



**Universidad Nacional del Comahue**

**Facultad de Ingeniería**

Proyecto Integrador Profesional

Ingeniería Química

**Bioadsorbente magnético obtenido a partir de  
residuos de la producción de aceite de oliva para  
la remoción de metales pesados**

Tesista: Lamela Emiliano Enrique

Director/a: Dra. Onaga Medina Florencia Micaela

Codirector/a: Prof. Alviañ Yañez Roxana Belén

Neuquén, abril 2026

## Índice

Índice .....	1
<i>Abstract</i> .....	4
Agradecimientos .....	5
<b>1</b> Introducción.....	6
<b>1.1</b> Contaminación ambiental por metales pesados (MP) .....	6
1.1.1 Fuentes antropogénicas de MP .....	7
1.1.2 Impacto ambiental y sanitario .....	8
<b>1.2</b> Adsorción como tecnología para remover MP .....	9
1.2.1 Nanoadsorbentes para la remoción de contaminantes .....	10
1.2.2 Nanoadsorbentes magnéticos .....	11
1.2.3 Funcionalización de nanopartículas magnéticas.....	12
<b>1.3</b> Bioadsorción y uso de residuos agroindustriales .....	13
1.3.1 Bioadsorción y Bioadsorbentes (BA) .....	13
1.3.2 Orujo de oliva como materia prima para BA.....	15
1.3.3 Industria olivícola y generación de residuos .....	16
1.3.4 Polifenoles: propiedades y su importancia en la bioadsorción .....	17
<b>1.4</b> Objetivos e hipótesis .....	18
<b>2</b> Materiales y Métodos.....	19
<b>2.1</b> Materiales .....	19
<b>2.2</b> Síntesis de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> funcionalizada a partir de sustancias polifenólicas.....	19
2.2.1 Metodologías de extracción sólido-líquido de polifenoles presentes en el orujo de oliva .....	19
2.2.2 Metodología de extracción y concentración utilizada en la síntesis .....	21
2.2.3 Síntesis de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> por el método de coprecipitación .....	24
2.2.4 Funcionalización de la Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	26
<b>2.3</b> Técnicas de caracterización .....	27
2.3.1 Difracción de rayos X (XRD).....	28
2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	29
2.3.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....	30
2.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA).....	31
2.3.5 Potencial zeta .....	31
2.3.6 Medición del ángulo de contacto .....	32
<b>2.4</b> Lixiviación de metales pesados .....	33
<b>2.5</b> Ensayos de adsorción para MP .....	34
2.5.1 Ensayo de adsorción con distintos MP.....	35

2.5.2	Ensayo de efecto del dosaje para el Pb .....	36
2.5.3	Ensayos de isotermas de adsorción para el Pb .....	36
2.6	Ensayo de adsorción de azul de metileno (AM) .....	36
2.7	Técnicas analíticas .....	37
2.7.1	Espectroscopía de absorción atómica.....	37
2.7.2	Espectroscopia UV-Visible.....	38
2.7.3	Potencial redox .....	41
2.7.4	Espectrometría de emisión óptica .....	41
3	Resultados e interpretaciones .....	43
3.1	Extracción de polifenoles mediante diferentes metodologías .....	43
3.2	Selección de metodología .....	43
3.3	Extracción y concentración de polifenoles.....	44
3.4	Síntesis de Nanopartículas magnéticas .....	44
3.5	Caracterizaciones.....	45
3.5.1	FTIR .....	45
3.5.2	XRD .....	47
3.5.3	TEM.....	49
3.5.4	TGA.....	50
3.5.5	Potencial zeta ( $\zeta$ ) .....	51
3.5.6	Determinación del ángulo de contacto .....	52
3.6	Lixiviación de MP en suelos contaminados.....	53
3.7	Ensayos de adsorción de MP.....	55
3.7.1	Ensayo de adsorción con distintos MP.....	55
3.7.2	Ensayo de efecto dosaje para el Pb.....	57
3.7.3	Isotermas de adsorción de Pb.....	58
3.8	Ensayo de adsorción con AM .....	63
4	Conclusiones Generales .....	65
5	Proyección a futuro .....	67
6	Anexos.....	68
6.1	Anexo 1: Curvas de calibración para la cuantificación de MP.....	68
6.2	Anexo 2: Curva de calibración de ácido gálico y azul de metileno .....	71
6.3	Anexo 3: Resultados del potencial de óxido-reducción de los extractos polifenólicos.....	73
6.4	Anexo 4: Certificado de participación al congreso.....	73
7	Bibliografía: .....	74

## Resumen

La presencia de metales pesados (MP) en suelos, aguas superficiales y subterráneas como consecuencia de distintas actividades antropogénicas, tales como la minería, las operaciones metalúrgicas y la industria petroquímica, representa una importante problemática ambiental debido a su alta toxicidad, movilidad, persistencia y capacidad de bioacumulación. La incorporación de estos compuestos en sistemas acuosos puede ocasionar efectos contraproducentes en los ecosistemas, la vida acuática y los seres humanos.

Entre las distintas alternativas propuestas, el uso de bioadsorbentes (BA) derivados de residuos agroindustriales ha adquirido gran interés en los últimos años debido al bajo costo, disponibilidad y elevada presencia de grupos funcionales capaces de interactuar con especies metálicas. Asimismo, la incorporación de partículas magnéticas permite su recuperación mediante separación magnética.

En el presente trabajo se sintetizó un BA, funcionalizando partículas de magnetita con compuestos polifenólicos ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PF) extraídos de orujo de oliva proveniente de la industria olivícola regional de la provincia de Neuquén. Este extracto se obtuvo mediante extracción sólido-líquido con etanol y ácido cítrico.

Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante diversas técnicas fisicoquímicas, incluyendo difracción de rayos X (XRD, *X-ray diffraction*), microscopía electrónica de transmisión (TEM, *transmission electron microscopy*), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, *Fourier transform infrared spectroscopy*), análisis termogravimétrico (TGA, *thermogravimetric analysis*), y mediciones de potencial zeta ( $\zeta$ ), con el objetivo de evaluar su composición superficial, estructura cristalina, tamaño y estabilidad térmica. Los resultados obtenidos confirmaron la formación de magnetita/maghemita con estructura cristalina característica de tamaño nanométrico y evidenciaron la presencia de compuestos orgánicos asociados al recubrimiento con polifenoles.

Se evaluó la capacidad de adsorción de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PF y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ante diversos contaminantes. Para esto se realizaron ensayos de adsorción en modo *batch* utilizando soluciones acuosas de diferentes MP ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ ). Considerando su toxicidad y lixiviación en condiciones ácidas, se utilizó  $\text{Pb}^{2+}$  como MP modelo. Las isotermas de adsorción se ajustaron mediante los modelos de Freundlich, Sips, BET y Dubinin-Radushkevich. Asimismo, considerando la naturaleza del material sintetizado se estudió la capacidad de adsorción con el colorante orgánico azul de metileno (AM).

Si bien el BA no presentó una mejora sustancial de la capacidad de remoción de  $\text{Pb}^{2+}$  como modelo de MP, sí se evidenció un gran incremento en la capacidad de adsorción de AM, lo que pone de manifiesto la versatilidad que confiere el recubrimiento con sustancias polifenólicas.

**Palabras clave:** Bioadsorbente, Metales pesados, Adsorción, Magnetita, Residuos de oliva.

## **Abstract**

*The presence of heavy metals (MP) in soils, surface waters, and groundwater as a result of anthropogenic activities such as mining, metallurgical operations, and the petrochemical industry represents a major environmental concern due to their high toxicity, mobility, persistence, and bioaccumulation capacity. The introduction of these compounds into aqueous systems may lead to adverse effects on ecosystems, aquatic life, and human health.*

*Among the different proposed alternatives, the use of bioadsorbents (BA) derived from agro-industrial residues has gained increasing attention in recent years due to their low cost, availability, and high density of functional groups capable of interacting with metal species. Furthermore, the incorporation of magnetic particles enables their recovery by magnetic separation.*

*In this work, a BA was synthesized by functionalizing magnetite particles with polyphenolic compounds (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PF) extracted from olive pomace from the regional olive industry in Neuquén Province. The extract was obtained by solid–liquid extraction using ethanol and citric acid.*

*The obtained materials were characterized using various physicochemical techniques, including X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), and zeta potential (ζ) measurements, in order to evaluate their surface composition, crystalline structure, size, and thermal stability. The results confirmed the formation of magnetite/maghemite with a characteristic crystalline structure at the nanoscale and evidenced the presence of organic compounds associated with the polyphenolic coating.*

*The adsorption capacity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PF and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was evaluated against different contaminants. Batch adsorption experiments were carried out using aqueous solutions containing different MP (Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>). Considering its toxicity and lixiviation under acidic conditions, Pb<sup>2+</sup> was selected as the model MP. Adsorption isotherms were fitted using Freundlich, Sips, BET and Dubinin–Radushkevich models. Additionally, considering the nature of the synthesized material, its adsorption capacity toward the organic dye methylene blue (AM) was also studied.*

*Although the BA did not show a significant improvement in Pb<sup>2+</sup> removal as a model MP, a substantial increase in AM adsorption capacity was observed, highlighting the versatility provided by the polyphenolic coating.*

**Keywords:** Bioadsorbent, Heavy metals, Adsorption, Magnetite, Olive waste.

## **Agradecimientos**

En primer lugar, quiero agradecerle al equipo de personas que me acompañó durante todo este proceso y me guió este último año en cada paso. A mi directora, Dra. Onaga Medina Florencia Micaela, y a mi codirectora, Prof. Alvian Yañez Roxana Belén, por su guía, dedicación, paciencia y apoyo a lo largo del desarrollo de este trabajo. Durante un año me han enseñado muchas cosas tanto en lo personal como en lo profesional que conservo para toda la vida.

También, deseo agradecer a mi director de la beca EVC-CIN, Dr. Marcos Peralta, y a la Dra. Eugenia Parolo, quienes me brindaron su apoyo y acompañamiento, haciendo posible que pudiera llevar adelante esta investigación en el marco de la beca, experiencia que me permitió completar mi formación académica.

Asimismo, quiero agradecer al CITAC y PROBIEN, instituciones que me brindaron el espacio de trabajo, los recursos y el acompañamiento necesarios para poder llevar adelante las actividades experimentales de esta tesis. También quiero agradecerle a la Universidad del Comahue, que me dio la oportunidad de formarme como profesional.

Además, me queda agradecer a todas las personas que compartieron conmigo el ámbito académico durante la carrera, ya sean docentes y compañeros, quienes de una u otra manera contribuyeron a mi formación y acompañaron este proceso.

