

# Materiales Fotocatalíticos-Adsorbentes para el Tratamiento de Efluentes de Aceitunas Verdes

## Photocatalytic-Adsorbent Materials for Green Olive Wastewater Treatment

Presentación: 8-9/10/2024

### Doctoranda:

**Karen Daiana SANTOS**

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

### Directoras:

**Dolores María Eugenia ÁLVAREZ**

**Mónica Elsie CRIVELLO**

### Codirectoras:

**Silvia Nazaret MENDIETA**

**Diana Ondina LABUCKAS**

### Resumen

La industria de las aceitunas verdes genera anualmente grandes cantidades de aguas residuales durante las fases de tratamiento alcalino, lavado de aceitunas y fermentación en salmuera. El elevado contenido orgánico y de compuestos fenólicos de estas aguas, es un problema regional para las zonas donde se concentra la producción. Se realizó la caracterización y comparación de los efluentes provenientes de una laguna de evaporación, provistos por una industria representativa del noroeste de Córdoba, durante dos períodos consecutivos. Se caracterizó el carbón activado que intervino en el pre-tratamiento del efluente, como así también la relación concentración-tiempo adecuada para su pre-tratamiento. Se presentan también los resultados de la caracterización de diferentes óxidos mixtos de Fe, que serán utilizados en un posterior tratamiento, como fotocatalizadores empleando tecnología foto-fenton.

Palabras clave: Efluentes Olivícolas, Materiales Adsorbentes, Materiales Fotocatalíticos

### Abstract

The table olive industry generates large quantities of wastewater annually during the alkaline treatment, olive washing and brine fermentation stages. The high organic and phenolic compound content of this water is a regional problem for the areas where production is concentrated. The characterization and comparison of effluents from an evaporation pond provided by a representative industry in the northwest of Cordoba during two consecutive periods was carried out. The activated carbon involved in the pre-treatment of the effluent was characterised, as well as the concentration-time relationship suitable for its pre-treatment. The results of the characterisation of different Fe mixed oxides, which will be used in a subsequent treatment as photocatalysts using photo-Fenton technology, are also presented.

Keywords: Olive Effluents, Adsorbent Materials, Catalytic Materials

## Introducción

La producción mundial de aceitunas verdes alcanzó aproximadamente 3 millones de toneladas entre 2017 y 2020 (Statista, 2022). En Argentina, desde la Federación Olivícola se estima una producción de 76.000 tn de aceitunas de mesa por año (FOA, 2022). Entre las distintas variedades comerciales, las verdes al estilo español son las más consumidas (Papadaki y Mantzouridou, 2016).

El procesamiento de las aceitunas verdes incluye un tratamiento con hidróxido de sodio (lejía), seguido de un lavado con agua y una fermentación en salmuera. Los flujos de agua residual generados en cada etapa contienen una elevada carga orgánica, compuesta principalmente por compuestos fenólicos (CF) y azúcares reductores (AR), los cuales incrementan la demanda química y orgánica de oxígeno (DQO, DBO, respectivamente). Además, los efluentes de lejía y agua de lavado se caracterizan por poseer pH elevado, alrededor de 12,0, en contraste con el efluente de salmuera acidificada, cuyo pH promedio es de 4,0 (Ayed et al., 2017). En general, ambos efluentes se mezclan y almacenan en estanques de evaporación (Rincon-Llorente, et al., 2018). Este tipo de instalación tiene varios problemas asociados, como la producción de gases malolientes por bacterias putrefactivas o metanogénicas en condiciones ambientales no controladas (Papadaki y Mantzouridou, 2016). Por ello, se estudian opciones para el tratamiento de dichos efluentes.

La adsorción con carbón activado (CA) es el proceso con mayor aplicación industrial para la reducción o eliminación de contaminantes (Mishra, et al., 2024). Los CF presentes en el efluente pueden adsorberse en CA a través de la acción simultánea de mecanismos físicos y químicos. La adsorción depende de la estructura porosa y química superficial del carbón, así como también de la concentración y naturaleza de los CF y pH de la solución (Álvarez, et al. 2016).

