



Tratamiento de efluentes de la industria olivícola. Una aproximación hacia su disposición final

Gerbaldo¹, María V., Álvarez, Dolores M.^{1*}, Mendieta, Silvia N.¹, Modesti, Mario R.², Labuckas, Diana O.³, Crivello, Mónica E.¹

1- Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ, UTN-CONICET) Universidad Tecnológica Nacional, Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, CP 5016ZAA, Córdoba, Argentina.

2- Centro de Investigación en Informática para la Ingeniería (CIII), Universidad Tecnológica Nacional, Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, CP 5016ZAA, Córdoba, Argentina.

*3- Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (ICTA), Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Cs. Exactas, Físicas y Naturales, Av. Vélez Sarsfield 1611, Ciudad Universitaria, CP 5016ZAA, Córdoba, Argentina. *E-mail: dalvarez@frc.utn.edu.ar*

Palabras Claves: Tratamiento de efluentes, Aceitunas verdes, Materiales adsorbente y coagulante

Resumen

Durante la elaboración de aceitunas se utilizan grandes caudales de agua, que generan efluentes con elevada carga orgánica, sales, pH alcalino, alta concentración de cloruros y polifenoles. Éstos se consideran tóxicos para vegetales, animales y microorganismos. El objetivo de este trabajo fue comparar el desempeño de distintos materiales, adsorbentes y coagulantes, en cuanto al tratamiento de los efluentes de aceitunas verdes de una industria representativa del noroeste de Córdoba, con el fin de acondicionarlos para etapas posteriores de tratamiento. Se compararon carbón activado, en concentraciones de 20 y 40 g/L como material adsorbente y cloruro férrico, como agente coagulante. Las propiedades estudiadas sobre los efluentes tratados fueron pH, concentración de fenoles totales y evolución de la turbidez. El material que demostró mayor adaptación del pH a los valores establecidos por la Norma reguladora, en conjunción con la mayor reducción de la concentración de fenoles totales, fue el carbón activado con concentración de 40 g/L. Los resultados obtenidos permiten avanzar en el acondicionamiento del efluente para continuar con la siguiente fase del tratamiento, en la que se considerarán procesos avanzados de oxidación.

Abstract

In the elaboration of olives great water flows are used, this effluents content a high organic load, salts, alkaline pH, elevated concentration of chlorides and polyphenols. These are considered toxic to vegetables, animals and microorganisms. The objective of this work was to compare the performance of different materials, adsorbent and coagulant, in green olive effluents from a representative industry in northwestern Córdoba, for to condition them for later stages of treatment. Activated carbon, in concentrations of 20 and 40 g / L was compared as adsorbent material and ferric chloride, as a coagulating agent. pH, total phenols concentration and evolution of turbidity were studied. Activated carbon with a concentration of 40 g / L showed the greatest adaptation of the pH to the values established by the regulatory standard, in conjunction with the greatest reduction in the concentration of total phenols. Obtained results allow to advance in the conditioning of the effluent to continue with the next phase of the treatment; in which advanced oxidation processes will be considered.

Introducción

Tanto en las almazaras como en las industrias elaboradoras de aceitunas, la eliminación de los residuos sólidos y líquidos, denominados Residuos del Sector Olivícola (RSO), ha supuesto desde siempre un problema en países productores, ya que contienen componentes nocivos para el medio ambiente. Así, el vertido incontrolado de RSO sin tratar provoca problemas ambientales tanto a nivel regional como mundial [1]. En consonancia con dicha tendencia, en Argentina es poco lo que se hace con los RSO, tanto en su tratamiento como en su empleo para la creación de subproductos [2].

En la elaboración de aceitunas, el principal objetivo es la remoción, al menos parcial, del amargor natural del fruto para tornarlo aceptable como alimento o aperitivo. Para este fin existen principalmente dos sistemas: mediante tratamiento alcalino con hidróxido de sodio (aceitunas verdes) [3] o por dilución en la salmuera o líquido en el que se sumergen los frutos (aceitunas negras naturales) [4].

En el caso de las aceitunas verdes, 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 [3]. Luego de este proceso, los frutos se lavan para eliminar la mayor parte del hidróxido de sodio, y finalmente se colocan en salmuera de concentración variable de cloruro de sodio, donde transcurre la fermentación a expensas de la flora microbiana proveniente del fruto [5]. En relación al proceso, es de destacar que existen diferencias tanto en las prácticas como en la composición química de los cultivares locales, en relación a las de países mediterráneos [6].

Durante la elaboración de aceitunas se utilizan grandes caudales de agua que se transforman en efluentes con elevada carga orgánica, sales, pH alcalino y alta concentración de cloruros y polifenoles. Estos se constituyen en una matriz compleja en cuanto a su composición 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 [2].