De manera especial, agradezco a mis amigos de la carrera por el apoyo mutuo durante tantos años, el compañerismo y los momentos compartidos que me formaron como persona.

Finalmente, agradecer con todo mi corazón a mi familia, que me apoyó desde un inicio y me acompañó en este camino, en los momentos malos y en los buenos.

A todos, muchas gracias por haber formado parte de esta historia.

# 1 Introducción

## 1.1 Contaminación ambiental por metales pesados (MP)

El rápido crecimiento de la población mundial fue acompañado de un desarrollo masivo de la industria, la tecnología y las actividades extractivas. Esto condujo a la explotación descontrolada de los recursos naturales, introduciendo en los ecosistemas contaminantes ambientales peligrosos y difíciles de tratar (Abou El-Reash, 2016; Sarangi et al., 2025).

En particular, la contaminación ambiental por metales pesados (MP) representa una de las problemáticas más complejas relacionadas con la contaminación de los recursos hídricos (Elboughdiri et al., 2024). Estos compuestos, provenientes en muchos casos de aguas residuales de procesos industriales, se consideran una amenaza para la salud pública y los sistemas ecológicos debido a sus propiedades de no biodegradabilidad, toxicidad potencial y bioacumulación. Como consecuencia, incluso concentraciones relativamente bajas en medio acuoso pueden derivar en impactos negativos a largo plazo (Hwang et al., 2017a), y que comprometen seriamente la calidad de las aguas superficiales y subterráneas, así como su disponibilidad para consumo humano, riego agrícola y aplicaciones industriales.

El término MP engloba a un conjunto de elementos metálicos y metaloides reconocidos por su elevada densidad, alto peso atómico y su alta toxicidad a bajas concentraciones (Staszak & Regel-Rosocka, 2024). Entre los más relevantes desde el punto de vista ambiental se encuentran el zinc (Zn), níquel (Ni), cromo (Cr), mercurio (Hg), cadmio (Cd), plomo (Pb), arsénico (As) y cobre (Cu), entre otros (Li et al., 2021). Si bien algunos de estos elementos, como el Cu, cumplen funciones esenciales en los organismos vivos, pueden volverse altamente tóxicos cuando superan ciertos umbrales de concentración en el ambiente (Elboughdiri et al., 2024).

Estos contaminantes presentan una elevada capacidad de bioacumulación en tejidos vegetales y animales. Este fenómeno ocurre cuando la tasa de incorporación del metal supera la capacidad de un organismo para eliminarlo, lo que conduce a un aumento progresivo de su concentración interna, pudiendo generar daños graves dentro del organismo, ya que suelen ser carcinógenos (Gentric et al., 2016; Qasem et al., 2021). Este fenómeno empeora debido a la propagación cíclica a través de la cadena alimentaria lo que resulta en un proceso de biomagnificación a lo largo de las cadenas tróficas (Figura 1), incrementando el riesgo para los humanos y el ambiente en general (Martinez-Garcia et al., 2006).

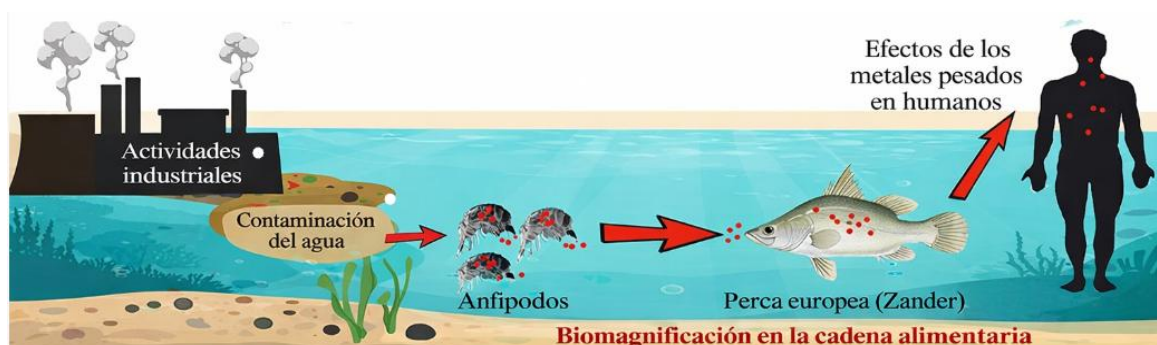


Figura 1: Proceso de biomagnificación de los MP en sistemas acuosos.

Fuente: Adaptado de Dehghani et al., 2022.

Además, como estos elementos no pueden ser transformados en especies inocuas mediante procesos biológicos naturales, es inevitable la acumulación progresiva en suelos, sedimentos y cuerpos de agua (Martín-Lara et al., 2013). Esta persistencia en el ambiente implica que, una vez liberados, los MP pueden continuar contaminando durante largos períodos de tiempo, aun cuando no haya fuentes de emisión.

Desde el punto de vista ambiental, la peligrosidad de los MP no depende únicamente de su concentración total, sino también de su forma química o estado de especiación. En sistemas acuosos, la mayoría de los MP se encuentran en forma catiónica, lo que facilita su interacción con superficies cargadas negativamente presentes en sedimentos, suelos y matrices orgánicas (Staszak & Regel-Rosocka, 2024).

### 1.1.1 Fuentes antropogénicas de MP

En la Figura 2 se presenta un esquema ilustrativo de las principales fuentes de contaminación por MP, diferenciando entre aportes naturales y antropogénicos. Si bien estos elementos pueden encontrarse de forma natural en el ambiente como resultado de procesos geológicos, en la actualidad las actividades antrópicas constituyen la principal vía de liberación y dispersión de estos contaminantes en suelos y cuerpos de agua.

Desde el punto de vista natural, los MP pueden incorporarse al ambiente a través de procesos como la meteorización de rocas, la erosión del suelo, la actividad volcánica y otros fenómenos. Estos mecanismos forman parte del ciclo geoquímico normal de los elementos y suelen dar lugar a concentraciones relativamente bajas y distribuidas de manera más homogénea en el ambiente.

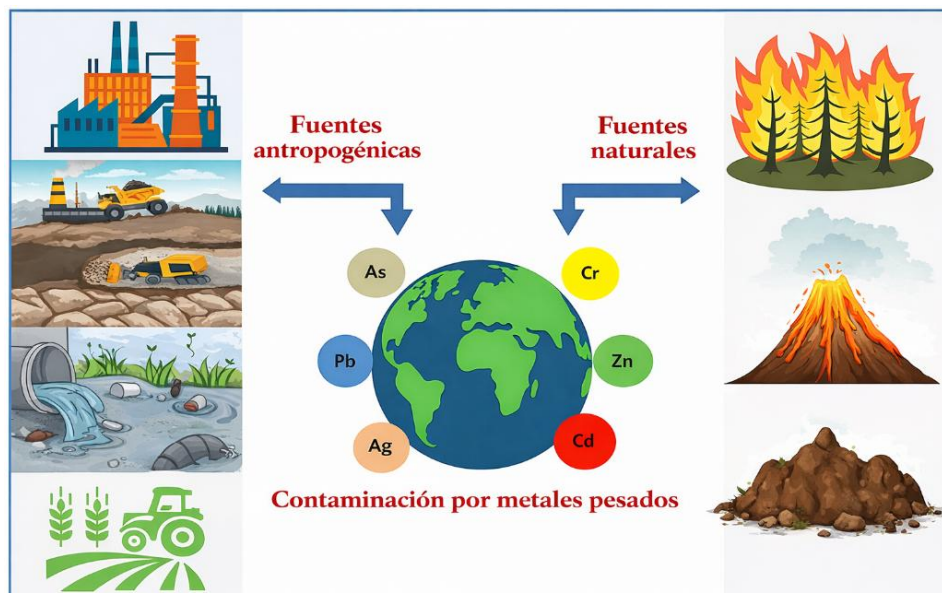


Figura 2: Fuentes de incorporación de los MP al ambiente.

Fuente: Adaptado de Sarangi et al., 2025.

Sin embargo, las fuentes antropogénicas han intensificado significativamente la movilización de MP, generando concentraciones localizadas mucho más elevadas y, en consecuencia, mayores riesgos ambientales. Entre las principales actividades responsables se destacan la minería y las operaciones metalúrgicas, consideradas una de las fuentes más relevantes debido a la

extracción y procesamiento directo de minerales que contienen estos elementos. Otras industrias como la textil, los procesos galvánicos, la manufactura de pinturas, la industria fotográfica, la industria petroquímica, la fabricación de productos electrónicos, la fabricación de vidrio, la combustión de combustibles fósiles y el uso de pesticidas contribuyen de manera significativa a la liberación de metales al ambiente (Abou El-Reash, 2016; Buzukashvili et al., 2024).

En la mayoría de los casos la interacción entre suelos, residuos industriales y cuerpos de agua juega un rol clave en la dinámica ambiental de estos contaminantes. Ciertos procesos como la lixiviación a pH ácido favorecen la movilización de MP hacia suelos y cuerpos de agua (Sarangi et al., 2025). En particular esta interacción se presenta muy fuertemente en la actividad minera, la cual constituye una de las fuentes más relevantes de contaminación metálica debido al manejo de grandes volúmenes, la inyección de ácidos y la disposición inadecuada de los residuos sólidos. En regiones con actividad minera, como el norte de la provincia de Neuquén, esto adquiere mucha importancia debido a la posibilidad de lixiviación bajo condiciones ambientales variables, tales como, cambios de pH en el agua, la presencia de materia orgánica o eventos climáticos que pueden provocar la desorción de metales previamente retenidos en el suelo, facilitando su transporte hacia acuíferos y cursos de agua superficiales (Martín-Lara et al., 2013). En este sentido, los sistemas acuáticos actúan como receptores finales de la contaminación metálica generada en suelos y sedimentos.

### **1.1.2 Impacto ambiental y sanitario**

Debido a sus impactos negativos en la salud humana, los ecosistemas acuáticos y la calidad ambiental en general, la contaminación por MP es un problema socioambiental significativo a nivel mundial.

Como consecuencia de la escasa capacidad de movimiento de estos contaminantes en el cuerpo humano y su acumulación en los tejidos, la exposición prolongada incluso a cantidades mínimas puede afectar negativamente a varios sistemas del cuerpo, incluidos el digestivo y el sistema reproductivo, causando enfermedades como el cáncer y el mal funcionamiento de los riñones, el hígado, el cerebro y los pulmones (Figura 3) (Masjedi et al., 2020a; Sarangi et al., 2025; Zhang et al., 2023).