Por otro lado, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) son métodos adecuados para el tratamiento de aguas industriales, capaces de degradar y convertir una amplia gama de compuestos orgánicos e inorgánicos en productos inocuos o biodegradables (Rincon-Llorente et al., 2018). Dentro de los PAOs, la tecnología foto-fenton ha demostrado ser efectiva en la degradación de contaminantes en agua (Liang, et al., 2023). Los óxidos mixtos de Fe, derivados de hidróxidos dobles laminares (HDL), y/o ferritas sintéticas, se presentan como materiales fotocatalíticos prometedores para ser utilizados en procesos foto-fenton (Hossenni et al., 2017). En este sentido, la síntesis de materiales fotocatalíticos es requerida para la implementación de este tipo de tratamientos en la industria.

En el presente trabajo se realizó la caracterización y comparación de los efluentes provenientes de una laguna de evaporación, provistos por una industria representativa del noroeste de Córdoba, durante 2 períodos consecutivos (2023 y 2024). A su vez, se describen las características físico-químicas del CA que intervino en el pre-tratamiento del efluente del período 2023, como así también la relación concentración-tiempo adecuada para su pre-tratamiento.

Finalmente, se presentan los resultados de la caracterización de diferentes óxidos mixtos de Fe, que serán utilizados en un posterior tratamiento, como fotocatalizadores empleando tecnología foto-fenton.

## Desarrollo

Se caracterizó la mezcla de efluentes provenientes del proceso de elaboración de aceitunas verdes, de los años 2023 y 2024, mediante las siguientes determinaciones: pH (potenciometría); contenido en compuestos fenólicos (Otham et al., 2019); Demanda Química de Oxígeno (APHA, 1995, 5220-D); Demanda Bioquímica de Oxígeno (APHA, 1995, 5210-B) y contenido de azúcares reductores (Miller G.L., 1959).

La caracterización física del CA Cicarelli (0,5-1,0 mm) Pro-análisis, se llevó a cabo utilizando la isoterma de N<sub>2</sub> a 77K, generada a 300 °C, empleando un equipo ASAP 2020 Plus. El área superficial se determinó aplicando la ecuación propuesta por Brunauer, Emmet y Teller (BET). La acidez y la basicidad total se determinaron por el método de Boehm (Bohem, 1966). El punto isoeléctrico (pH<sub>pi</sub>) del material adsorbente, corresponde al valor de pH en el cual la potencial Z es cero (Amaringo y Hormaza, 2013). Para las mediciones se utilizó un equipo Nano

Zetasizer ZS90. El punto de carga cero (pHpcc), definido como el valor de pH en el cual la carga neta total (externa e interna) sobre la superficie del material adsorbente es neutra, se determinó por el método de titulación de masas (Amaringo y Hormaza, 2013). Se estudiaron distintas curvas de adsorción, variando la concentración de CA entre 1-40 g/L y el tiempo de adsorción entre 0-24 h (no presentadas). La isoterma de adsorción se obtuvo para las concentraciones en el equilibrio de CF (Ce), a las 24 h. El seguimiento de la concentración de CF, para dar cuenta de la capacidad de adsorción del CA se hizo empleando la técnica de Folin-Ciocalteu. Los datos experimentales se compararon con los modelos de adsorción de Langimur, Frenndurich y Temkin, considerando el coeficiente de correlación R<sup>2</sup> como indicador del grado de ajuste.

