

## ACONDICIONAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA OLIVÍCOLA DE CÓRDOBA

**Gerbaldo, M. Véronica.<sup>1</sup>; Labukcas, Diana O.<sup>2</sup>; Álvarez, Dolores M.<sup>1</sup>; Mendieta, Silvia N.<sup>1</sup>  
y Crivello, Mónica E.<sup>1</sup>**

1: Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN, CONICET)

Facultad Regional Córdoba

Universidad Tecnológica Nacional

Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina. Ciudad Universitaria. Córdoba, Argentina

e-mail: dalvarez@frc.utn.edu.ar

2: Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Universidad Nacional de Córdoba

Av. Velez Sarsfield 1611, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina

**Resumen.** *En Córdoba, Argentina, la olivicultura constituye una actividad económica de relevancia. En la producción de aceitunas verdes se genera gran cantidad de efluentes, que se caracterizan por presentar alta carga orgánica, elevada concentración de cloruros y polifenoles y sales con pH alcalino. Dichas aguas residuales representan un problema ecológico significativo para las regiones donde se concentra la producción. Actualmente, estos efluentes son acumulados en piletas de evaporación, lo cual no representa una solución. Éstos deben ser tratados para su eliminación, según la Normativa vigente. El tratamiento de este tipo de residuos industriales contempla una primera etapa de filtrado para eliminar sólidos de gran tamaño, como hojas y ramas; un segundo tratamiento con la adición de compuestos para la precipitación de sólidos disueltos y el acondicionamiento del pH. Finalmente, se emplean digestores aerobios, anaerobios o procesos oxidativos, entre otros, para el saneamiento definitivo del efluente. El objetivo del trabajo fue caracterizar efluentes provenientes de la elaboración de aceitunas y evaluar materiales adsorbentes y coagulantes (carbón activado y cloruro férrico) para su acondicionamiento. Los efluentes considerados presentaron valores de pH y de concentraciones de fenoles y fósforo totales, sólidos en suspensión y disueltos, que superan a los máximos previstos por la Norma reguladora. Asimismo, los valores de DBO y DQO se encuentran por encima de los límites establecidos. El material que demostró mayor adaptación del pH a los límites exigidos por la Norma vigente, en conjunción con la mayor reducción de la concentración de fenoles totales, DBO y DQO, fue el carbón activado, en concentración adsorbente de 40 g/L. Los resultados obtenidos permiten avanzar en el acondicionamiento del efluente para adecuarlo a la siguiente fase de tratamiento; la cual incluirá procesos catalíticos heterogéneos.*

**Palabras clave:** Aceitunas verdes, efluentes, Tratamiento, Carbón activado.

## 1. INTRODUCCIÓN

El vertido incontrolado de residuos del sector olivícola, tanto sólidos como líquidos, provoca problemas ambientales significativos dado su elevado contenido en compuestos nocivos (*Mehmet y Anil, 2016*).

En la elaboración de aceitunas verdes (Figura 1), 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*). 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 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*). En relación al proceso, es conveniente resaltar que existen diferencias tanto del régimen climático como de la infraestructura y prácticas locales en relación a las de países mediterráneos (*Hurtado et al., 2012*).



**Figura 1.** Diagrama de flujo de las operaciones para elaborar aceitunas verdes de mesa

Los efluentes provenientes del cocido y el lavado concentran una elevada carga orgánica y alta concentración de cloruros y polifenoles. Estos se constituyen en una matriz compleja

por 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 (*Sánchez et al., 2013*).