Por ejemplo, cuando metales tóxicos como Pb, Cd y As alcanzan cierta concentración en el cuerpo humano, pueden causar efectos cardiovasculares, nefrotoxicidad, daño al sistema nervioso central y otras enfermedades (Li et al., 2021). El  $Pb^{2+}$  se encuentra entre los más peligrosos, ya que no cumple ninguna función biológica esencial y puede provocar efectos adversos sobre el sistema nervioso, renal y cardiovascular, especialmente en niños.

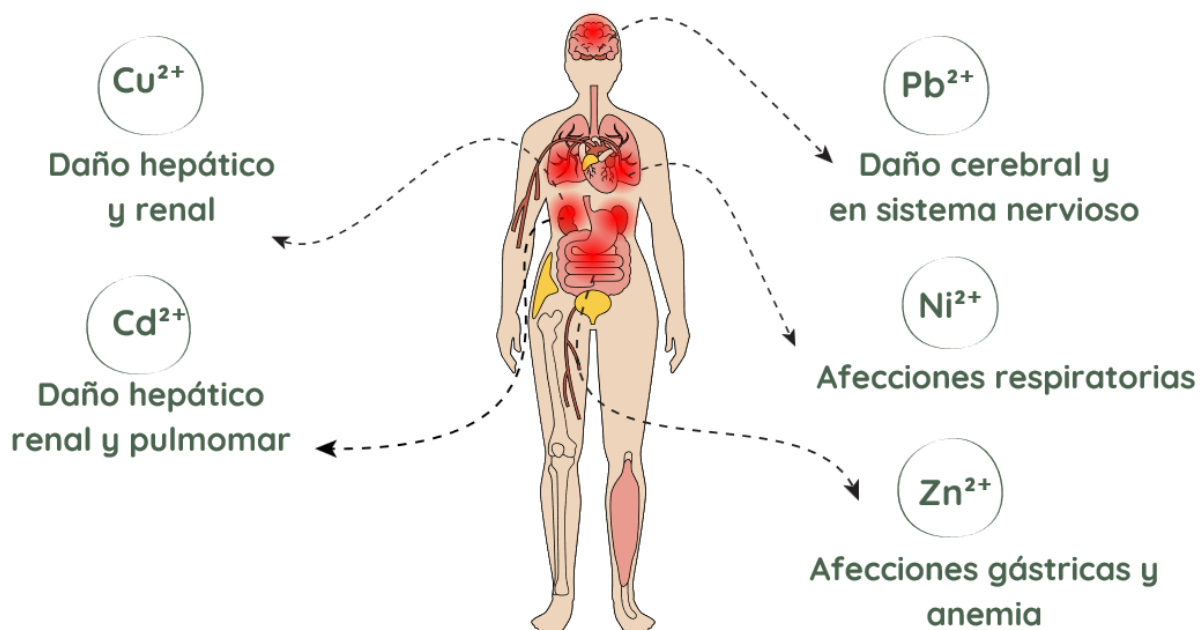


Figura 3: Efecto de los MP en la salud humana.

Fuente: Adaptado de [accesoinvestigativo.com](https://www.accesoinvestigativo.com), s.f.

Por otro lado, la presencia de MP en el suelo impacta de forma negativa tanto la actividad como la diversidad de los microorganismos beneficiosos. Concentraciones altas de MP reducen la productividad del suelo y la capacidad de retención de agua, afectando el crecimiento de las plantas. Los vegetales los absorben junto con nutrientes esenciales del suelo, creando graves riesgos para la salud de los humanos y los animales (Sarangi et al., 2025).

En los ecosistemas acuáticos, estos contaminantes pueden afectar la fisiología, procesos metabólicos esenciales, reproducción y supervivencia de microorganismos, plantas y fauna acuática, alterando el equilibrio ecológico de los sistemas naturales (Staszak & Regel-Rosocka, 2024). Además, como ya se ha mencionado, la bioacumulación en organismos acuáticos incrementa el riesgo de transferencia de metales a lo largo de la cadena alimentaria.

Debido a estos riesgos, organismos internacionales han establecido límites máximos permisibles para la presencia de MP en agua potable. La Organización Mundial de la Salud fija valores guía de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $0,07 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $0,003 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{Cd}^{2+}$  y  $2 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{Cu}^{2+}$ , con el objetivo de minimizar los efectos adversos sobre la salud humana (Organización Mundial de la Salud, 2022).

En función de los impactos ambientales y sanitarios asociados a la presencia de MP, el control y la remoción de estos en sistemas acuáticos representa una necesidad ambiental prioritaria. Si bien los métodos convencionales de tratamiento han demostrado ser efectivos en determinadas condiciones, sus limitaciones técnicas y económicas impulsan el desarrollo de tecnologías alternativas.

## 1.2 Adsorción como tecnología para remover MP

Las tecnologías convencionales empleadas para la remoción de MP en aguas residuales incluyen procesos como la precipitación química, el intercambio iónico, la electrólisis, los procesos de membrana y la coagulación-floculación. Si bien estos métodos han sido

ampliamente utilizados a escala industrial, presentan diversas limitaciones, entre las que se destacan las elevadas demandas químicas y energéticas, la generación de lodos secundarios, la disminución de la eficiencia de remoción a bajas concentraciones de metales y los altos costos operativos asociados a su implementación a gran escala (Elboughdiri et al., 2024).

En este contexto, la adsorción se posiciona como una de las estrategias más prometedoras para el tratamiento de efluentes contaminados con MP, debido a su simplicidad operativa, alta eficiencia y versatilidad. Este proceso se basa en la acumulación de especies metálicas sobre la superficie de un material sólido (adsorbente), mediante distintos mecanismos fisicoquímicos, tales como interacciones electrostáticas, complejación, intercambio iónico y adsorción superficial. La eficiencia del proceso depende principalmente de las características del adsorbente, como su área superficial, porosidad y la naturaleza de los grupos funcionales presentes en su superficie, así como de las condiciones del medio, incluyendo el pH, la temperatura y la concentración inicial del contaminante.

Asimismo, la incorporación de materiales nanoestructurados ha permitido mejorar significativamente el desempeño de los adsorbentes, debido a los beneficios asociados a su estructura y comportamiento en los sistemas acuosos.

### 1.2.1 Nanoadsorbentes para la remoción de contaminantes

Los nanoadsorbentes (NA) son materiales que presentan componentes estructurales de dimensiones nanométricas, lo cual le confiere propiedades fisicoquímicas diferentes al resto de los adsorbentes convencionales. Una de sus principales ventajas es la elevada área superficial específica, que permite una mayor densidad de sitios activos disponibles para la interacción con especies disueltas, incrementando la capacidad de remoción y mejorando las cinéticas de adsorción (Sharma et al., 2024; Sulistyaningsih et al., 2024).

El pequeño tamaño de la partícula también contribuye a disminuir las resistencias en la difusión y facilita el acceso de los iones metálicos a los sitios activos del material, permitiendo alcanzar altos porcentajes de remoción incluso a bajas concentraciones de contaminantes. Además, los NA ofrecen la posibilidad de ajustar sus propiedades fisicoquímicas mediante el control de su composición, tamaño, morfología y química superficial, lo que los posiciona como una alternativa altamente versátil frente a adsorbentes tradicionales (Staszak & Regel-Rosocka, 2024).

En la Figura 4 se puede observar el proceso simplificado de separación de MP en sistema acuosos, donde se ve que el metal es adsorbido en sitios activos de la superficie porosa del NA.

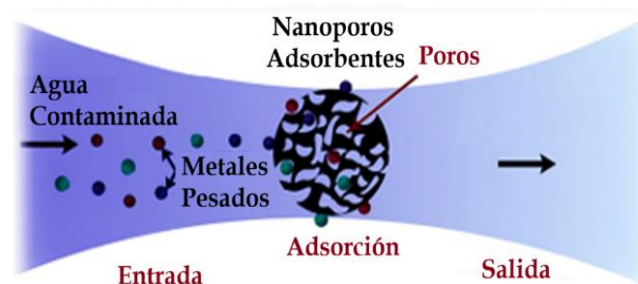


Figura 4: Proceso de adsorción de MP en aguas residuales.

Fuente: Adaptado de Qasem et al., 2021.

### 1.2.2 Nanoadsorbentes magnéticos

Dentro de los NA estudiados en los últimos años, los nanoadsorbentes magnéticos (NA-M) se destacan debido a las ventajas operativas que presentan. Estos sólidos pueden obtenerse utilizando nanopartículas de óxidos de hierro, como por ejemplo la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), siendo soporte de sustancias orgánicas.

La  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  es una de las fases de óxidos de hierro más empleadas debido a su elevada magnetización, estabilidad química y bajo costo (Oueslati et al., 2024). Este sólido es un mineral ferrimagnético de color negro, compuesto de iones de  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$ . Tiene una estructura de espinela inversa (Figura 5), donde los iones  $\text{Fe}^{+2}$  ocupan espacios tetraédricos y están colocados en el centro y vértices de un cubo, mientras que los iones de  $\text{Fe}^{+3}$  ocupan espacios octaédricos (María Belén Marquina, 2021).

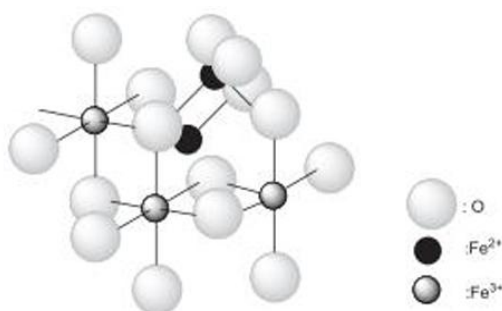


Figura 5: Estructura cristalina de la magnetita.

Fuente: María Belén Marquina, 2021.

Los NA-M presentan múltiples ventajas en los procesos de adsorción, entre las que se destaca la facilidad de separación del medio acuoso mediante la aplicación de un campo magnético externo y la posibilidad de reutilización del material adsorbente (Peralta et al., 2020). La separación magnética (Figura 6) elimina o reduce considerablemente la necesidad de etapas adicionales de filtración o centrifugación, simplificando el proceso de tratamiento y reduciendo los costos operativos, lo cual es clave para su aplicación a escala industrial (Staszak & Regel-Rosocka, 2024).