Por otro lado, se sintetizaron cinco series de HDL utilizando el método de coprecipitación, con una relación teórica de M<sup>2+</sup>/ Fe<sup>3+</sup> de 1,6 y 3, siendo M<sup>2+</sup>: Mg<sup>2+</sup> y Co<sup>2+</sup> o Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> (Tabla 1). Las fuentes catiónicas utilizadas fueron Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Se analizaron las características de los materiales empleando las siguientes técnicas: Difracción de rayos X (DRX), mediante un equipo PHILIPS PW3830 de radiación CuKα, a una velocidad de corrido de ¼ min en 2θ de 5° a 70°. La asignación de los picos se llevó a cabo empleando la base de datos de Inorganic Crystal Structure Database (ICSD); Área Superficial Específica BET, equipo Pulse Chemisorb 2700 – Micromeritics, con desgasado 390°C; el valor de energía de band gap (Eg), se obtuvo graficando: (F(R) hν)<sup>2</sup> versus hν, utilizando la ecuación de Kubelka–Munk (K-M), empleando un espectrofotómetro Jasco V-650, en el rango de 200-800 nm; espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), equipo K Alpha Thermo Fisher Scientific, se determina el porcentaje superficial molar para cada material.

Series	Fe <sup>+3</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Co <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>
<b>a</b> H <sub>0,25</sub> Co <sub>0,05</sub> Mg <sub>0,35</sub>	0,25	0,35	0,05	0,00
<b>b</b> H <sub>0,25</sub> Co <sub>0,3</sub> Mg <sub>0,45</sub>	0,25	0,45	0,30	0,00
<b>c</b> H <sub>0,25</sub> Co <sub>0,45</sub> Mg <sub>0,3</sub>	0,25	0,30	0,45	0,00
<b>d</b> H <sub>0,25</sub> Co <sub>0,3</sub> Zn <sub>0,15</sub> Mg <sub>0,3</sub>	0,25	0,30	0,30	0,15
<b>e</b> H <sub>0,25</sub> Co <sub>0,15</sub> Zn <sub>0,3</sub> Mg <sub>0,3</sub>	0,25	0,30	0,15	0,30

Tabla 1. Fracciones molares teóricas empleadas para cada serie sintetizada de materiales.

## Resultados

Los valores de los parámetros estudiados en los efluentes obtenidos de la laguna de evaporación, se observan en la Tabla 2.

Período	Parámetro				
	pH	CF [mg/L]	AR [mg/L]	DBO <sub>5</sub> [mg/L]	DQO [mg/L]
<b>2023</b>	7,77	6093,00	257,73	6990,00	21308,00
<b>2024</b>	9,04	13235,00	926,11	15500,00	25220,00

Tabla 2. Caracterización de líquidos procedentes del proceso de elaboración de aceitunas verdes almacenados en la laguna de evaporación, periodo 2023 y 2024.

Se observó que las concentraciones de compuestos orgánicos (AR y CF), DQO y DBO<sub>5</sub>, fueron menores en el periodo 2023 respecto al de 2024. La diferencia en la carga contaminante puede deberse a las variables presentes durante el procesamiento del fruto, como la variedad y estado de madurez, y las condiciones climáticas atravesadas (Ayed, L. et al., 2017). La biodegradabilidad (relación DBO<sub>5</sub>/DQO) de los efluentes fue de 0,33 en el año 2023 y de 0,61 en el 2024, por lo que se clasifican como “poco biodegradable” (Ardila et al. 2012).

En relación a la caracterización del CA, se observó que este exhibe características estructurales favorables para la adsorción de CF, con una isoterma tipo IVa (IUPAC, 2015) característico de materiales micro-mesoporosos y un área superficial elevada de 1059 m<sup>2</sup>/g (Tabla 3). Por otro lado, presenta una gran cantidad de grupos superficiales ácidos, principalmente carboxílicos (-COOH) y fenólicos (-OH), que le confieren una carga superficial negativa (Amaringo y Hormaza, 2013). Estas características no favorecen la adsorción de CF, de naturaleza aniónica. Los mismos son retenidos mayormente en superficies cargadas positivamente, con mayor predominio de grupos superficiales básicos (Álvarez, et al. 2016).