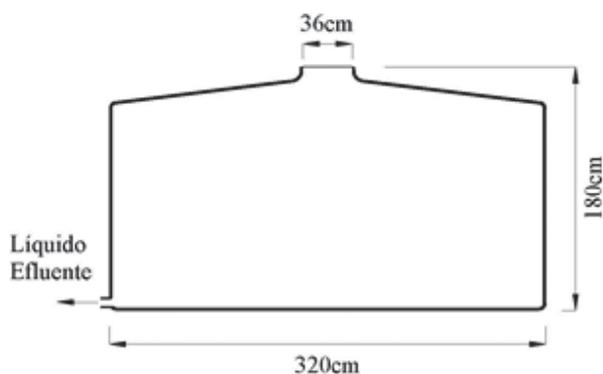
Los principales métodos y tecnologías de tratamiento de efluentes incluyen precipitación química, intercambio de iones, procedimiento de separación de membrana, degradación biológica, oxidación química, extracción con disolventes y adsorción (*Valladares et al., 2017*). Los procesos de tratamiento que 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 coagulante en plantas de tratamiento de efluentes olivícolas. Este compuesto (mediante el catión  $\text{Fe}^{3+}$ ) es capaz de desestabilizar los coloides (generalmente compuestos aniónicos) presentes en el agua residual, que posteriormente precipitarán con el hidróxido insoluble  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , atrapando a las partículas en un floculo final. 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 (*Tchobanoglous y Burton, 1996; Andía Cárdenas, 2000*).

El objetivo de este trabajo es caracterizar efluentes provenientes de la elaboración de aceitunas verdes de una industria representativa de Córdoba y evaluar la eficacia de distintos materiales empleados para su acondicionamiento. Se pretende adecuar estos efluentes para su posterior tratamiento, a los fines de encuadrarlos en los límites de la legislación que regula su vertido final.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1. Proceso industrial**

Se emplearon frutos de olivo de la variedad Arauco de la empresa Cuenca del Sol S.A. Éstos fueron colocados en un tanque de fibra de vidrio (Figura 2) de la industria. En el contenedor se llevaron a cabo dos tipos de operaciones consecutivas, llamadas Cocido (C) y Lavado (L). Para el Cocido se utilizó una solución acuosa conformada por hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) y cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) que, luego de transcurrido el tiempo apropiado, se eliminó del tanque mediante drenaje. Durante el Lavado, los frutos permanecieron en el tanque en contacto con agua, durante un tiempo determinado.



## 2.2. Toma de muestras y análisis de efluentes

Se recolectaron muestras del líquido contenido en la base del tanque, mediante un dispositivo apropiado, al finalizar las etapas de cocido (C) y lavado (L). Tanto para la recolección de muestras como para su transporte se siguió el protocolo indicado por la Normativa vigente; Decreto 847/16 de la Secretaría de Recursos Hídricos de la Provincia de Córdoba (Secretaría de Recursos Hídricos de la pcia. de Cba., 2016).

Las muestras de efluentes fueron caracterizadas mediante las siguientes determinaciones: pH (potenciometría); porcentaje de NaCl (Garrido Fernández et al., 1997); contenido de azúcares reductores (Sánchez et al., 2000); contenido de nitrógeno (AOAC, 1995); contenido en fenoles totales, por reacción con Folin-Ciocalteu y lectura mediante espectrofotómetro Lambda 25, a 760 nm (Othman et al., 2009); porcentaje de NaOH (APHA, 1995; 2320-B); Demanda Química de Oxígeno -DQO- (APHA, 1995; 5220-D); Demanda Bioquímica de Oxígeno -DBO- (APHA, 1995; 5210-B); oxígeno consumido (APHA, 1995); sustancias solubles en éter etílico (APHA, 1995; 5520-B); sólidos disueltos totales, sedimentables en 10 min y 2 horas y sólidos suspendidos totales (APHA, 1995; 2540-D, F); contenido de fósforo orgánico y total (APHA, 1995; 4500 P-C) y contenido de sulfuros (APHA, 1995; 5520-E).

Las determinaciones realizadas permitieron conocer la composición general del efluente y comparar los valores obtenidos en función de los límites previstos por la Norma regulatoria.

## 2.3. Tratamiento del efluente

Con el fin de acondicionar el efluente para etapas posteriores de tratamiento se seleccionaron dos materiales por su capacidad de adsorción y coagulante, considerando su bajo costo y versatilidad. Se utilizaron los siguientes materiales: 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. (1985) para el tratamiento de efluentes de cultivares 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 aceitunas (Rodríguez García y Salvador Amaya, 2016). 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.

