctoral y resultados preliminares. El objetivo es desarrollar un proceso tecnológico adecuado para el tratamiento de efluentes de la industria olivícola que permita la degradación de los contaminantes presentes en el líquido remanente, previo a su disposición final. Para ello, se trabajará sobre una empresa ubicada en el Noroeste de la Provincia de Córdoba. Se estudiará la capacidad adsorbente de diferentes materiales como pretratamiento de los efluentes, para su posterior degradación vía catálisis heterogénea empleando procesos avanzados de oxidación, tales como tecnología foto-Fenton. Como catalizador, se sintetizarán y caracterizarán ferritas empleando diferentes métodos de síntesis. Se determinarán las mejores condiciones de proceso mediante el modelado con redes neuronales artificiales para, finalmente, diseñar el escalado de planta piloto del proceso del tratamiento de efluentes, a partir del desarrollado a escala laboratorio.

Palabras clave: Efluentes Olivícolas, Materiales Adsorbentes, Materiales Catalíticos, Fotocatálisis Heterogénea

Abstract

This work has recently begun to develop, so the thesis plan and preliminary results are mainly presented. The objective is to develop an adequate technological process for the treatment of effluents from the olive industry that allows the degradation of the contaminants in the effluent, prior to its final disposal. For this, work will be carried out on a company located in the Northwest of the Province of Córdoba. The adsorbent capacity of different materials will be studied as pretreatment of effluents, for their subsequent degradation via heterogeneous catalysis using advanced oxidation processes such as photo-Fenton technology. As a catalyst, ferrites will be synthesized and characterized using different synthesis methods. The best process conditions will be

determined by modeling with artificial neural networks to finally design the scaling of the pilot plant for the effluent treatment process, based on the one developed on a laboratory scale.

Keywords: Olive effluents, Adsorbent Materials, Catalytic Materials, Heterogeneous Photocatalysis

Introducción

El olivo, *Olea europea* L., pertenece a la familia botánica *Oleaceae*, con especies distribuidas en las regiones tropicales y templadas del mundo. El género *Olea* comprende a unas treinta y cinco especies, siendo *O. europea* L. la única de la familia con fruto comestible (Álvarez, 2013).

En la elaboración de aceitunas de mesa, el principal objetivo es la remoción, al menos parcial, del amargor natural del fruto para tornarlo aceptable como alimento o aperitivo. Para este fin los frutos son tratados con una solución de hidróxido de sodio (Cocido), lo que provoca un aumento en la permeabilidad de la piel, modifica la estructura celular, reduce la textura, produce la hidrólisis de la oleuropeína (eliminando el amargor propio del fruto) y disuelve una proporción considerable de azúcares y minerales (Sánchez Gómez et al., 2000). La concentración de NaOH depende de distintos factores: variedad de aceituna, temperatura y grado de madurez, y el tiempo de tratamiento termina cuando la solución penetra hasta las 2/3 partes del fruto. Luego de este proceso, los frutos se lavan para eliminar la mayor parte del NaOH. Los Lavados pueden ser estacionarios y dinámicos, y se realizan en forma consecutiva. Finalmente se colocan en salmuera de concentración variable en cloruro de sodio. En este tipo de preparaciones, la fermentación característica es láctica y transcurre a expensas de la población microbiana proveniente del fruto (Hurtado et al., 2010). El tiempo en el que permanece la aceituna en salmuera depende del tratamiento previo, variedad, temperatura, microorganismos, etc. A nivel local, esta etapa puede durar 5 meses o más. Luego, se hace la selección por tamaño y posterior envasado.

Durante la elaboración de aceitunas verdes, se utilizan grandes caudales de agua, que se transforman en efluentes con elevada concentración de polifenoles, cloruros, altos contenidos de fósforo, sulfuros, elevada demanda química y biológica de oxígeno (DQO, DBO) y sólidos sedimentables. Estos son de naturaleza diversa y se consideran tóxicos para vegetales, animales y microorganismos. En este sentido, el vertido de las aguas residuales de la producción olivícola es un problema ecológico significativo para las regiones donde se concentra la producción (Sánchez et al., 2012; Rincón-Llorente et al., 2018).