	Área BET m <sup>2</sup> /g	Grupos ácidos totales [mmol/g]	Grupos básicos totales [mmol/g]	pHpcc	pHp <sub>i</sub>
CA	1059	0,80962	0,35622	9,5	5,1

Tabla 3. Características físico químicas del CA.

El pH<sub>p<sub>i</sub></sub> y pH<sub>pcc</sub> permite determinar la carga superficial del carbón según el pH del medio. Dado que corresponden a valores de carga cero en el material, un pH en el medio por encima del pH<sub>p<sub>i</sub></sub> y pH<sub>pcc</sub>, genera una superficie cargada negativamente, en tanto que un pH menor, una superficie cargada positivamente. Por lo tanto, como el efluente evaluado presentó un valor de pH ligeramente básico (7,77), cuando el carbón se introdujo (pH<sub>pcc</sub> > pH<sub>efluente</sub> > pH<sub>p<sub>i</sub></sub>), su superficie externa se cargó negativamente, debido a la disociación de los grupos superficiales ácidos. La cara interna del material, localizada esencialmente en los microporos y algunos mesoporos, se cargó positivamente, por ser el pH del medio menor al punto de carga en el equilibrio (pH<sub>pcc</sub>).

Como se puede observar en la figura 3.A, la reducción de CF en el efluente estudiado, fue un 13% mayor a pH libre que a pH inducido de 12 (40 g/L – 24h). De esta manera, la adsorción de CF se favorece con valores de pH en el efluente por debajo del pH<sub>pcc</sub>, debido a la formación que cargas positivas en el material.

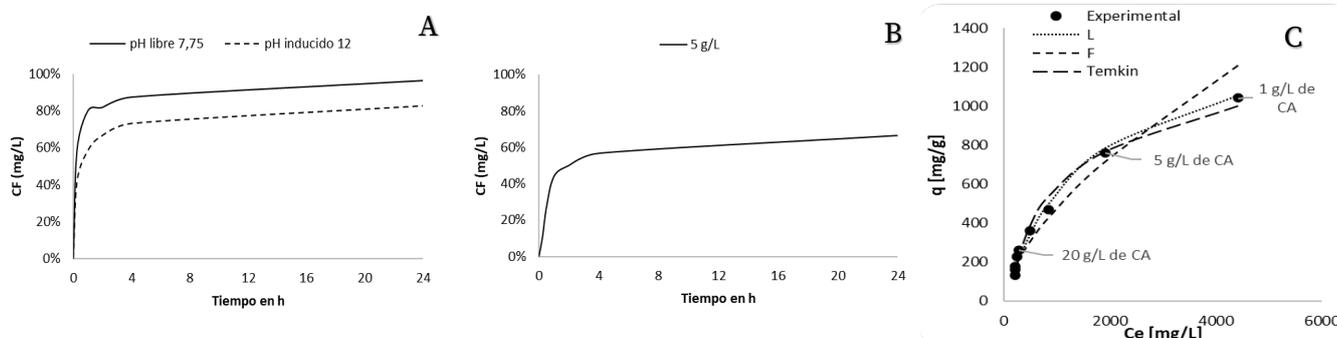


Figura 3.A. Adsorción de CF a distinto pH; B. Adsorción de CF a 5 g/L de CA; C. Isoterma de adsorción para CA.