Los materiales adsorbentes o coagulantes, en concentraciones variables, se pusieron en contacto con el efluente durante 2 horas, con agitación magnética. Pasado dicho tiempo, se recuperó el material empleado. 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	Medio de separación
M1	Carbón Activado	20 g/L	Papel de filtro 10-15 $\mu$ m
M2	Carbón Activado	40 g/L	Papel de filtro 10-15 $\mu$ m
M3	Cloruro Férrico	20 g/L	Papel de filtro 10-15 $\mu$ m
M4	Cloruro Férrico	20 g/L	Centrifugación

Las propiedades estudiadas sobre los efluentes tratados fueron pH, concentración de fenoles totales y evolución de la turbidez (mediante inspección visual y de manera comparativa entre efluente sin tratar y los procesados resultantes de los diferentes tratamientos).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización de los efluentes

En la Tabla 2 se observan los valores obtenidos de pH, concentración de cloruros, azúcares reductores y NaOH (% p/v) y contenido de fenoles totales de los líquidos provenientes de los procesos de Cocido (C) y Lavado (L), al finalizar ambos procesos. Asimismo se indican los valores máximos previstos por la Legislación regulatoria (Decreto 847/16 de la Secretaría de Recursos Hídricos de la Provincia de Córdoba).

Los materiales adsorbentes y coagulantes se ensayaron con las muestras del efluente proveniente del proceso de Lavado, ya que éstas presentaron mayor concentración de compuestos fenólicos, DBO, DQO, sólidos en suspensión y concentración de fósforo total, a diferencia del Cocido.

**Tabla 2.** Caracterización de líquidos de las etapas de Cocido (C) y a Lavados (L)

Parámetros	C	L	Valor máx. según Leg.
pH	13,56	12,23	5,5 a 10
NaCl (% p/v)	0,24	0,30	NE
Az. reductores (% p/v)	0,75	0,95	NE
NaOH (% p/v)	0,64	0,27	NE
Compuestos fenólicos (mg/L)	2410	3020	0,5 con tratamiento
Nitrógeno Kjeldahl (mg/L)	5,72	80,2	40
DBO (mg/L)	27500	37500	200
DQO (mg/L)	40470	49836,5	500
Oxígeno consumido (mg/L)	46200	19600	NE
Sust. solubles en éter etílico (mg/L)	24,84	13,02	50
Sólidos disueltos totales (mg/L)	52040	48088	NE
Sólidos disueltos, 10 min (mg/L)	0,10	0,10	0,5
Sólidos disueltos, 2 h (mg/L)	0,30	0,70	NE
Sólidos en suspensión totales (mg/L)	3846	5282	250
Fósforo orgánico (mg/L)	58,7	1,33	NE
Fósforo total (mg/L)	82,9	89,34	10
Sulfuros (mg/L)	0,72	2,03	2

C: Cocido; L: Lavado. NE: No se establece un valor máximo permitido.

Los valores de celdas sombreadas (gris claro y oscuras) superan los establecidos por la Normativa especificada. La tonalidad gris oscura significa mayores valores en la comparación.

### 3.2. Acondicionamiento del efluente

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 (20 g/L) separado por filtración (M3) y centrifugación (M4).

**Tabla 3.** Caracterización de los efluentes luego de los tratamientos

Tratamiento	pH	Conc. fenoles (mg/L)	Disminución de Turbidez
M1	6,76	2600	Si
M2	7,65	2000	Si
M3	3,45	2300	No
M4	3,48	2100	No

M1 y M2: carbón activado, 20 y 40 g/L; M3 y M4: FeCl<sub>3</sub> filtrado y centrifugado

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 (Tchobanoglous y Burton, 1996).

En cuanto a la concentración de fenoles, se puede observar que se logró su reducción con los 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). Dicha reducción corresponde a un 66% en la concentración de fenoles totales. Los efluentes tratados con cloruro férrico no evidenciaron cambios significativos en la concentración final de fenoles obtenida.

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 al pH del efluente (Andía Cárdenas, 2000). En función a los resultados logrados, se llevó a cabo la determinación de DBO y DQO evidenciados sobre el efluente tratado con carbón activado en concentración de 40 g/L. Los valores obtenidos sobre estos parámetros fueron de 20750 mg/L (DBO) y de 35970 mg/L (DQO). En este sentido, el tratamiento propuesto redujo a ambos parámetros en 45% (DBO) y 28% (DQO), respectivamente.