Los principales métodos y tecnologías de tratamiento de efluentes incluyen precipitación química, intercambio de iones, procedimiento de separación de membrana, degradación biológica, oxidación química, extracción con disolventes y adsorción [7].

Los procesos de tratamiento que involucran la precipitación química se basan en el uso de agentes coagulantes y floculantes, capaces de precipitar parte de los contaminantes del efluente. El cloruro férrico ha sido propuesto como agente coagulante en plantas de tratamiento de efluentes de la industria olivícola. Este compuesto (mediante el catión Fe^{3+}) es capaz de desestabilizar los coloides (generalmente son compuestos aniónicos) presentes en el agua residual, que posteriormente precipitarán con el hidróxido insoluble $\text{Fe}(\text{OH})_3$, formando atrapamiento de las partículas en un flóculo final [8, 9].

Por otro lado, el tratamiento de líquidos residuales con materiales adsorbentes es uno de los más empleados debido a su versatilidad, conveniencia y sencillez. Consiste en un proceso físico que permite que partículas, moléculas o iones queden retenidos sobre la superficie del material empleado. Las características deseables de los materiales adsorbentes son la elevada porosidad y superficie de contacto, además de la presencia de sitios específicos de adsorción. Entre los materiales adsorbentes mayormente empleados se encuentran el carbón activado, la alúmina activada, arenas, tierras diatomeas y zeolitas. Por su alta capacidad de adsorción de materia orgánica, el carbón activado es el material adsorbente mayormente utilizado [10].

El objetivo de este trabajo es comparar el desempeño de distintos materiales, adsorbente y coagulante, en cuanto al tratamiento de los efluentes de aceitunas verdes de una industria representativa del noroeste de Córdoba, con el fin de acondicionarlos para posteriores tratamientos que

los adecúen a los parámetros previstos por la Normativa vigente (Decreto 847/16 de la Secretaría de Recursos Hídricos de la Provincia de Córdoba [11]).

Experimental

Proceso industrial

Se emplearon frutos de olivo del cultivar Arauco, de la empresa Cuenca del Sol S.A. Estos frutos fueron colocados en un tanque de fibra de vidrio (Figura 1) de la industria. En este contenedor se llevaron a cabo dos tipos de operaciones consecutivas; exposición a una solución de NaOH durante un tiempo variable (C-cocido) determinado principalmente por la temperatura y posteriormente el lavado (L) de los frutos.

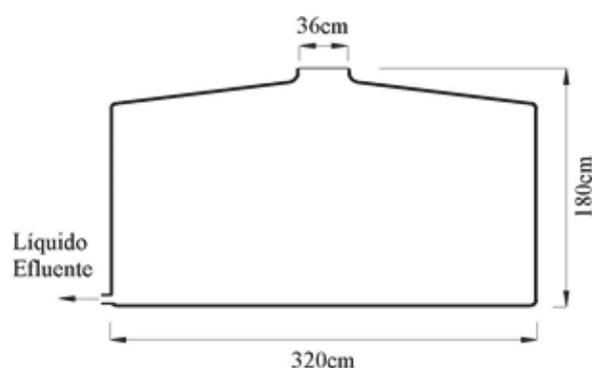


Figura 1. Diagrama del tanque industrial empleado para el cocido y lavado de frutos.

Durante los diferentes momentos de los procesos de cocido y Lavado (L), [tiempo inicial (I), medio (M) y final (F)], se recolectaron muestras del líquido contenido en el fondo del tanque, mediante un dispositivo apropiado. Tanto para la recolección de muestras como para su acondicionamiento y transporte se siguió el protocolo indicado por la Normativa vigente.

Las muestras de efluentes fueron caracterizadas mediante las siguientes

determinaciones: pH (por potenciometría); contenido de azúcares reductores (Lane Eynon con modificaciones [12]); contenido en fenoles

totales (por reacción con Folin-Ciocalteu y lectura mediante espectrofotómetro Lambda 25, a 760 nm, correspondiente a la del color desarrollado [13]) y porcentaje de NaOH (método volumétrico [14]). Dichas determinaciones permitieron conocer la composición general del efluente a tratar.

Tratamiento del efluente

Con el fin de acondicionar el efluente para etapas posteriores de tratamiento, se utilizaron carbón activado (M1 y M2) como material adsorbente y cloruro férrico (M3 y M4), como agente coagulante.