En la Figura 3.B se presenta la curva de adsorción obtenida para 5 g/L de CA en el efluente evaluado. En la misma se observa una disminución de compuestos fenólicos de 27% a los 30 minutos y de 66% a las 24h. De las distintas curvas de adsorción, se obtuvieron las isotermas de CF en CA, a pH libre (Figura 3.C). Del gráfico se deduce que el rendimiento de la adsorción, representado como la cantidad adsorbida de CF por gramo de CA (q), aumenta de 133,15 a 1042,39 mg/g a medida que las concentraciones de CA disminuyen de 40 a 1 g/L (●), respectivamente. Este aumento es más pronunciado a concentraciones menores de 20 g/L (q=262,20 mg/g). Esto sugiere que el aumento de la concentración de CA por encima de los 20 g/L, no causa un incremento significativo en la adsorción de CF, indicando que se ha alcanzado una condición de saturación. Se logró el mejor ajuste con la isoterma de Langmuir, con una correlación R<sup>2</sup>: 0,977. Según este modelo, la capacidad máxima de adsorción en la monocapa (Q<sub>max</sub>) es de 1428 mg/g. La afinidad entre el adsorbente y el adsorbato, representado por la constante R<sub>L</sub> de 0,523, indica que el proceso de adsorción fue favorable (Mejía G. H. et al., 2018). Por último, la constante de adsorción del modelo, KL, fue de 0,0006 dm<sup>3</sup>/mg.

En relación a la caracterización de diferentes óxidos mixtos de Fe, en la Figura 4, se muestran los difractogramas correspondientes a cada serie de HDL (A) y óxidos mixtos (B). Luego de la calcinación a 600 °C, la estructura de láminas desaparece, observándose la fase espinela (\*) en todos los materiales. En las series a-d se identificaron las reflexiones (200) y (220), características de la fase MgO (Δ) en estructura periclase; mientras que, en la muestra con mayor contenido de zinc, se identificó ZnO (+) en estructura hexagonal. No se evidenció la formación de óxidos aislados de Co, ni de Fe, por lo que se puede inferir que la fase presente corresponde a óxidos mixtos: ferrita de Co, Mg y Zn.

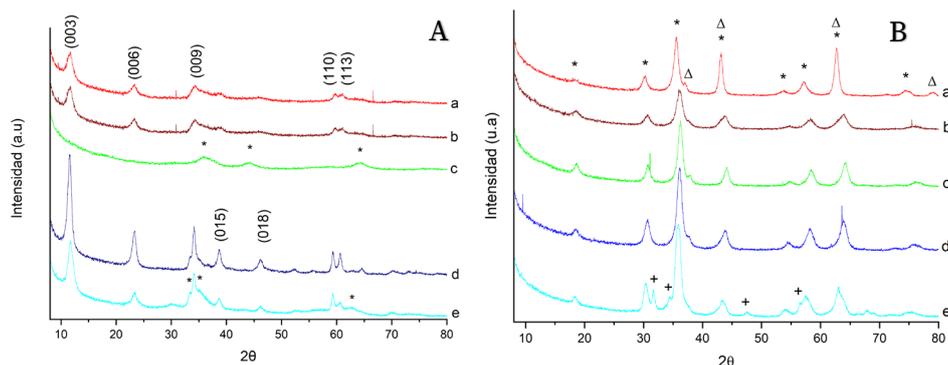


Figura 4. Patrones DRX. A. Precursores HDL. B. Óxidos mixtos. Donde: (\*) espinelas ( $AB_2O_4$ ); ( $\Delta$ ) MgO, (+) ZnO. **a:**  $Fe_{0,25}Co_{0,05}Mg_{0,35}$ ; **b:**  $Fe_{0,25}Co_{0,30}Mg_{0,45}$ ; **c:**  $Fe_{0,25}Co_{0,45}Mg_{0,30}$ ; **d:**  $Fe_{0,25}Co_{0,30}Zn_{0,15}Mg_{0,30}$ ; **e:**  $Fe_{0,25}Co_{0,15}Zn_{0,30}Mg_{0,30}$ .