#### **4. CONCLUSIONES**

De los resultados obtenidos, se puede concluir lo siguiente:

- Los efluentes del proceso de elaboración de aceitunas verdes presentaron valores de pH, concentraciones de fenoles, DBO, DQO, sólidos en suspensión y fósforo total superiores a los máximos previstos por la Norma vigente, tanto en la etapa de Cocido como en la de Lavado.
- El efluente proveniente de la etapa de Lavado presenta, además, concentraciones de nitrógeno y sulfuros superiores a los previstos por la Reglamentación vigente.
- Los líquidos residuales del Lavado evidenciaron mayores valores que en los de Cocido, en cuanto a la concentración de compuestos fenólicos, DBO, DQO, sólidos suspendidos totales y fósforo total. En este sentido, se los consideró de mayor efecto negativo sobre el ambiente y, por ende, fueron los tratados con posterioridad.
- De los tratamientos empleados, el que evidenció mayor adaptación del efluente a los límites exigidos por la Norma vigente, fue el carbón activado en concentración adsorbente de 40 g/L.
- El tratamiento en base a carbón activado de concentración 40 g/L redujo la concentración de fenoles totales en 66%, DBO en 45% y DQO en 28%. Estos parámetros son considerados trascendentes en cuanto al impacto ambiental.

#### **5. 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.

Se agradece a los estudiantes del último año de la carrera Ingeniería Química, Germán Carrillo y Alexis Almada, por sus aportes experimentales en el presente trabajo.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

Andía Cárdenas, Y. (2000). Tratamiento de agua: coagulación floculación. Servicio de Agua Potable y Alcantarillado de Lima. Lima: SEDAPAL.

APHA (1995) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters, 19th Edition. Washington D.C, USA.

Association Of Official Analytical Chemists-Aoac. (1995). Official Methods of Analysis. Ed. Horwithz, Washington, D.C., USA.

García García, M., Durán Quintana M., Garrido Fernández A. (1985). Fermentación aeróbica de aceitunas maduras en salmuera. *Grasas y Aceites*, 36, 14-20.

Garrido Fernández, A., Fernández Diez, M., Adams, M. (1997). *Table Olives. Production and Processing*. London: Chapman and Hall.

Hurtado A., Reguant C., Bordons A., Rozès N. (2012). Lactic acid bacteria from fermented table olives. *Food Microbiology*, 31: 1-8.

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 greenolives. *Food Microbiology*, 27, 731-740.

Mehmet, S., Anil, Y. (2016). Cero vertidos: Uso de los residuos del sector olivícola como energía limpia. *Olivae*, 123, 37-42.

Othman, N.B., Roblain, D., Chammen, N., Thonart, P., Hamdi, M. (2009). Antioxidant phenolic compounds loss during the fermentation of Chétoui olives. *Food Chemistry*, 116, 662-669.

Rodríguez García, L. y Salvador Amaya Z. (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](http://dspace.unitru.edu.pe/bitstream/handle/UNITRU/9871/RodriguezGarcia_L%20-%20SalvadorAmaya_I.pdf)

Sánchez Gómez, A., Montaña Asquerino, A., Romero Barranco, C., García García, P., de castro, A. Gómez Millán, A. (2000). Proceso de elaboración de aceitunas verdes. En XII Curso de elaboración de aceitunas de mesa. Madrid: Departamento de Biotecnología de Alimentos. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) (Ed.).

Sánchez Gómez, A., Montaña Asquerino, A., Romero Barranco, C., García García, P., De Castro, A., Gómez Millán, A. (2000). Prácticas de Química y Microbiología. En: XII Curso de elaboración de aceitunas de mesa. Departamento de Biotecnología de Alimentos. Sevilla: Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). (Ed.).

Secretaría de Recursos Hídricos de la provincia de Córdoba; Decreto 847/16 (2016).

Tchobanoglous, G., Burton F. (1996). *Ingeniería de aguas residuales: Tratamiento, vertido y reutilización*. Madrid: McGraw-Hill (Ed.).

Valladares-Cisneros, M., Cárdenas, C., Burelo, P., Alemán, R. (2017). Adsorbentes no-conventionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. Ingenierías Universidad de Medellín, 16, 55-73.