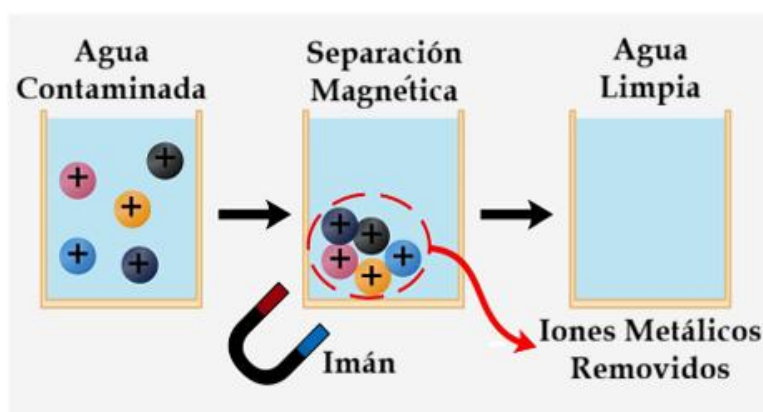


Figura 6: Proceso de adsorción mediante adsorbentes magnéticos.

Fuente: Qasem et al, 2021.

De igual manera, la recuperación del adsorbente (Figura 7) facilita su regeneración y reutilización en ciclos sucesivos, disminuyendo el consumo de material y la generación de residuos sólidos asociados al tratamiento de aguas contaminadas. Estos materiales mantienen su estructura y su capacidad de remoción tras varios ciclos de uso, demostrando viabilidad económica y ambiental (Nisticò, Cesano, et al., 2018; Peralta et al., 2020).

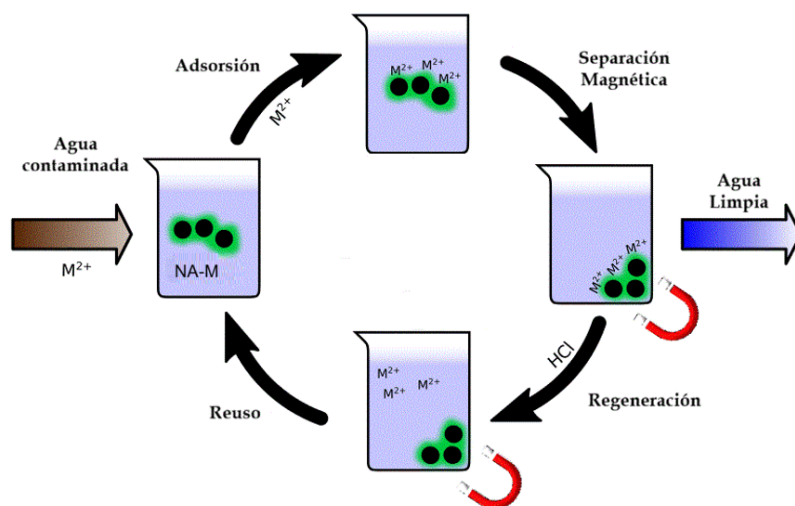


Figura 7: Reutilización del NA-M.

Fuente: Adaptado de Peralta, 2023.

### 1.2.3 Funcionalización de nanopartículas magnéticas

Si bien los NA-M como la magnetita presentan afinidad por determinadas especies metálicas, su eficiencia como adsorbentes puede verse limitada por fenómenos de aglomeración y por la escasez de grupos funcionales específicos capaces de interactuar eficientemente con los cationes metálicos. Por este motivo, la funcionalización superficial constituye una estrategia fundamental para mejorar su desempeño como adsorbente (Sharma et al., 2024).

La modificación superficial de NA-M con compuestos orgánicos permite incorporar grupos funcionales específicos en su superficie, tales como hidroxilos y grupos fenólicos, incrementando su afinidad por contaminantes específicos y la capacidad de adsorción. En particular, los grupos hidroxilos presentes y los grupos Fe-OH de la superficie de las nanopartículas de la magnetita permiten la formación de enlaces covalentes, logrando una integración estable entre la matriz orgánica y el núcleo magnético (Figura 8) (Oueslati et al., 2024).

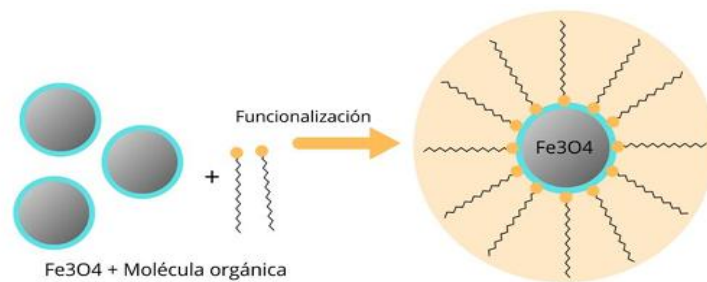


Figura 8: Funcionalización de la magnetita con moléculas orgánicas.

Fuente: María Belén Marquina, 2021.

La funcionalización de nanopartículas magnéticas con matrices orgánicas de origen natural se enmarca en el concepto de síntesis verde, orientado a reducir el impacto ambiental asociado a su obtención y aplicación (Nisticò, Celi, et al., 2018; Peralta et al., 2023). En este sentido, la incorporación de compuestos orgánicos en la superficie de los NA-M da lugar a procesos de bioadsorción (Sulistyaningsih et al., 2024).

### 1.3 Bioadsorción y uso de residuos agroindustriales

El aumento en la contaminación de los sistemas acuosos impulsó el desarrollo de tecnologías de tratamiento alternativas que resultan eficientes, sustentables y económicamente viables. Así es que surge la bioadsorción como una estrategia de remediación, en la que se emplean como adsorbentes materiales orgánicos naturales, debido a su disponibilidad, bajo costo y elevada afinidad por especies metálicas.

Los bioadsorbentes (BA) se definen como materiales sólidos de origen biológico o derivados de biomasa, que pueden presentarse tanto constituidos íntegramente por compuestos orgánicos naturales como en forma de materiales modificados, en los cuales dichos compuestos se incorporan para funcionalizar matrices inorgánicas, como en el caso de los NA-M. Generalmente obtenidos o sintetizados a partir de residuos o subproductos de la agroindustria, los BA presentan una elevada densidad de compuestos orgánicos con grupos funcionales activos capaces de interactuar con distintas especies químicas. Asimismo, se caracterizan principalmente por su carácter biodegradable.

El uso de BA constituye uno de los métodos “verdes” actualmente más estudiados para el tratamiento de efluentes industriales (Staszak & Regel-Rosocka, 2024). Esta técnica presenta varias ventajas: logra minimizar la contaminación al reducir la cantidad de residuos generados, permite revalorizar un residuo contribuyendo a mejorar la economía del proceso y aporta conocimiento tecnológico respecto de la retención de contaminantes mediante adsorbentes (Langsdorf et al., 2021). Se han utilizado diversas fuentes de residuos para la síntesis de BA, por ejemplo, de la industria papelera (Kadam et al., 2019), de la industria frutícola (Abbaszadeh et al., 2016) y a partir de otros residuos naturales como el quitosano o residuos sólidos urbanos (Nisticò, Celi, et al., 2018; Nisticò, Cesano, et al., 2018; Peralta et al., 2023).

#### 1.3.1 Bioadsorción y Bioadsorbentes (BA)

La bioadsorción es un proceso fisicoquímico en el cual materiales de origen orgánico o derivados de biomasa permiten la retención de contaminantes presentes en fase acuosa mediante interacciones que ocurren en la superficie del sólido. La eficiencia de este fenómeno

está determinada principalmente por la composición química y la estructura del material adsorbente, así como por las condiciones del medio en el que se desarrolla el proceso (Staszak & Regel-Rosocka, 2024).

Los principales mecanismos involucrados en la bioadsorción incluyen el intercambio iónico, la complejación, la quelación, la adsorción superficial por atracción electrostática y la quimisorción (Figura 9). Estos mecanismos pueden actuar de manera simultánea y su contribución relativa depende del pH, la concentración del metal, la fuerza iónica del medio y las propiedades superficiales del adsorbente (Elboughdiri et al., 2024; Martín-Lara et al., 2013). En particular, los mecanismos más comunes en la adsorción de MP son: el intercambio iónico, que ocurre cuando cationes metálicos en solución reemplazan iones presentes en los grupos funcionales del material adsorbente, y la complejación que implica la formación de enlaces de coordinación entre el metal y sitios activos.

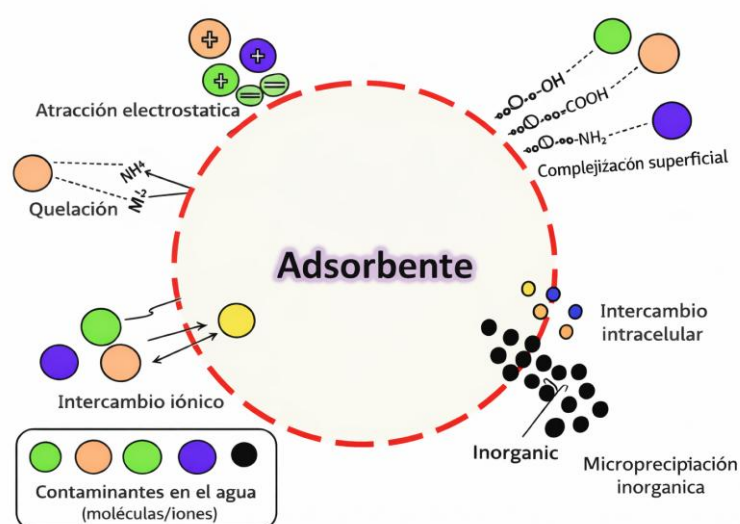


Figura 9: Mecanismos involucrados en la bioadsorción en sistemas acuosos.

Fuente: Adaptado de Raji et al., 2023.

Una cuestión central en la bioadsorción es el rol de los grupos funcionales oxigenados y nitrogenados presentes en la biomasa. Grupos como carboxilos, hidroxilos, carbonilos y amino (Figura 10) actúan como sitios activos capaces de interactuar con cationes metálicos mediante enlaces electrostáticos o de coordinación. Diversos estudios han demostrado que la densidad y naturaleza de estos grupos funcionales determinan en gran medida la capacidad de adsorción de los BA (Gentric et al., 2016; Martín-Lara et al., 2013). En consecuencia, materiales ricos en compuestos oxigenados presentan una elevada afinidad por MP, por lo que son candidatos predilectos para aplicaciones en remediación ambiental.

