

Influencia del pH sobre la adsorción en carbón activado de compuestos fenólicos provenientes de efluentes de aceitunas verdes

Influence of pH on the adsorption on activated carbon of phenolic compounds from green olive effluents

Presentación: 13 y 14 de septiembre de 2023

Karen Daiana Santos

CITeQ – UTN - CONICET
ksantos@frc.utn.edu.ar

Mónica Elsie Crivello

CITeQ – UTN - CONICET
mcrivello@frc.utn.edu.ar

Diana Ondina Labuckas

ICTA - FCEFyN
dilabuckas@unc.edu.ar

Silvia Nazaret Mendieta

CITeQ – UTN - CONICET
smendieta@frc.utn.edu.ar

Dolores María Eugenia Álvarez

CITeQ – UTN - CONICET
dalvarez@frc.utn.edu.ar

Resumen

Los efluentes provenientes de la industria olivícola presentan alta concentración de fenoles. Un método para tratarlos es el uso de carbón activado. En este trabajo se estudia el efecto del pH en la adsorción de compuestos fenólicos empleando carbón activado comercial. Se utilizan muestras de efluentes alcalinos provenientes de la industria de las aceitunas verdes de los procesos de Cocido, Lavado y de su disposición final en una laguna de evaporación. Se caracteriza la química superficial del material adsorbente mediante el pH en el punto de carga cero y mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. El carbón activado comercial presenta una superficie básica. La cantidad máxima adsorbida de compuestos fenólicos se consigue a pH menores al del punto de carga cero.

Palabras clave: efluentes, aceitunas verdes, carbón activado, pH

Abstract

In this work the effect of pH on the adsorption of phenolic compounds using commercial activated carbon is studied. Samples of alkaline effluents from the green olive industry from the Cooking, Washing and final disposal in an evaporation lagoon, are used. The surface chemistry of the adsorbent material is characterized by pH at the point of zero charge and by Fourier transform infrared spectroscopy. Commercial activated carbon has a basic surface. The maximum amount of phenolic compounds adsorbed is achieved at pH less than the point of zero charge.

Keywords: effluents, green olives, activated carbon, pH

Introducción

En la elaboración de aceitunas verdes de mesa, los frutos son tratados con una solución de NaOH (Cocido), lo que produce la hidrólisis de la oleuropeína (eliminando el amargor propio de la drupa). Luego de esta etapa, los frutos se lavan para eliminar la mayor parte del NaOH (Lavado) y permanecen en salmuera de concentración variable de NaCl (Santos et. al, 2023). Los efluentes provenientes de las etapas de cocido y lavado, presentan carácter alcalino, con pH elevados entre 11-12. Estos efluentes se acumulan en una laguna impermeable, junto con los provenientes de la etapa de fermentación, que presentan un carácter ácido. Por lo que, en su disposición final, el efluente tiende a neutralizarse a un valor de pH alrededor de 8.

Los compuestos fenólicos (CF), presentes en los efluentes mencionados, pueden adsorberse en carbón activado a través de la acción simultánea de mecanismos físicos y químicos. La capacidad de adsorción de los materiales no solamente se puede interpretar en términos de sus propiedades físicas, sino que también influye su química de superficie (Castellar et. al, 2017, Álvarez et. al, 2016), característica que contribuye con la eficiencia o rendimiento como adsorbente. Dado que el pH en el punto de carga cero (pHPCC) corresponde a un punto de equilibrio de cargas sobre el material adsorbente, valores de pH mayores que pHPCC generan una superficie cargada negativamente, en tanto que un pH menor que pHPCC una superficie cargada positivamente (Amaringo Villa y Anaguano, 2013: 27-36). De allí que la determinación de este parámetro sea de gran ayuda para establecer las condiciones propicias que permitan alcanzar una remoción eficiente de compuestos fenólicos con respecto al material estudiado.

Se prevé que los compuestos fenólicos, de naturaleza aniónica, serán mayormente retenidos en una superficie cargada positivamente. Con el propósito de verificar este comportamiento, se llevaron a cabo ensayos de adsorción, manteniendo constante la concentración de material adsorbente y tiempo de contacto, en efluentes generados en la industria olivícola que presentan carácter alcalino variable.