Para el caso del carbón activado se consideró una carga adsorbente similar a la propuesta por García García, et al. [15] para el tratamiento de efluentes de cultivos europeos, y otra de menor concentración. Esto contemplando, por un lado, la diferencia en composición que caracteriza a los efluentes de ambas procedencias y por otro, la necesidad de reducir los costos en materiales para el tratamiento.

En cuanto al cloruro férrico, se tomó como referencia las concentraciones determinadas para tratamientos de líquidos residuales industriales de similares características a los de los efluentes de aceites [16]. Para este material coagulante se probaron dos técnicas de separación, con el fin de analizar la incidencia de este factor sobre los parámetros a estudiar.

El material adsorbente, en concentraciones variables y el coagulante se pusieron en contacto con el efluente durante un tiempo de referencia de 2 horas, con agitación magnética. Pasado dicho tiempo, se recuperaron ambos materiales. Las condiciones empleadas para cada tratamiento se muestran en la Tabla 1.



Tabla 1: materiales y condiciones de tratamiento de efluentes.

Muestra	Adsorbente/ coagulante	Concentración adsorbente/coagulante	Medio de separación
M1	Carbón Activado	20 g/L	Papel de filtro 10-15µm
M2	Carbón Activado	40 g/L	Papel de filtro 10-15µm
M3	Cloruro Férrico	20 g/L	Papel de filtro 10-15µm
M4	Cloruro Férrico	20 g/L	Centrifugación

Resultados y discusión

Los materiales adsorbentes y coagulantes se ensayaron con las muestras del efluente proveniente del proceso de lavado del fondo del tanque, ya que éstas presentaron mayor concentración de fenoles totales y pH. Es de destacar también que las mayores demandas de oxígeno (biológica; DBO y química; DQO) se evidenciaron al final de este proceso (37500 y 49836,5 mg/L, respectivamente), a diferencia del Cocido.

En la tabla 2 se observan los valores obtenidos de pH, azúcares reductores, NaOH y contenido de fenoles totales, al tiempo Inicial (I), Medio (M) y Final (F) del proceso de Lavado (L). Los análisis indican que los valores de pH detectados hacia la mitad y final del lavado son elevados en relación a la Normativa que regula el vertido de efluentes en la red colectora cloacal (5,5 a 10).

Respecto al contenido de fenoles totales de los efluentes colectados en esta etapa, se observa que los valores aumentan con el tiempo de permanencia en el tanque, lo que evidencia el efecto de concentración de dichos compuestos. Asimismo, y más allá del momento en que se tomaron las muestras, todas presentaron elevado contenido de fenoles en relación al máximo exigido por la Norma (0,5 mg/L, con tratamiento). Se observó también una tendencia creciente en relación a la concentración de NaOH y la concentración de fenoles totales, evidenciando su mayor solubilidad en medio básico.

Tabla 2: caracterización del efluente proveniente de Lavado (L)

Efluente	pH	Az. red. (%p/v)	NaOH (%p/v)	Conc. fenoles (mg/L)
LI	8,95	0,00	0,01	11
LM	12,46	0,75	0,14	2010
LF	12,23	0,95	0,27	3020

I: tiempo inicial; M: medio y F: final

En la tabla 3 se muestran los valores de pH y concentración de fenoles, luego del tratamiento efectuado con carbón activado de distintas concentraciones adsorbentes (M1: 20 g/L; M2: 40 g/L) y cloruro férrico, separado por filtración (M3) y centrifugación (M4).

Se observa que los valores de pH determinados en los efluentes tratados con carbón activado se encuentran dentro del rango previsto por la Normativa, evidenciándose el menor valor (pH 6,76) para el caso del tratamiento llevado a cabo con carbón activado de menor concentración adsorbente (M1). En los tratamientos en los cuales se empleó cloruro férrico, ya sea filtrado (M3) o centrifugado (M4), los valores de pH detectados (pH 3,45 y pH 3,48, respectivamente) fueron menores a los máximos reglamentados. Esto podría ser consecuencia de un exceso de coagulante, que al ser absorbido en la superficie de la partícula, produce una carga invertida aumentando la concentración de protones del medio [8].



Tabla 3: caracterización de los efluentes luego de los tratamientos

Tratamiento	pH	Conc. fenoles (mg/L)	Disminución de la Turbidez
M1	6,76	2600	Si
M2	7,65	2000	Si
M3	3,45	2300	No
M4	3,48	2300	No

En cuanto a la concentración de fenoles, se puede observar que se logró su reducción con los dos materiales empleados. Sin embargo, el menor valor se obtuvo mediante el empleo de carbón activado de mayor concentración adsorbente (M2, desde 3020 a 2000 mg/L).