En la Tabla 4 se presentan los resultados de las áreas superficiales específicas obtenidas para cada uno de los óxidos mixtos, con sus respectivos valores de energía de band gap ( $E_g$ ) y la composición superficial molar obtenida por XPS para cada muestra. Las series a y c presentaron el mayor contenido de Fe superficial, lo que se corresponde con menores áreas superficiales. A su vez, el mayor contenido de Mg, en las series b y d, permitió una mayor área superficial. Por otro lado, las series b y c presentaron el mayor contenido de Co, lo que se relaciona con menores energías de band gap. Esto podría indicar un mayor rendimiento foto catalítico para estos materiales. Las relaciones molares  $M^{2+}/Fe^{3+}$  obtenidas por XPS para las series a, d y e fueron las más cercanas a las teóricas. Estos valores fueron de 1,06 (1,6), 2,21 (3) y 3,10 (3), respectivamente. Las relaciones molares para las demás series fueron de 1,62 (3) para b y 1,09 (3) para c.

Serie	% superficial molar - XPS					Área superficial BET [ $m^2/g$ ]	$E_g$ [Ev]
	Fe	Co	Mg	Zn	O		
<b>a</b> $H_{0,25}Co_{0,05}Mg_{0,35}$	11,88	5,35	7,21	-	49,87	58,94	1,31
<b>b</b> $H_{0,25}Co_{0,30}Mg_{0,45}$	9,79	9,24	6,59	-	45,99	61,53	0,96
<b>c</b> $H_{0,25}Co_{0,45}Mg_{0,30}$	14,75	13,7	2,39	-	42,36	53,41	0,88
<b>d</b> $H_{0,25}Co_{0,30}Zn_{0,15}Mg_{0,30}$	7,74	7,26	6,35	3,47	44,30	64,45	1,20
<b>e</b> $H_{0,25}Co_{0,15}Zn_{0,30}Mg_{0,30}$	7,33	4,61	4,93	13,19	42,69	59,87	1,31

Tabla 4. Características superficiales de los óxidos mixtos sintetizados.

## Conclusiones

Los efluentes de una laguna de evaporación de un establecimiento representativo del noroeste de Córdoba, derivados del proceso de elaboración de aceitunas verdes, en dos periodos consecutivos, se caracterizaron mediante las determinaciones de pH, concentraciones de AR, CF, DBO y DQO. Los efluentes presentaron reducida biodegradabilidad y variabilidad en los parámetros estudiados, atribuible a factores como la variedad y estado de madurez, las condiciones climáticas atravesadas, entre otros. La fluctuación de las características del efluente en la laguna evidencia la necesidad de emplear sistemas de tratamiento combinados y de considerar el carácter estacional.

El CA empleado como adsorbente evidenció un área superficial de  $1059 m^2/g$ , mayor contenido de grupos ácidos superficiales,  $pH_{pi}$  de 5,1 y  $pH_{cc}$  de 9,5. Se determinó una concentración óptima de 5 g/L de CA, para realizar el pre-tratamiento de los efluentes.

Las ferritas sintetizadas presentaron áreas superficiales específicas alrededor de 58-65  $m^2/g$ , energías de band gap inferiores a 2 eV y relaciones de  $M^{+2}/M^{+3}$  superficiales superiores a 1. Se observa una tendencia a disminuir la energía de corte a medida que aumenta el contenido de Co en las muestras. En vista de los resultados, el orden de capacidad como fotocatalizadores, sería el siguiente:  $Fe_{0,25}Co_{0,45}Mg_{0,30} > Fe_{0,25}Co_{0,30}Mg_{0,45} > Fe_{0,25}Co_{0,30}Zn_{0,15}Mg_{0,30} > Fe_{0,25}Co_{0,05}Mg_{0,35} = Fe_{0,25}Co_{0,15}Zn_{0,30}Mg_{0,30}$ .