Por último, se analiza la química superficial del carbón utilizado en la adsorción, por espectroscopia infrarroja, y se analizan diferentes solventes utilizados para la desorción de los compuestos, que permitiría el reúso del carbón activado.

Desarrollo

Para la caracterización de la química superficial del carbón comercial (Cac) empleado en el tratamiento de efluentes de la industria olivícola, se utilizaron las siguientes técnicas:

El pHPCC Se determinó por el método de titulación de masas (Acevedo et. al, 2017, Rodríguez et. al, 2010). Para dicho procedimiento diferentes cantidades de Cac, entre 0,001 a 2,000 g, se colocan en diferentes frascos y se adicionaron 10 mL de NaCl 0,1M. Se agitaron de manera constante durante 48 h y a temperatura ambiente; posteriormente se determina el pH de cada solución utilizando un phmetro denver instrument. Se graficaron los valores de % de masa en función del pH. Para determinar si compuestos fenólicos quedan adsorbidos en la superficie del Cac, se realizó espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Los espectros infrarrojos fueron obtenidos en un espectrofotómetro, Nicolet S10i, las muestras fueron preparadas en pastillas de KBr. Se analizaron muestras de carbón puro y posterior al ensayo de adsorción del efluente. Dicho ensayo se llevó a cabo poniendo en contacto el Cac en una concentración de 40 g/L, durante 24h. Posteriormente el Cac es separado por filtración.

Se produjo la extracción de los compuestos adsorbidos de forma reversible en el carbón mediante Soxhlet, empleando diferentes solventes (acetona, etanol, metanol y hexano). A cada una de las muestras de carbón, pos extracción, se les realizó FTIR con el objetivo de identificar el solvente más apropiado para la desorción de compuestos en el carbón. Para la extracción se utilizó 2 gr de carbón activado con 300 ml de solvente. Cada solvente estuvo en contacto con el carbón durante 8 horas.

Se estudió el efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de los compuestos fenólicos en el Cac. Los ensayos de adsorción se realizaron a pH libre y pH inducido. Se empleó las condiciones descritas previamente, poniendo en contacto el Cac con efluentes provenientes de la etapa de cocido (pH libre 12), lavado (pH libre 11) y de disposición final de la laguna (pH libre 8). Posteriormente, el pH de cada efluente se modificó utilizando una solución de NaOH o HCl, 0,5 M, con el objetivo de aumentar o disminuir su valor, permitiendo su comparación. La determinación de CF, se empleó la técnica de Folin-Ciocalteu y se tomó lectura de la absorbancia por

espectrofotometría a 725 nm. Se utilizó un espectrofotómetro Biotraza 722 y una recta patrón de ácido gálico, $Y = 2,8588X - 0,0104$, con un índice de correlación $R^2 = 0,9978$ (Santos y col., 2023).

	Carbón puro	Unidad	Metodología
Granulometría	0,5 - 1,0	mm	Determinado por el proveedor
Residuo por calcinación	8	%	
Sust. Volátiles a 120 °C	15	%	
pHPCC	9,5		Titulación de masas

Tabla 1. Caracterización físico-química del CAC. Determinación de pHPCC.

En la Tabla 1 se presentan las propiedades determinadas por el proveedor (Cicarelli), además el pHPCC obtenido fue de 9,5, por lo que el carácter de la superficie del carbón activado es básico, la curva del mismo se puede observar en la Figura 1.