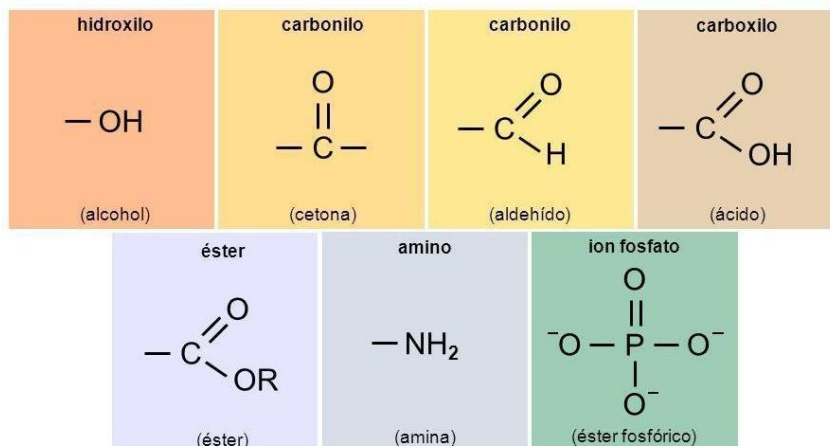


Figura 10: Grupos funcionales de compuestos orgánicos presentes en el orujo.

### 1.3.2 Orujo de oliva como materia prima para BA

El uso de residuos agroindustriales para la síntesis de BA fue materia de estudio en los últimos años debido a las múltiples ventajas que presentan desde el punto de vista ambiental, económico y técnico. Estos materiales se generan en grandes volúmenes en diversas actividades productivas y, en muchos casos, representan un pasivo ambiental si no son adecuadamente gestionados (Staszak & Regel-Rosocka, 2024).

Desde el punto de vista económico, los residuos agroindustriales significan un bajo costo y una elevada disponibilidad, lo que los convierte en una alternativa competitiva frente a adsorbentes comerciales convencionales, como el carbón activado.

La revalorización de residuos agroindustriales como materiales adsorbentes se enmarca en los principios de la economía circular, promoviendo la conversión de desechos de una industria en materiales de valor agregado (Nisticò, Cesano, et al., 2018; Tapia-Quirós et al., 2022).

Además, su composición rica en compuestos orgánicos con gran cantidad de grupos funcionales favorece la interacción con especies metálicas, permitiendo obtener materiales con buenas capacidades de remoción sin requerir procesos de síntesis complejos (Elboughdiri et al., 2024). Dentro de los distintos tipos de BA, aquellos derivados de residuos agroindustriales ricos en compuestos fenólicos han demostrado un alto potencial.

En particular, el orujo de oliva se caracteriza por una composición orgánica compleja, que incluye restos de pulpa, piel y fragmentos de carozo. Este residuo presenta un elevado contenido de materia orgánica, constituida principalmente por polisacáridos estructurales (celulosa y hemicelulosa), lignina, proteínas, ácidos grasos, pigmentos y una fracción significativa de compuestos fenólicos (Boudouh et al., 2021; Ishraydeh et al., 2024; Martín-Lara et al., 2013). Dentro de la composición orgánica del aceite de oliva y de los principales residuos de la producción (pulpa, semillas y agua residuales), se observa que el 96% de los compuestos polifenólicos quedan en el residuo (Otero et al., 2021).

En función de lo expuesto, el orujo de oliva se posiciona como una alternativa viable para la obtención de BA destinados a la remoción de MP (Bhatnagar et al., 2014).

### 1.3.3 Industria olivícola y generación de residuos

La industria olivícola genera importantes volúmenes de residuos sólidos y semisólidos, siendo el orujo de oliva uno de los principales subproductos del proceso de extracción de aceite. Tal como se observa en la Figura 11, los principales residuos de la producción de aceite de oliva son los restos de carozos, la pulpa u orujo y el agua residual del proceso de extracción.



Figura 11: Proceso industrial de fabricación del aceite de oliva.

Fuente: Adaptado de Otero et al., 2021.

Si bien estos subproductos provienen de materia prima natural, en muchos casos no se aprovechan adecuadamente, lo que implica la pérdida de un material con potencial valor agregado y la necesidad de implementar estrategias de gestión y revalorización tecnológica. En este sentido, más que constituir un contaminante en sí mismo, el orujo representa una fuente rica en compuestos orgánicos, particularmente polifenoles, que pueden ser recuperados y utilizados en aplicaciones de mayor valor, como el desarrollo de BA, aplicaciones en nanotecnología y extractos para suplementación alimentaria (Otero et al., 2021).

El gran volumen de residuos generado durante el proceso de elaboración del aceite de oliva requiere ser gestionado adecuadamente. A nivel mundial, la producción de aceite de oliva alcanzó aproximadamente 3 millones de toneladas en 2023, lo que implica la generación de una cantidad considerable de subproductos y residuos asociados al proceso industrial (Ronca et al., 2024). De manera similar, en Argentina la producción anual de aceite de oliva se ha incrementado hasta alcanzar valores entre 30 y 45 mil toneladas por año (Federación Olivícola Argentina, 2023). En la región Norpatagónica, la actividad olivícola también mostró un crecimiento sostenido en los últimos años, registrándose alrededor de 632 hectáreas de olivares destinadas a la producción de aceite (Secretaría de Agricultura, 2023). Este desarrollo productivo conlleva la generación de cantidades significativas de residuos sólidos, principalmente orujo de oliva.

El presente trabajo propone la utilización de un orujo proveniente de la planta de aceite de oliva, SENEU S.A, localizada en la localidad de Añelo en la provincia de Neuquén, como parte de la síntesis de nanopartículas de un BA magnético, aprovechando su alta capacidad de adsorción potencial y reduciendo el impacto negativo relacionado a la disposición final inadecuada.

### 1.3.4 Polifenoles: propiedades y su importancia en la bioadsorción

Los polifenoles constituyen un amplio grupo de compuestos orgánicos de origen natural caracterizados por la presencia de uno o más anillos aromáticos con múltiples grupos hidroxilo. Estos compuestos se encuentran ampliamente distribuidos en residuos agroindustriales de origen vegetal (Boudouh et al., 2021; Martín-Lara et al., 2013).

Desde el punto de vista estructural, los polifenoles presentan una elevada capacidad para interactuar con cationes metálicos debido a la presencia de los grupos fenólicos y carboxílicos capaces de donar pares de electrones. Esta característica les permite formar complejos de coordinación estables con MP, favoreciendo su retención en sistemas acuosos.

Existen varios estudios cromatográficos en los que se analizaron los perfiles de polifenoles característicos de los residuos de la producción de aceite de oliva, destacándose el ácido gálico, hidroxitirasol, tirasol y ácido cafeico (Niknam et al., 2021; Yangui & Abderrabba, 2018). En la Figura 12 se puede observar la estructura química de los principales polifenoles presentes en el aceite de oliva y, por lo tanto, presentes en los residuos asociados.

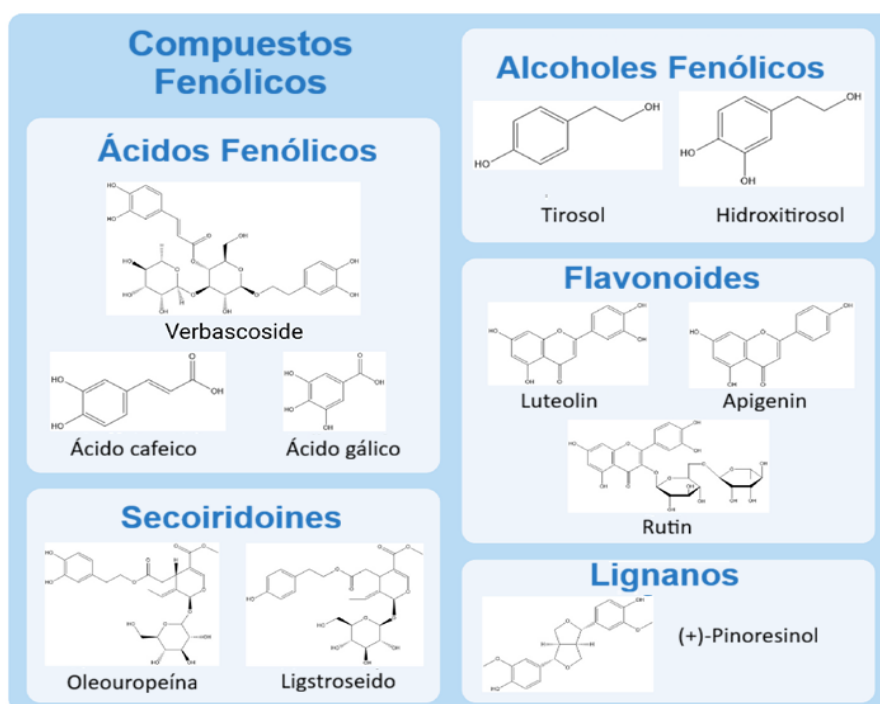


Figura 12: Composición fenólica encontrada en el aceite de oliva y sus subproductos.

Fuente: Adaptado de Otero et al., 2021.

La capacidad de los polifenoles para complejar MP ha motivado su uso en procesos de remoción de contaminantes, tanto como componentes estructurales de BA como agentes funcionalizantes de materiales avanzados. Recientemente, diversos grupos de investigación de la zona del Mar Mediterráneo han usado residuos de la industria de aceite de oliva en la

producción de distintos tipos de BA para la remoción de plomo y cobre (Elboughdiri et al., 2024; Gentric et al., 2016; Ishraydeh et al., 2024).

En función de lo expuesto, el estudio desarrollado en este trabajo se estructura a partir de la síntesis de nanopartículas de magnetita mediante un método de coprecipitación adaptado, su posterior funcionalización con polifenoles extraídos de orujo de oliva regional para su uso como BA en sistemas acuosos contaminados con MP.

#### 1.4 Objetivos e hipótesis

El objetivo principal de este trabajo es desarrollar un BA a partir de partículas nanomagnéticas funcionalizadas con polifenoles extraídos de orujo de oliva ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PF}$ ) y evaluar su desempeño junto con la magnetita sin modificar ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) para su aplicación y comparación en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados. La propuesta se realiza a partir de la siguiente hipótesis de trabajo: “la funcionalización química de la superficie de magnetita con polifenoles obtenidos a partir de orujo de oliva permite obtener nanomateriales con potencial capacidad de retención de metales pesados y de fácil separación en medios acuosos”.