## Referencias

- Álvarez, P. M., Jaramillo, J., Serrano, V. G. (2016). Adsorption of phenol from aqueous solution by activated carbons derived from cherry stones. *Boletín del Grupo Español del Carbón*, 42, 11-15. Disponible en: <https://www.gecarbon.org/boletingec42.asp> (accedido el 9 de agosto de 2024).
- Amaringo Villa F. A., Hormaza Anaguano A., (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 4 (2), 27-36. 10.22490/21456453.982
- American Public Health Association, American Water Works Association. (1995). Standard methods for the examination of water and wastewater. In *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 1000-1000. Disponible en: <https://www.standardmethods.org/> (accedido el 23 de Julio de 2024)
- Annual production of table olives worldwide from 2012/2013 to 2019/2020 (in 1,000 metric tons)\*. Disponible en: <https://www.statista.com/statistics/937274/olive-production-global/> (accedido el 23 de Julio de 2024).
- Ardila, A.A.N. (2016). Remoción fotocatalítica de DQO, DBO5 y COT de efluentes de la industria farmacéutica. *Rev. VirtualPRO*, 15, 9-17. Disponible en: <https://www.bibliotecadigitaldebogota.gov.co/resources/2211227/> (accedido el 09 de agosto de 2024)
- Ayed, L., Asses, N., Chammem, N., Othman, N., Hamdi, M., (2017). Advanced oxidation process and biological treatments for table olive processing wastewaters: constraints and a novel approach to integrated recycling process: a review. *Biodegradation*, 28. 10.1007/s10532-017-9782-0.
- Boehm, H.P. (1966). Chemical Identification of Surface Groups. *Advances in Catalysis*, 16, 179-274, 10.1016/S0360-0564(08)60354-5.
- Escobaro, A.M., Pizzio, L.R., Romanelli, G.P., (2019). Magnetic catalysts based on Iron Oxides: Synthesis, Properties and Applications. *Ciencia en Desarrollo*, 10, 79-101. 10.19053/01217488.v10.n1.2019.88111
- Federación Olivícola Argentina. Informe Olivícola 2022. Disponible online: <https://federacionolivicolaargentina.com.ar/informes-anauales/> (accedido el 23 de julio de 2024)
- Hincapié-Mejía G., Cuervo S. C; Rios L. A. (2018). Estudio termodinámico de la adsorción de un colorante azóico por medio de un residuo lignocelulósico en medio acuoso (2018). *Ingeniería y desarrollo*, 36 (1), 97-118. 10.14482/inde.36.1.10941
- Hosseini, S., Davodian, M., Abbasian, A. (2017). Remediation of phenol and phenolic derivatives by catalytic wet peroxide oxidation over Co-Ni layered double nano hydroxides. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 75, 97-104. 10.1016/j.jtice.2017.03.001
- Liang, L., Ji, L., Ma, Z., Ren, Y., Zhou, S., Long, X., Cao, C. (2023). Application of Photo-Fenton-Membrane Technology in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes*, 13, 369. 10.3390/membranes13040369
- Miller, G.L. (1959). Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*, 31 (3), 426-428. 10.1021/ac60147a030
- Mishra R. K., Singh B., Acharya B., (2024). A comprehensive review on activated carbon from pyrolysis of lignocellulosic biomass: An application for energy and the environment. *Carbon Resources Conversion*, 7, (4). 10.1016/j.crcon.2024.100228
- Othman, N., Roblain, D., Chammem, N., Thonart, P., Hamdi, M. (2009). Antioxidant phenolic compounds loss during the fermentation of Chétoui olives. *Food Chemistry - FOOD CHEM*, 116, 662-669. 10.1016/j.foodchem.2009.02.084
- Papadaki, E. y Mantzouridou, F. T., (2016). Current status and future challenges of table olive processing wastewater valorization. *Biochemical Engineering Journal*, 112, 103-113. 10.1016/j.bej.2016.04.008
- Rincón-Llorente, B., De la Lama-Calvente, D., Fernández-Rodríguez, M. J., Borja-Padilla, R., (2018). Table Olive Wastewater: Problem, Treatments and Future Strategy. A Review. *Frontiers in Microbiology*, 9, 1641. 10.3389/fmicb.2018.01641