En la actualidad, las empresas de la región noroeste de Córdoba, al igual que las industrias de orden internacional, no disponen de tecnología adecuada para el tratamiento de los desechos olivícolas en estudio (Goharian et al., 2018). Una solución tradicional hasta ahora ha sido el almacenamiento de los efluentes, provenientes del Cocido y Lavado, en balsas de evaporación. Estas balsas tienen una capacidad limitada, por lo que cuando rebalsan, surge la necesidad de construir otras nuevas, ocasionando problemas en el sector, como el aumento de la superficie ocupada, generación de malos olores e insectos, y la contaminación de cuencas hídricas, entre otros.

En este sentido, el desarrollo de nuevas propuestas de tratamiento puede contribuir al acondicionamiento de dichos efluentes para minimizar su impacto ambiental.

Muchos de los contaminantes generados pueden ser eliminados mediante métodos de precipitación y/o adsorción; por ejemplo, con carbón activado, bentonitas y óxidos mixtos (Chammem et al., 2005; Cámara Olivícola de San Juan, 2018). Específicamente, para la remoción de contaminantes industriales con alto contenido en polifenoles, pueden utilizarse procesos avanzados de oxidación (PAOs), ya que son capaces de degradar completamente y convertir un amplio espectro de compuestos orgánicos e inorgánicos, en productos inocuos y/o biodegradables. Dentro de las técnicas basadas en PAOs, los procesos Foto-Fenton en combinación con un catalizador heterogéneo, resultan de gran interés (Babuponnusami et al., 2014).

Los óxidos mixtos provenientes de hidróxidos dobles laminares (HDL) y/o ferritas sintéticas se constituyen como una buena opción para ser utilizados como catalizadores en PAOs. Dichos materiales han sido empleados en reacciones de adsorción o degradación de compuestos fenólicos, como el fenol propiamente dicho, colorantes industriales, herbicidas y contaminantes emergentes tipo fármacos (Chammem et al., 2005; Shahid et al., 2013; Phuong et al., 2016, Agú et al., 2020).

Por otro lado, mediante el modelado matemático se crean representaciones de procesos, en fase de simulación, que permiten la reproducción del experimento en posteriores análisis, para su experimentación o evaluación. Dentro de los disponibles, las Redes Neuronales Artificiales (RNA) permiten simular diferentes procesos de características no lineales (Goharian et al., 2018; Álvarez et al., 2019). Esta herramienta puede ser empleada para la representación de procesos de tratamiento de efluentes, constituyendo la plataforma de estudio para su evaluación y mejora.

Por último, mediante el escalado se logra la puesta en marcha de un proceso en base a resultados de investigaciones realizadas en instancias de menor escala, planteando, por ejemplo, el método de “principio de semejanza” (Anaya-Durand et al., 2018).

Desarrollo

Para la caracterización de los aspectos físico-químicos de los efluentes generados durante el proceso de elaboración de aceitunas verdes, se tomarán muestras de los efluentes (aguas de Cocido y Lavado) en una empresa representativa del noroeste de Córdoba, siguiendo el protocolo indicado por el decreto 847/16 de la Pcia. de Córdoba (Secretaría de Recursos Hídricos, 2016).

Para estudiar la capacidad adsorbente de diferentes materiales como pretratamiento de los efluentes, se propone evaluar carbón activado, alúmina activa, zeolita, gel de sílice, arcillas, etc. Se analizará la relación masa adsorbente/volumen de efluente a tratar; filtrado por gravedad o mecánica, refrigeración/calentamiento del sistema, entre otros.

El desarrollo de ferritas sintéticas se llevará a cabo empleando diferentes métodos de síntesis, por el método sol-gel y citrato utilizando el método Pechini (Gerbaldo et al., 2021) y por coprecipitación a partir de precursores HDL (Agú et al., 2020). Se estudiarán diferentes relaciones catiónicas, velocidad y tiempo de agitación, orden de agregado de los reactivos, etc. Con el fin de lograr la mayor cantidad de fase espinela, se estudiarán diferentes temperaturas de calcinación.