Para cumplir el objetivo principal, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Obtener sustancias polifenólicas por extracción sólido-líquido a partir del orujo de la producción de aceite de oliva.
- Cuantificar la concentración de polifenoles totales en el extracto mediante la técnica de Follin-Ciocalteu.
- Sintetizar la  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PF}$  a partir de la modificación superficial de magnetita con el extracto obtenido, aplicando una metodología de síntesis sencilla y amigable con el ambiente.
- Caracterizar la  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PF}$  mediante diversas técnicas fisicoquímicas: difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), potencial Z y análisis termogravimétrico (TGA).
- Analizar el efecto del dosaje del absorbente y la concentración de contaminante, sobre la capacidad de retención de MP del BA sintetizado.

## 2 Materiales y Métodos

### 2.1 Materiales

Para la realización de las distintas experiencias desarrolladas en este trabajo se emplearon los siguientes materiales descriptos a continuación:

FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O Anedra (pureza≥97%); FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O Sigma-Aldrich (pureza≥99%); NH<sub>4</sub>OH 28-30%p/p Cicarelli; Ácido Cítrico monohidratado granular J.T.Baker (pureza≥99,9%); HNO<sub>3</sub> Anedra 65,8%p/p; Estándar de Ni 2000 mg L<sup>-1</sup> Merck; Estándar de Cu 2000 mg L<sup>-1</sup> Merck; Estándar de Zn 2000 mg L<sup>-1</sup> Merck; Estándar de Pb 2000 mg L<sup>-1</sup> Merck; Estándar de Cd 1000 mg L<sup>-1</sup> Fluka; CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O Cicarelli (pureza≥99%); Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O Mallinckrodt (pureza≥99%); ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O Anedra (pureza≥99%); CdSO<sub>4</sub>.8/3H<sub>2</sub>O Anedra (pureza≥ 98); Azul de metileno Merck; Suelo contaminado TC OX 1,5m #200; Orujo de oliva; Glicerina; Solución Follin-ciocalteu Anedra; Ácido gálico Biopack; Alcohol Etílico Bialcohol (pureza≥96%); Éter de petróleo Dorwil (pureza≥90%). Todas las soluciones acuosas para los experimentos de adsorción y lixiviado se prepararon utilizando agua ultrapura Milli-Q™.

### 2.2 Síntesis de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> funcionalizada a partir de sustancias polifenólicas

Con el objetivo de valorizar el residuo de orujo proveniente de la industria de producción de aceite de oliva, se sintetizaron nanopartículas magnéticas funcionalizadas con compuestos polifenólicos extraídos a partir de este subproducto agroindustrial.

El orujo (Figura 13) fue aportado por la planta de aceite de oliva SENEU S.A localizada en Añelo, provincia de Neuquén, que produce aceite a partir de la oliva proveniente del establecimiento Loma de la Paisana, Patagonia Argentina. El mismo fue tratado siguiendo un protocolo previo del grupo de trabajo (María Belén Marquina, 2021).



Figura 13: Orujo de la producción de aceite de oliva.

#### 2.2.1 Metodologías de extracción sólido-líquido de polifenoles presentes en el orujo de oliva

Para la extracción de las sustancias polifenólicas (PF) a partir del orujo de la oliva, se analizaron varios solventes de extracción, buscando la mayor eficiencia y concentración de estas, como se muestra en la Tabla 1. Para la selección de las distintas metodologías de extracción se tomó como base la experiencia realizada anteriormente por el grupo de investigación (María Belén Marquina, 2021)

Tabla 1: Metodologías de extracción de polifenoles.

Metodología	
1	Extracción con H <sub>2</sub> O, agitación magnética 1h, T° ambiente.
2	Extracción con EtOH, agitación magnética 1h, T° ambiente.
3	Extracción con EtOH + Ácido Cítrico 0,3M, agitación magnética 1h, T° ambiente.
4	Extracción con EtOH/H <sub>2</sub> O (80:20), agitación magnética 1h, T° ambiente.
5	Extracción con EtOH/H <sub>2</sub> O (80:20) + Ácido Cítrico 0,01M, agitación magnética 1h, T° ambiente.
6	Extracción con EtOH/H <sub>2</sub> O (80:20) + Ácido Cítrico 0,1M, agitación magnética 1h, T° ambiente.
7	Extracción con EtOH/H <sub>2</sub> O (80:20) + Ácido Cítrico 0,3M, agitación magnética 1h, T° ambiente.
8	Extracción con EtOH + Ácido Cítrico 0,3M, agitación magnética 1h, T° ambiente + Orujo desgrasado.

En las extracciones se utilizó una relación sólido-líquido 1:10 (masa del orujo/ volumen de la solución de extracción) realizando una extracción múltiple en dos etapas (Figura 14).

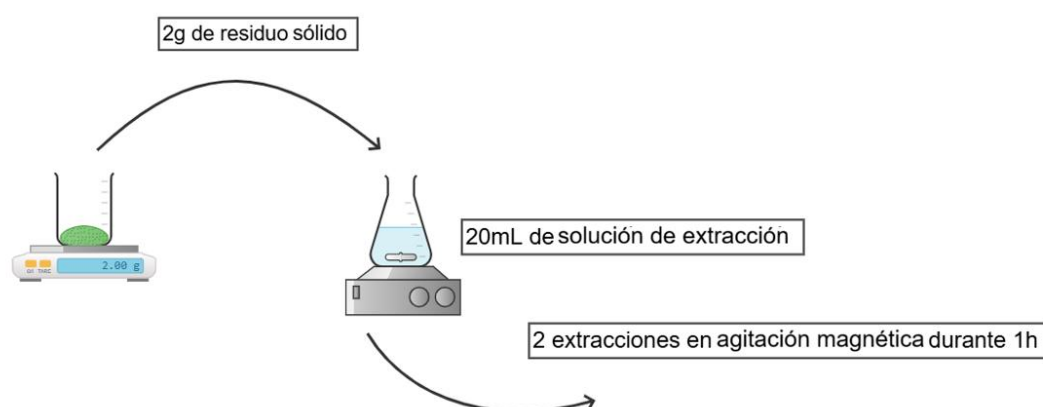


Figura 14: Proceso de extracción de polifenoles para el ensayo de prueba.

En todos los casos se siguió la misma metodología y se realizó por duplicado. En primer lugar, se pusieron en contacto 2 g de orujo con 20 mL de solución de extracción en un Erlenmeyer, el cual se colocó en un agitador magnético durante 1 h. Transcurrido este tiempo, se dejó decantar el sólido y el sobrenadante fue retirado con una pipeta de vidrio, recolectándose en un frasco color caramelo. Posteriormente, se agregaron nuevamente 20 mL de solución de extracción al sólido y se sometió a agitación durante otra hora, con el fin de llevar a cabo una segunda extracción en serie. De esta manera, se obtuvo un volumen total de 40 mL de extracto (Figura 15). Este procedimiento permite optimizar el proceso de extracción, ya que la renovación del solvente incrementa la fuerza impulsora de la transferencia de masa entre la fase sólida y la líquida.



Figura 15: Ensayo de extracción de polifenoles con distintos sistemas solvente-soluto.

El extracto final se recolectó en un frasco color caramelo con el fin de evitar la degradación de los polifenoles por efecto de la luz, y se tomó una alícuota para su posterior cuantificación.

Por último, se midió la absorbancia, con la previa realización de la reacción de coloración con el reactivo de Folin-Ciocalteu, mediante espectrofotometría UV-Vis a una longitud de onda de 765nm y con las condiciones descritas en la sección 2.7.2. De esta manera, fue posible determinar la concentración de polifenoles utilizando una curva de calibración de ácido gálico como patrón, y emplear los resultados de extracción como criterio para definir la metodología a utilizar en la síntesis de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PF.

### 2.2.2 Metodología de extracción y concentración utilizada en la síntesis

En este caso, para la obtención del extracto destinado a la síntesis de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PF, donde se requería una mayor cantidad de extracto y, en consecuencia, trabajar a mayor escala, se propuso realizar un desengrasado previo del orujo antes de la etapa de extracción, con el objetivo de remover los triglicéridos presentes. Este proceso se llevó a cabo mediante dos extracciones consecutivas con éter de petróleo. Para ello, se pesaron 60 g de orujo fresco en un Erlenmeyer, se agregaron 200 mL de éter de petróleo y se sometió a agitación magnética durante 30 minutos. Posteriormente, se dejó reposar la mezcla durante unos minutos y se procedió a la filtración con papel de filtro, separando el sólido del líquido. Este procedimiento se repitió para realizar una segunda extracción. Una vez separado completamente el sólido, este se colocó en estufa durante 15 minutos para eliminar el solvente residual, controlando que la temperatura no superara los 30 °C a fin de evitar la degradación de los polifenoles presentes. En la siguiente secuencia (Figura 16) se observan las etapas del proceso de desengrasado.

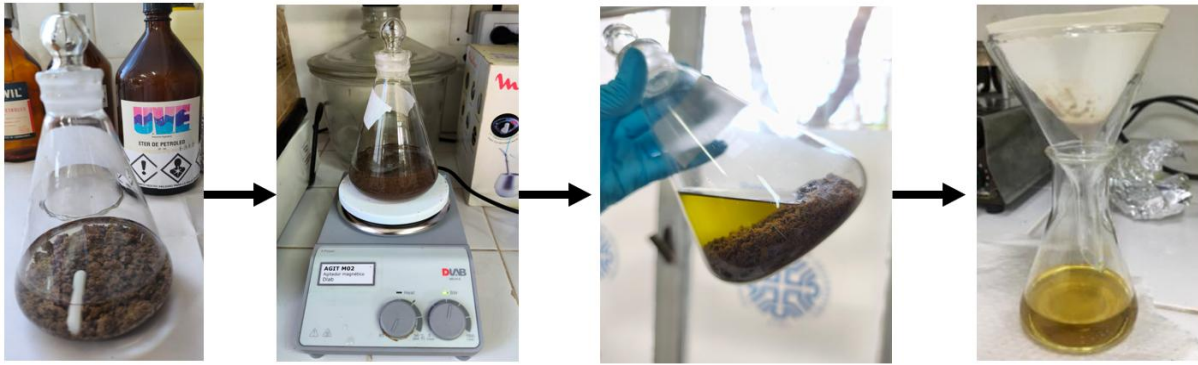


Figura 16: Procedimiento del desgrasado del orujo de oliva.

Por otro lado, la mezcla de etanol acidificado con ácido cítrico al 0,3M se usó en una relación sólido-líquido de 1:2,5 para poder escalar dicha extracción sin necesidad de emplear volúmenes excesivamente grandes. El procedimiento de extracción modificado para alcanzar dicha relación se presenta de manera esquemática en la Figura 17.