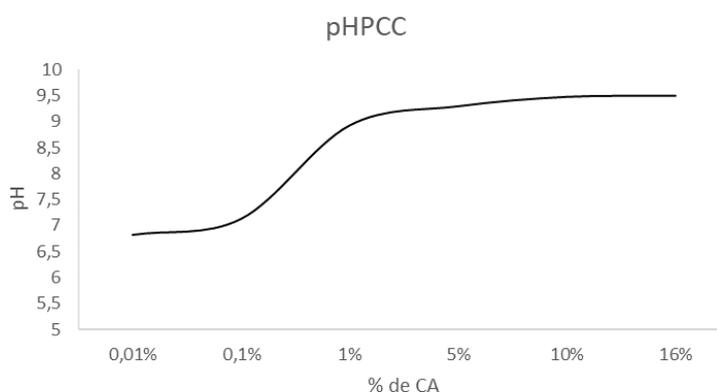
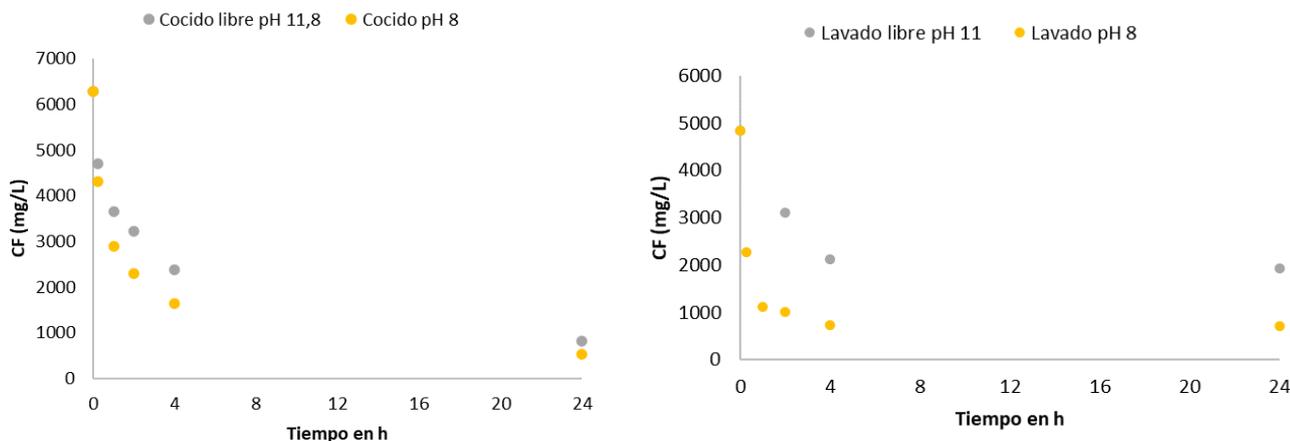


Figura 1. pHPCC determinado por el método de titulación de masas.

En la Figura 2 se muestran las curvas de adsorción obtenida para cada efluente analizado Cocido, Lavado y Laguna, a pH libre y pH inducido. Para todos los casos, se observa una tendencia a aumentar la adsorción de compuestos fenólicos cuando el pH del efluente es menor al pH en el pHCC. En estas condiciones, la superficie del carbón se carga positivamente y adsorbe preferentemente moléculas ácidas (Rodríguez et. al, 2010). Este comportamiento permite sugerir que en disolución alcalina los grupos fenólicos -OH del efluente se disocian. Con el aumento del pH en el efluente, los sitios activos con carga negativa en el carbón aumentan, situación que no favorece la adsorción de compuestos fenólicos debido a la repulsión electrostática. Se observa un aumento en la reducción de CF de hasta un 44%, a las 2 horas de tratamiento, para los efluentes del Lavado; mientras que, para los efluentes del Cocido y la Laguna, este valor fue del 15%.



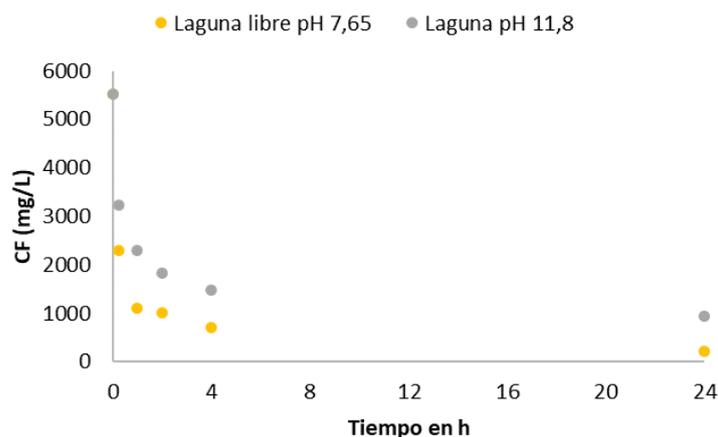


Figura 2. Curvas de adsorción para cada efluente, a pH libre y pH inducido (8 y 12).