Una vez convenido el/los materiales adsorbentes y catalíticos a utilizar, se realizará la caracterización de las propiedades físico-químicas por diversas técnicas instrumentales.

La evaluación de la actividad catalítica de los materiales sintetizados, a escala laboratorio, se llevará a cabo en un reactor discontinuo con recirculación, construido con dos tubos concéntricos, empleando una fuente de emisión monocromática UV (254 nm-8W) o un tubo de borosilicato, si la fuente de emisión es visible. Inicialmente se explorarán rangos de concentración de efluente, se variará la concentración de H₂O₂ como oxidante, catalizador y pH.

Se evaluará el tiempo de vida media y la reutilización de los materiales más activos para ambos procesos; pretratamiento y proceso avanzado de oxidación, con el fin de conocer su tiempo de desactivación.

También se desarrollarán modelos matemáticos basados en redes neuronales artificiales que caractericen la evolución de los procesos de degradación probados. Se utilizarán programas informáticos, tales como Matlab®. A partir de estos modelos se determinará la combinación de parámetros operativos que optimicen la degradación del efluente. La capacidad predictiva de los modelos diseñados se realizará a través de comprobaciones empleando datos experimentales reales adicionales.

Por último, se diseñará el escalado de planta piloto del proceso del tratamiento de efluentes, a partir del desarrollado a escala laboratorio. Para ello, se tendrán en cuenta los datos obtenidos y se considerarán relaciones de similitud geométrica, dinámica, térmica, másica y bioquímica (Anaya-Durand et al., 2018) como así también caudales de efluente a tratar, volúmenes de almacenamiento, tiempos de proceso, recursos energéticos, etc.

Resultados

Los efluentes generados durante el proceso de elaboración de aceitunas verdes de una industria representativa de Cruz del Eje, Córdoba, durante el período 2022, tanto de la etapa de Cocido (C), como la del Lavado Estacionario (LE), fueron caracterizados con el objetivo de contar con información precisa para evaluar alternativas en su tratamiento.

Parámetro	Cocido	Lavado	Metodología
-----------	--------	--------	-------------

Compuestos fenólicos [mg/L]	1839,00	1690,00	Folin-Ciocalteu
Sólidos sedimentables en 2 hs [ml/L]	1,50	1,00	SM 2540 Método F
Sólidos suspendidos totales [mg/L]	6.958,00	2296,00	SM 2540 Método D
DBO5 [mg/L]	11.000,00	19.000,00	SM 5210 Método B
DQO [mg/L]	21.753,02	38.451,12	SM 5220 Método D
Sustancias solubles en éter etílico [mg/L]	1.101,00	1.151,00	SM 5520 Método B
SM: Standard Methods for the examination of water and wastewater, 23rd Edition.			

Tabla 1. Caracterización de líquidos en el final del Cocido (C) y del Lavado Estacionario (LE), 2022.

Con el fin de realizar una comparación entre efluentes de diferentes periodos, a continuación, se presentan los valores obtenidos en un muestreo realizado en el año 2018.

Parámetro	Cocido	Lavado	Metodología
Compuestos fenólicos [mg/L]	2.410,00	3.020,00	Folin-Ciocalteu
Sólidos sedimentables en 2 hs [ml/L]	0,30	0,70	SM 2540 Método F
Sólidos suspendidos totales [mg/L]	3.846,00	5.282,00	SM 2540 Método D
DBO5 [mg/L]	27.500,00	37.500,00	SM 5210 Método B
DQO [mg/L]	40.470,00	49.836,50	SM 5220 Método D
Sustancias solubles en éter etílico [mg/L]	24,84	13,02	SM 5520 Método B
SM: Standard Methods for the examination of water and wastewater, 23rd Edition.			

Tabla 2. Caracterización de líquidos en el final del Cocido (C) y del Lavado estático (LE), 2018 (Alvarez et al., 2018).

Se puede observar que los valores correspondientes a DBO y DQO en el año 2022 son mayores al final del Lavado que del Cocido, en concordancia con los obtenidos en el año 2018, donde los valores de DBO y DQO resultaron ser un 23% y 36% mayores para el Lavado que para el Cocido, respectivamente.