Finalmente, se observó que la turbidez de los efluentes evaluados se redujo para las muestras tratadas con carbón activado (M1 y M2). Las muestras procesadas con cloruro férrico no disminuyeron la turbidez, lo que podría deberse a que el rango de pH del efluente no es óptimo para el proceso de coagulación [9].

Conclusiones

Se evaluó el desempeño de materiales adsorbente y floculante en cuanto al tratamiento de los efluentes de una industria elaboradora de aceitunas verdes del noroeste de Córdoba.

El material que demostró mayor adaptación del pH a los valores establecidos por la Norma reguladora, en conjunción con la mayor reducción de la concentración de fenoles totales, fue el carbón activado con una carga del adsorbente de 40 g/L.

Se observó que el método de separación del coagulante cloruro férrico no evidenció un cambio apreciable en los parámetros analizados.

Los resultados obtenidos permiten avanzar en el acondicionamiento del efluente para continuar con la siguiente fase del tratamiento; en los cuales se tiene previsto el uso de la catálisis heterogénea y procesos avanzados de oxidación.

Se prevé la realización de pruebas empleando carbón activado generado a partir de residuos sólidos (carozos) de las aceitunas en elaboración, contribuyendo al auto sustentabilidad del tratamiento. El material adsorbente podría regenerarse térmicamente, previa oxidación de la materia orgánica. Dichos estudios serán abordados en etapas posteriores.

Agradecimientos

A la Secretaría de Ciencia, Tecnología y Posgrado de la Universidad Tecnológica Nacional, Ministerio de Ciencia y Tecnología de Córdoba, Secretaría de Políticas Universitarias y a la empresa Cuenca del Sol S.A.

Referencias

[1] Ş. Mehmet, Y. Anil; *Olivae* 123 (2016) 37-42.

[2] P. Sánchez, J. De Angelis; Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva. Presidencia de la Nación Argentina (2013). <http://www.mincyt.gov.ar/adjuntos/archivos/000/043/0000043771.pdf>

-
- [3] A. Garrido Fernández, P. García García, A. López López, F. Arroyo López; en Enciclopedia del Olivo del TDC-Olive Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Ed.), Madrid (2002):1-26.
- [4] N. Chammem, M. Kachouri, M. Mejri, C. Péres, A. Boudabous, M. Hamdi; Bioresour Technol. 96 (2005) 1311-1316.
- [5] A. Hurtado, C. Reguante, A. Bordons, N. Rozès; Food Microbiol. 27 (2010) 731-740.
- [6] A. Hurtado, C. Reguant, A. Bordons, N. Rozès; Food Microbiol. 31 (2012) 1-8.
- [7] M. Valladares-Cisneros, C. Cárdenas, P. Burelo, R. Alemán; Ingenierías Universidad de Medellín, 16, 55-73.
- [8] G. Tchobanoglous, F. Burton en Ingeniería de aguas residuales: Tratamiento, vertido y reutilización, McGraw-Hill (Ed.) Madrid (1996) Vol. 1:345-369.
- [9] Y. Andía Cárdenas. Tratamiento de agua: coagulación floculación. Servicio de Agua Potable y Alcantarillado de Lima. Lima, (2000).
- [10] M. Fernández Díez, R. de Castro y Ramos, A. Garrido Fernández, F. González Cancho, F. González Pellisó, M. Nosti Vega y col. en Biotecnología de las aceitunas de mesa, Instituto de la Grasa y sus Derivados (Ed.) Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Sevilla (1985).
- [11] Secretaría de Recursos Hídricos de la provincia de Córdoba; Decreto 847/16 (2016).
- [12] A. Sánchez Gómez, A. Montañó Asquerino, C. Romero Barranco, P. García García, A. de castro, A. Gómez Millán en XII Curso de elaboración de aceitunas de mesa. Departamento de Biotecnología de Alimentos. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Ed.). Madrid (2000) 187-213.
- [13] N. Othman, D. Roblain, N. Chammen, P. Thonart, M. Hamdi; Food Chem. 116 (2009) 662-669.
- [14] Association of Official Analytical Chemists (1995). Horwithz (Ed.). WASHINGTON D.C.
- [15] M. García García, M. Durán Quintana, A. Garrido Fernández A. Grasas y Aceites 36 (1985) 14-20.
- [16] L. Rodríguez García y Z. Salvador Amaya (2016). Determinación de dosis óptima de coagulante en función de la turbidez en la unidad multiflo durante temporada de avenidas en planta Huachipa-Sedapal. Biblioteca digital-dirección de sistemas de Informática y comunicación. Trujillo-Perú. Web: http://dspace.unitru.edu.pe/bitstream/handle/UNITRU/9871/RodriguezGarcia_L%20-%20SalvadorAmaya_I.pdf