En la Figura 3 se observan los espectros FTIR del carbón previo y posterior a la adsorción del efluente proveniente de su disposición final, Laguna. La presencia de una banda ancha en los espectros IR del CAc (Figura 3.A), 3430 cm^{-1} , se asigna a la vibración de estiramiento O-H en los grupos hidroxilo, en alcoholes y/o ácidos carboxílicos (Allwar, 2012). Una banda más débil en 2911 cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento C-H de las estructuras alifáticas (Acevedo et. al, 2017). La señal detectada entre $1450\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, puede estar asociada a la vibración del enlace C=C en un anillo aromático. La banda ubicada en 1054 cm^{-1} , podría estar asociada a grupos de alcoholes C-O, éteres C-O-C, o grupos C-H. La presencia de bandas por debajo de 800 cm^{-1} , puede ser atribuida a la vibración de anillos aromáticos C-H (Acevedo et. al, 2017).

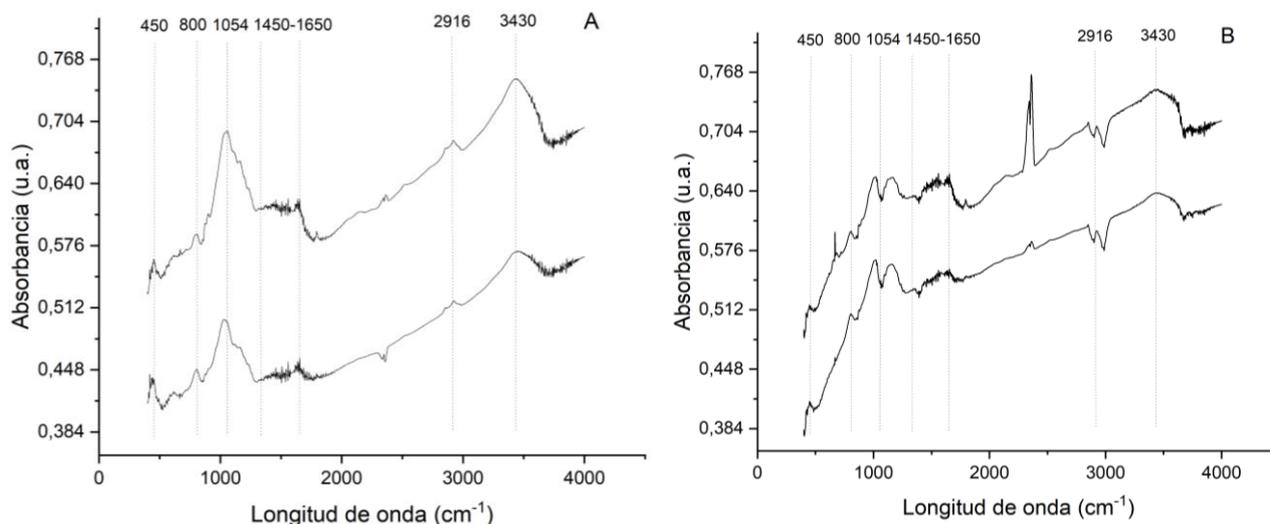


Figura 3. Espectros FTIR. A. carbón comercial puro medido en dos puntos. B. carbón comercial luego del proceso de adsorción medido en dos puntos.

En la Figura 3.B, la banda alrededor 3430 cm^{-1} se vuelve una meseta y aumenta la señal en 3650 cm^{-1} , mientras que la banda 1054 cm^{-1} se divide en dos señales. Estos resultados podrían asociarse a la vibración de grupos fenólicos, presentes en el efluente de las aceitunas.

Luego de la extracción Soxhlet empleando etanol y metanol como solventes, el espectro FTIR del carbón se vuelve similar al puro (Figura 4). Ambos solventes son altamente polares y tienen la presencia de un grupo funcional hidroxilo -OH. Por su parte, el hexano y la acetona presentaron la menor afinidad con los compuestos adsorbidos por el carbón, respectivamente.