Por lo tanto, los líquidos provenientes de ambos procesos se consideran líquidos con contenido de compuestos susceptibles a ser biodegradados, puesto que la relación DBO/DQO es inferior al valor 2,5 informado por Hernández Muñoz (2001). Sin embargo, la presencia de compuestos refractarios o que resultan tóxicos para microorganismos, como los fenoles, así como los elevados niveles de pH, complejizan la utilización de un tratamiento biológico para remediar efluentes olivícolas. Además, el carácter estacionario de los efluentes que, en Argentina, se generan principalmente de febrero-mayo complicaría la puesta en marcha y mantenimiento del sistema microbiológico aplicado, aumentando los costos del sistema.

Por otro lado, durante el período 2022 se observó que la concentración de fenoles totales resultó de 1830 mg/L para los efluentes provenientes del Cocido y 1690 mg/L para los provenientes del Lavado. Este valor fue menor que en años anteriores, evidenciando el carácter variable del efluente. En cuanto a las sustancias solubles en éter etílico, parámetro que se relaciona con presencia de aceites y grasas, el valor encontrado al final del Lavado es un tanto mayor que el de Cocido, y mayores a los encontrados en 2018. En cuanto a sólidos disueltos evaluados a 2 horas, el líquido al final del Cocido presenta una relación 1,5:1 en su contenido respecto al del final del Lavado. Esto no se observó en el año 2018, donde los valores del Lavado casi duplicaron a los del Cocido, y además, fueron un tanto menores. Respecto a sólidos totales en suspensión, el líquido tomado al final del Lavado contiene un 33% menos que el del Cocido; en cuanto en 2018, el líquido tomado al final del Cocido contenía un 27% menos que el del Lavado.

Conclusiones

Los efluentes del proceso de elaboración de aceitunas verdes de un establecimiento representativo de Cruz del Eje, Córdoba se caracterizaron en los siguientes parámetros: DBO, DQO, sólidos en suspensión, sustancias solubles en éter etílico y compuestos fenólicos.

Estos resultados confirman que los líquidos provenientes de las etapas del proceso analizadas deben someterse a tratamientos específicos para disminuir los niveles, antes de su disposición final. Además, comparando los valores obtenidos durante el año 2022, en relación al 2018, queda clara la variabilidad de la carga contaminante en el efluente, en los procesos de Cocido y Lavado, y durante los distintos periodos.

Con el presente trabajo se espera innovar en el tratamiento de efluentes de aceitunas, utilizando procesos avanzados de oxidación, así como también contribuir al desarrollo sostenible en la industria olivícola mediante la proyección a escala piloto del tratamiento propuesto. La intención última de la investigación es aportar en la disminución de la contaminación ambiental (tanto de cauces, suelos y agua) y lograr una eficiencia en el uso del agua, recurso muy importante para el desarrollo económico y social de la provincia, aportando de esta manera a los Objetivos del Desarrollo Sostenible (ODS) para el año 2030 (*Naciones Unidas, 2018*).