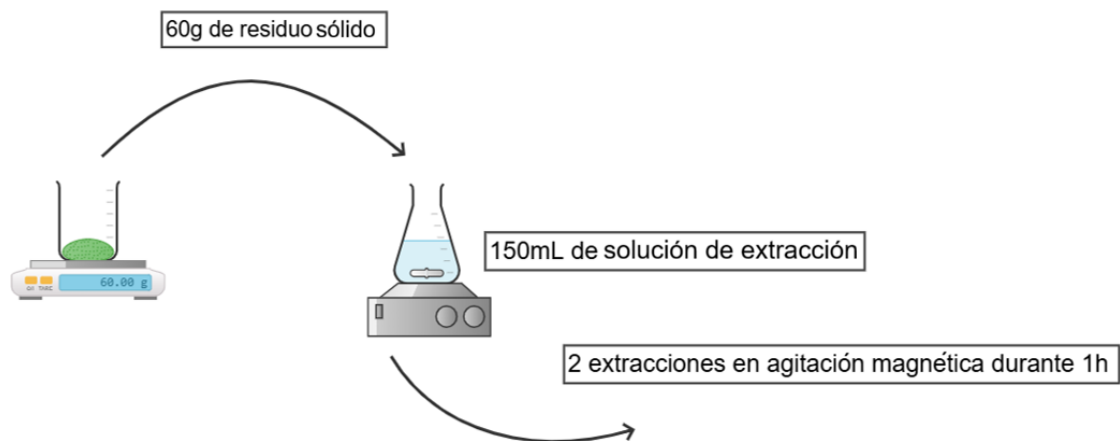


Figura 17: Procedimiento de extracción de polifenoles utilizado en la síntesis de  $Fe_3O_4$ -PF.

Primero se preparó la solución de extracción colocando en una probeta 300 mL de ETOH acidificado con ácido cítrico en una concentración de 0,3 M. Para esto se pesó 18,91 g de ácido cítrico monohidratado y se mezcló con 300 mL de etanol puro hasta homogeneizar completamente.

Luego, se agregó el volumen de solución en dos partes iguales de 150 mL al Erlenmeyer que contenía el orujo desgrasado para hacer dos extracciones consecutivas. El sistema se dejó en agitación constante en un agitador magnético durante 1 hora para cada extracción (Figura 18).



Figura 18: Sistema de extracción utilizado para la síntesis de  $Fe_3O_4$ -PF.

Se colocaron los 300 mL finales en un frasco color caramelo para evitar la degradación de los polifenoles por la luz y se extrajo una alícuota para luego medir la concentración de polifenoles en el extracto y así obtener un valor aproximado de la cantidad de polifenoles que se logró extraer.

Finalmente, para poder utilizar el extracto en la síntesis de la  $Fe_3O_4$ -PF fue necesario concentrarlo, de modo de incorporar la mayor cantidad posible de compuestos polifenólicos al balón de reacción. La concentración del extracto se llevó a cabo mediante un evaporador rotatorio o rotovapor R110 (Figura 19).



Figura 19: Rotovapor utilizado en el proceso de concentración de polifenoles.

Los 300 mL del extracto se colocaron en un balón de 1 L, el cual se mantuvo sumergido en un baño de agua destilada a una temperatura de 40 °C. Durante el proceso, el solvente evaporado en el balón fue conducido a través de un intercambiador de calor refrigerado con agua de grifo, donde se condensó sobre las paredes de este. El condensado se acumuló y fue recolectado por gravedad en un balón receptor, permitiendo así la separación del solvente del extracto concentrado.

De esta manera, el extracto fue perdiendo progresivamente gran parte del solvente, aumentando su concentración hasta obtener un líquido de color marrón y viscoso. Se logró reducir el volumen inicial del extracto desde aproximadamente 300 mL hasta un volumen final cercano a 30 mL, lo que corresponde a una reducción en una proporción 1:10. El proceso se puede observar en la Figura 20.



Figura 20: Proceso de concentración del extracto de polifenoles.

El extracto concentrado se colocó en un recipiente de vidrio color caramelo y se sometió a un burbujeo de nitrógeno con el objetivo de minimizar la exposición al oxígeno y evitar la posible oxidación de los compuestos polifenólicos. Finalmente, se tomaron dos alícuotas de 25  $\mu\text{L}$  del extracto concentrado, las cuales se diluyeron en 475  $\mu\text{L}$  de etanol, obteniéndose una dilución 1:20. Estas muestras fueron posteriormente analizadas mediante espectrofotometría UV-Visible a una longitud de onda de 765nm y con las condiciones descritas en la sección 2.7.2, con el fin de determinar la concentración total de polifenoles presentes.

### 2.2.3 Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ por el método de coprecipitación

Para la síntesis de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por el método de coprecipitación se comenzó disolviendo 4,1709 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (s) y 1,8168 g de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (s) en un balón de 250 mL de tres bocas con 50 mL de agua ultrapura, estando sumergido en un baño de glicerina a 80°C sobre un calentador/agitador magnético. El sistema se armó como se muestra en la Figura 21.

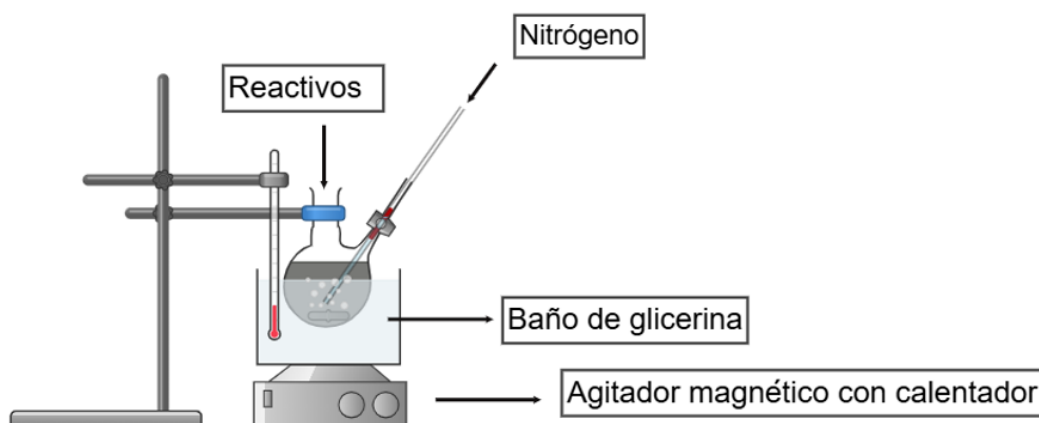
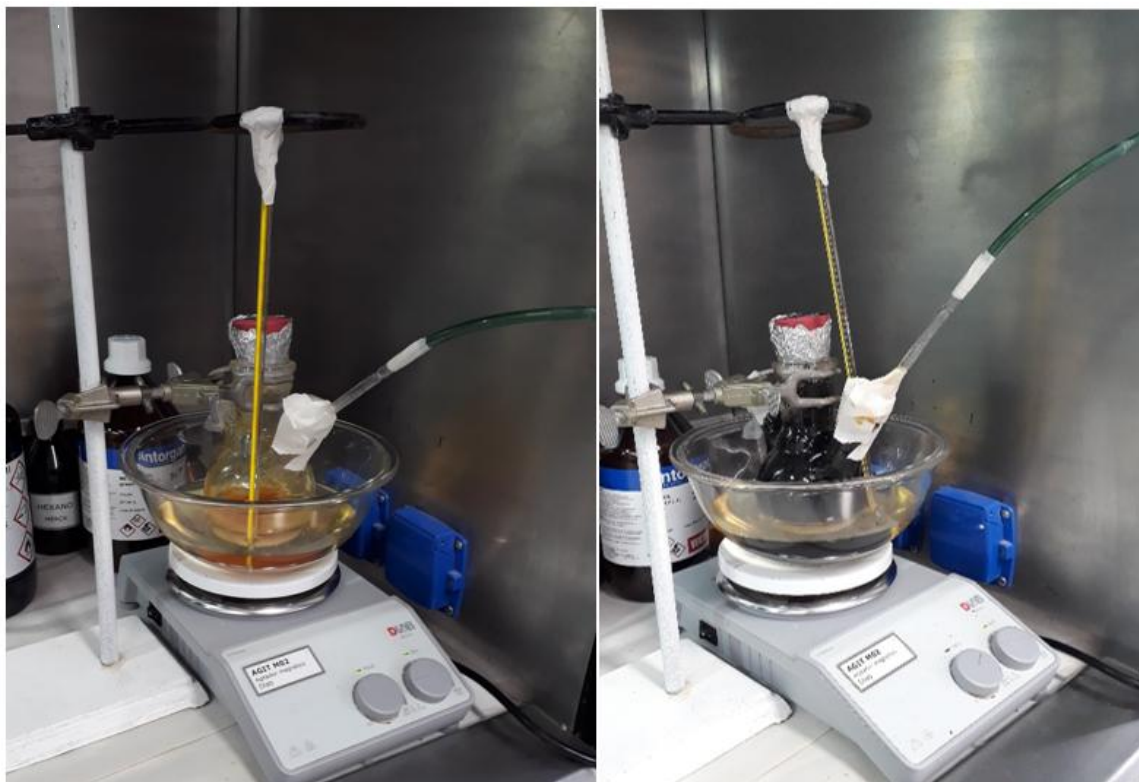


Figura 21: Sistema de síntesis ensamblado.

En el balón se mantuvo una agitación constante durante toda la reacción mediante el uso del buzo magnético del agitador para mantener homogeneidad de la solución reaccionante.

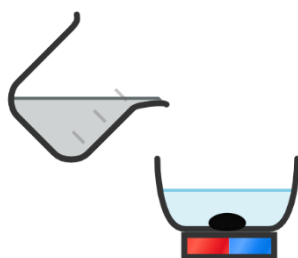
Para prevenir oxidaciones del hierro se burbujea continuamente  $N_2$  gaseoso durante toda la experiencia para desplazar el  $O_2$  de la solución y del balón.

Luego de alcanzar una solución homogénea y una temperatura de  $80^\circ C$  se agregó rápidamente, mediante pipeta, 6,7 mL de  $NH_4OH$  al 25-30% y se dejó reaccionar a temperatura constante durante 30 minutos. Al agregar el hidróxido de amonio se observó un cambio instantáneo de color de amarillo a negro (Figura 22).



*Figura 22: Balón antes y después de la reacción de coprecipitación.*

Se dejó enfriar el balón a temperatura ambiente y luego se colocó la suspensión de color negro en un cristizador, y por debajo se colocó el imán de neodimio (Figura 23). Se esperó unos minutos y se observó que el sólido magnético se acumulaba por encima del imán separándose del líquido.