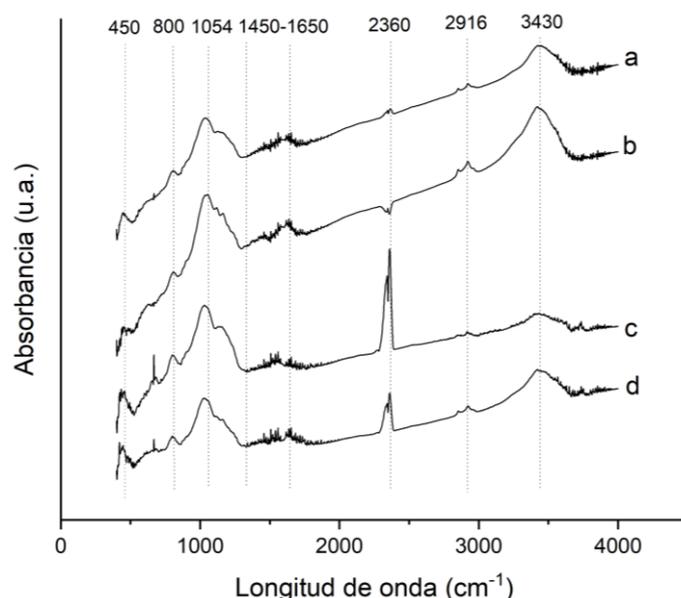


Figura 4. Espectros FTIR de CAC luego de la extracción con soxhlet con a. Etanol, b. Metanol, c. Acetona y d. Hexano.

Conclusiones

Mediante experiencias a diferentes pH, se comprobó que los compuestos fenólicos provenientes de los efluentes de las aceitunas verdes, se disocian en mayor medida formando compuestos aniónicos. La eficiencia en la adsorción de estos compuestos mejoró al modificar el pH del efluente a valores más bajos que el pH en el punto de carga cero. Los compuestos adsorbidos en el CAC presentan mayor afinidad con los solventes altamente polares, etanol y metanol, permitiendo su desorción mediante Soxhlet, y la recuperación del adsorbente utilizado, posibilitando el reúso del mismo en instancias posteriores de tratamiento.

Referencias

- Acevedo S., Giraldo L., Moreno-Piraján J. C. (2017) "Caracterización de carbones activados modificados con agentes quelantes para la adsorción de metales tóxicos en solución acuosa", *Revistes Catalanes amb Accés Obert*, 101-107.
- Allwar A. (2012). "Characteristics of Pore Structures and Surface Chemistry of Activated Carbons by Physisorption, Ftir And Boehm Methods". *Journal of Applied Chemistry, IOSR-JAC*, Septiembre y octubre, 9-15.
- Álvarez P. M., Jaramillo J., Gómez-Serrano V. (2016). "Adsorption of phenol from aqueous solution by activated carbons derived from cherry stones", *Bol. Grupo Español Carbón*, 12, 11-15.
- Amaringo Villa F. A y Anaguano A. H. (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, 27-36.
- Castellar G. C., Vilorio C. A., Morrison C. A., Angulo E. R., Zambrano A. M. (2017). "Evaluación de un carbón activado comercial en la remoción del colorante DB2", *Rev Colombiana Cienc Anim*, 9(2), 164-170.
- Rodríguez P., Giraldo L., Moreno J. C. (2010). "Influencia del pH sobre la adsorción en carbón activado de Cd(II) y Ni (II) desde soluciones acuosas", *Rev. Colomb. Quím.*, 39, 401-412.

Santos K. D., Gerbaldo M. V., Labuckas D., Crivello M. E., Mendieta S. N. y Álvarez D. M. E. (2023). "Estudio del pre-tratamiento de efluentes de la industria olivícola", Actas del V Congreso Argentina y Ambiente 2023 y 4to Simposio Iberoamericano de Adsorción, SACyT 2023, IBA-4, San Luis, Argentina, 3 al 5 de mayo, 395-397.