Referencias

- Anaya-Durand, Alejandro, & Pedroza-Flores, Humberto (2008). Escalamiento, el arte de la ingeniería química: Plantas piloto, el paso entre el huevo y la gallina. *Tecnología, Ciencia, Educación*, 23(1),31-39.
- Agú U., Mendieta S., Gerbaldo M., Crivello M., Casuscelli S. (2020). A highly active heterogeneous Fenton-like system based on cobalt ferrite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (4):1702.
- Álvarez D. (2013). *Obtención de aceitunas negras naturales. Estudio de procesos fermentativos que optimicen la calidad del producto*. [Tesis doctoral, Universidad Nacional de Córdoba].
- Álvarez D., Bálsamo N., Modesti M., Crivello M. (2019). *Comparison of neural networks. an estimation model in yield of monoglycerides from biodiesel by-product*. *J. Eng. Sci. Technol. Rev.*12 (4):103.
- Álvarez, D. M. E., Labuckas, D. O., Almada, A., Arancegui, J., Carrillo, G., Ibañez, M., Ramello, M. F., Crivello, M. E., (2018). *Caracterización de efluentes de aceitunas verdes de Cruz del Eje, Córdoba*. IV Congreso Argentino de Ingeniería – X Congreso Argentino de Enseñanza de la Ingeniería. Córdoba.
- Babuponnusami, A. and Muthukuma, K. (2014). *A Review on Fenton and Improvements to the Fenton Process for Wastewater Treatment*. *J. of Env. Chem. Eng.*, 2, 557-572.
- Cámara Olivícola de San Juan (2018). *La Olivicultura argentina*. <https://www.argentina.gob.ar/noticias/nuevo-centro-tecnologico-olivicola-en-la-rioja>
- Chammem N., Kachouri M., Mejri M., Peres C., Boudabous A., Hamdi M. (2005). *Bioresour. Technol.* 96:1311.
- Decreto 847 de 2016. Reglamentación de estándares y normas sobre vertidos para la preservación del recurso hídrico provincial. Gobierno de la provincial de Córdoba, Secretaría de Recursos Hídricos. Bolefín Oficial, 21 de Julio de 2016. <http://boletinoficial.cba.gov.ar/wp-content/4p96humuzp/2016/07/847-dec.pdf>.
- Garrido Fernández A., García García P., López López A., Arroyo López F. (2002). *Tecnología de la elaboración de aceitunas de mesa y aceite de oliva*. Instituto de la Grasa. Enciclopedia del Olivo del TDC-OLIVE, Madrid.

Gerbaldo M., Marchetti S., Elías V., Mendieta S., Crivello M. (2021). *Degradation of anti-inflammatory drug diclofenac using cobalt ferrite as photocatalyst*. Chem. Eng. Res. Des. 166:237.

Goharian N., Moghimi S., Kalani H., Vaezi N. (2018). *Dynamic Modeling of the Electromyographic and Masticatory Force Relation Through Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System Principal Dynamic Mode Analysis*. Iranian J. Med. Phys. 15 (2):78.

Hernandez Muñoz, A. (2001). *Depuración y desinfección de aguas residuales*. Madrid: Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. pag. 151.

Hurtado, A., Reguante, C., Bordons, A., Rozès, N. (2010). *Evaluation of a single and combined inoculation of a Lactobacillus pentosus starter for processing cv. Arbequina natural green olives*. Food Microbiology, 27, 731-740.

Naciones Unidas (2018), *La Agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sostenible: una oportunidad para América Latina y el Caribe* (LC/G. 2681-P/Rev. 3), Santiago.

Nimo M., Garciarena I., Ministerio de Agroindustria, Presidencia de la Nación Argentina. (2017). *Caracterización de plantaciones de olivares a partir de imágenes Landsat. I reunión Comisión Regional cuyo*.

http://www.agroindustria.gov.ar/sitio/areas/ss_alimentos_y_bebidas/

Pablo Sánchez, Jesica De Angelis (2012). *Análisis Tecnológico Sectorial 2*. Centro Interdisciplinario de Estudios en Ciencia, Tecnología e Innovación. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>

Phuong N., Beak M., Huy B., Lee Y. (2016). *Adsorption and photodegradation kinetics of herbicide 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid with MgFeTi layered double hydroxides*. Chemosphere. 146: 51-59.

Rincón-Llorente B., De la Lama-Calvente D., Fernández-Rodríguez M., Borja-Padilla R. (2018). *Table Olive Wastewater: Problem, Treatments and Future Strategy. A Review*. Front. Microbiol. 9:1641.

Sánchez Gómez, A., Montañó Asquerino, A., Romero Barranco, C., García García, P., De Castro, A., Gómez Millán, A. (2000). *Prácticas de Química y Microbiología*. XII Curso de elaboración de aceitunas de mesa. Dep. de Biotec. de Alim.. Sevilla: Ed. Cons. Sup. de Inv. Cient. (CSIC). (Ed.).

Shahid M., Jingling L., Ali Z., Shakir I., Warsi M., Parveen R., Nadeem M. (2013). *Photocatalytic degradation of methylene blue on magnetically separable MgFe₂O₄ under visible light irradiation*. Chem. Physics. 139: 566.