*Figura 23: Esquema de lavado de magnetita sintetizada.*

Con una pipeta se retiró el sobrenadante y se colocó en un vaso de precipitado. Luego se incorporó una solución agua-etanol para realizar el lavado del sólido, retirando el sobrenadante y agregando varias veces la solución de lavado hasta que se observaba que el agua no arrastrara partículas con propiedades magnéticas.

Por último, se llevó a estufa 24h a 60°C. Posterior a ello, se molió en un mortero de ágata para homogenizarlo y se guardó en un recipiente de color caramelo. Para evitar que el material se oxide se desplazó el aire dentro del recipiente con nitrógeno gaseoso. El material sintetizado se puede observar en la Figura 24.

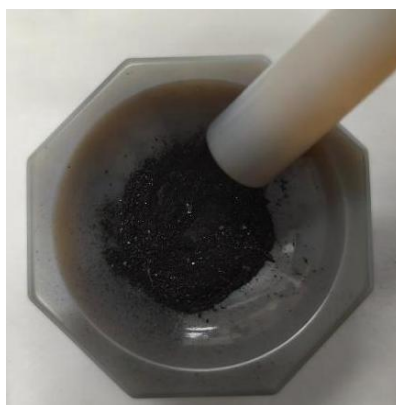


Figura 24: Sólido magnético sintetizado seco y molido ( $Fe_3O_4$ ).

El procedimiento de síntesis descrito en esta sección se llevó a cabo tanto para la síntesis de  $Fe_3O_4$  sin recubrir como para la  $Fe_3O_4$ -PF, con la diferencia de que en el segundo caso se realizó la posterior funcionalización.

#### 2.2.4 Funcionalización de la $Fe_3O_4$

En la Figura 25 se presenta un esquema simplificado de la metodología utilizada en la funcionalización de la  $Fe_3O_4$ .

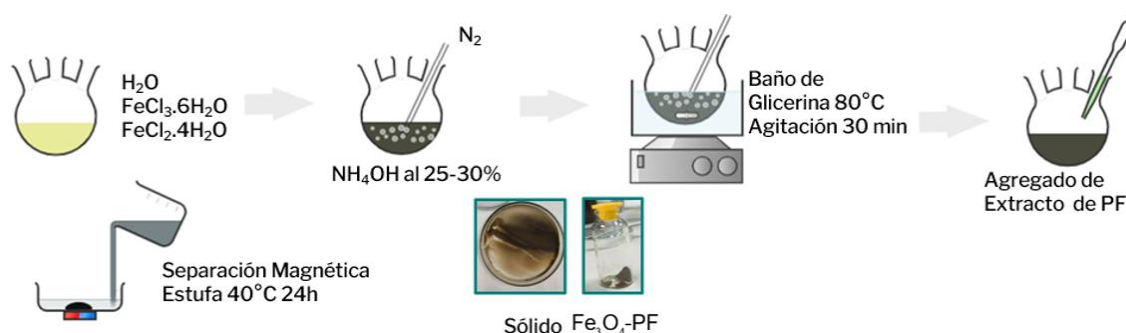


Figura 25: Síntesis de nanopartículas.

Se procedió como se detalló en la síntesis de  $Fe_3O_4$ , con la diferencia que una vez agregado el  $NH_4OH$ , el balón de reacción se colocó en un sonicador, manteniendo la temperatura constante a 80 °C durante 15 minutos. Durante esta etapa, se adicionaron de forma gradual, gota a gota, 30 mL del extracto concentrado de polifenoles. El tratamiento por sonicación favorece una adecuada dispersión del sólido en el medio, facilitando el acceso de los polifenoles a los sitios activos.

En esta etapa no se realizó burbujeo de nitrógeno; no obstante, todas las bocas del balón se mantuvieron selladas con el fin de conservar la atmósfera inerte generada previamente. Finalizada la sonicación, el sistema se trasladó nuevamente a un baño de glicerina y se mantuvo a 80 °C bajo agitación constante durante 1 h, permitiendo el avance de la reacción de funcionalización a temperatura controlada.

El sólido obtenido se separó del medio de reacción mediante la aplicación de un imán de neodimio, se lavó reiteradas veces con una mezcla etanol/agua para eliminar restos de reactivos no incorporados (Figura 26) y, finalmente, se secó a 40 °C durante 24 h. Posteriormente, se molió en mortero con el fin de homogeneizar el material obtenido.



*Figura 26: Lavado  $Fe_3O_4$ -PF.*

Como resultado del proceso se obtuvo un sólido magnético recubierto con sustancias polifenólicas ( $Fe_3O_4$ -PF), que se puede observar en la Figura 27.



*Figura 27: Sólido magnético  $Fe_3O_4$ -PF*

### **2.3 Técnicas de caracterización**

Las técnicas de caracterización se emplearon con el objetivo de caracterizar de manera completa los NA-M sintetizados y analizar sus propiedades fisicoquímicas, incluyendo su composición química superficial, estructura cristalina, morfología, hidrofobicidad y estabilidad térmica.

La estructura cristalina de los materiales se estudió por XRD, técnica utilizada para confirmar la fase cristalina correspondiente a la magnetita. Este ensayo se realizó en el Instituto PROBIEN (CONICET–UNCo).

Por otra parte, la FTIR se realizó en el Instituto ITCI (CONICET–UNCo) y se empleó para identificar los grupos funcionales presentes en la superficie de las nanopartículas y corroborar la incorporación de los compuestos polifenólicos.

En el Complejo Tecnológico Pilcaniyeu del Centro Atómico Bariloche se realizaron dos ensayos de caracterización: por un lado, el contenido de materia orgánica asociado al recubrimiento con

polifenoles se cuantificó mediante TGA, se evaluó la pérdida de masa en función de la temperatura. Por otro lado, la estructura y la morfología de los materiales se analizaron mediante TEM, que permitió observar el tamaño, la forma y el grado de agregación de las nanopartículas.

A su vez, la carga superficial y el recubrimiento de las partículas se evaluaron mediante mediciones de potencial zeta, realizadas en el Laboratorio de Operaciones de la Facultad de Ingeniería (FAIN, UNCo). Esta técnica permitió analizar la estabilidad coloidal de los sistemas y la carga superficial. Finalmente, con el fin de complementar las propiedades superficiales de los sólidos sintetizados, se realizó un ensayo de hidrofobicidad mediante la determinación del ángulo de contacto. Esta técnica permite caracterizar el comportamiento de la superficie de un material frente al agua y estimar su afinidad hidrofílica o hidrofóbica.

### 2.3.1 Difracción de rayos X (XRD)

Para este ensayo de caracterización se utilizó un Difractómetro Rigaku DII Max C, equipado con ánodo Cu ( $\lambda=1,5414 \text{ \AA}$ ) y un monocromador curvo. Operó a 40 Kv y 30 mA, a una velocidad de  $1.4^\circ \text{ min}^{-1}$ , con un paso de  $0.04^\circ$  y un rango angular de  $10-70^\circ$ .

La XDR se basa en la interacción de un haz de rayos X monocromático de una determinada longitud de onda similar a la distancia entre los planos cristalinos de un sólido. Cuando la radiación incidente cumple la condición de Bragg (Figura 28), se produce la difracción de los rayos X, generando un patrón característico que depende de la disposición de los átomos en la red cristalina. Cada fase cristalina presenta un patrón de difracción único, lo que permite su identificación mediante la comparación con bases de datos de referencia.

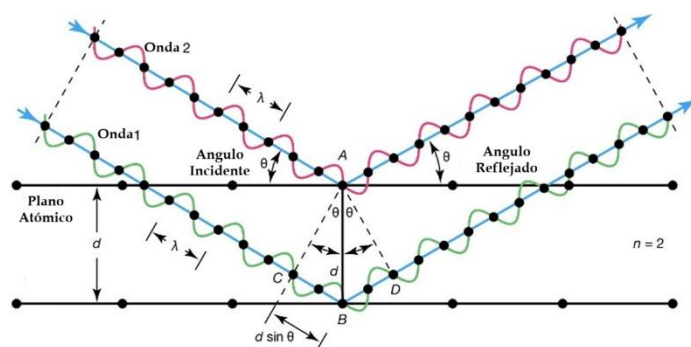


Figura 28: Difracción de rayos X según la Ley de Bragg.

El fenómeno de difracción se basa en la dispersión coherente de los rayos X por los electrones de los átomos que conforman la estructura cristalina. Las ondas dispersadas por distintos planos cristalográficos pueden interferir entre sí, dando lugar a interferencia constructiva únicamente para ciertos ángulos específicos. Esta condición geométrica es la que determina la aparición de los máximos de difracción observados experimentalmente.

La relación entre el ángulo de incidencia del haz ( $\theta$ ), la longitud de onda de los rayos X ( $\lambda$ ) y la distancia entre planos cristalinos ( $d_{hkl}$ ) está descrita por la ley de Bragg, que establece que la interferencia constructiva ocurre cuando se cumple la expresión de la Ecuación 1:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta) \quad (1)$$

Por otro lado, se estimó el tamaño promedio de cristalita de las nanopartículas a partir de los patrones de difracción de rayos X utilizando la ecuación de Scherrer (Ecuación 2).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Donde  $D$  corresponde al tamaño de cristalita,  $K$  es el factor de forma,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación,  $\beta$  el ancho del pico a media altura expresado en radianes y  $\theta$  el ángulo de Bragg. El tamaño nanométrico de las cristalitas se puede comparar con los valores obtenidos mediante TEM.

### 2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica fue seleccionada debido a su capacidad para proporcionar imágenes de alta resolución a escala nanométrica, permitiendo observar el tamaño, la forma y el grado de agregación de las partículas. Las imágenes fueron obtenidas a través del microscopio Philips CM 200 (200 kV), con platina de alta resolución, del grupo de Física de Metales del CAB.

El principio de funcionamiento del TEM se basa en la interacción de un haz de electrones acelerados con una muestra muy delgada. Al atravesar la muestra, los electrones son dispersados en función de la densidad y composición del material, generando contrastes que permiten formar imágenes en 2 dimensiones ampliadas en la pantalla del ordenador. Estas imágenes están directamente relacionadas con la estructura y morfología de la muestra.

El sistema cuenta con un cañón de electrones, un sistema de lentes electromagnéticas y uno de vacío que posibilita la propagación del haz sin interferencias significativas. En la Figura 29 se puede ver un esquema completo de un microscopio electrónico de transmisión, que se explica a continuación.

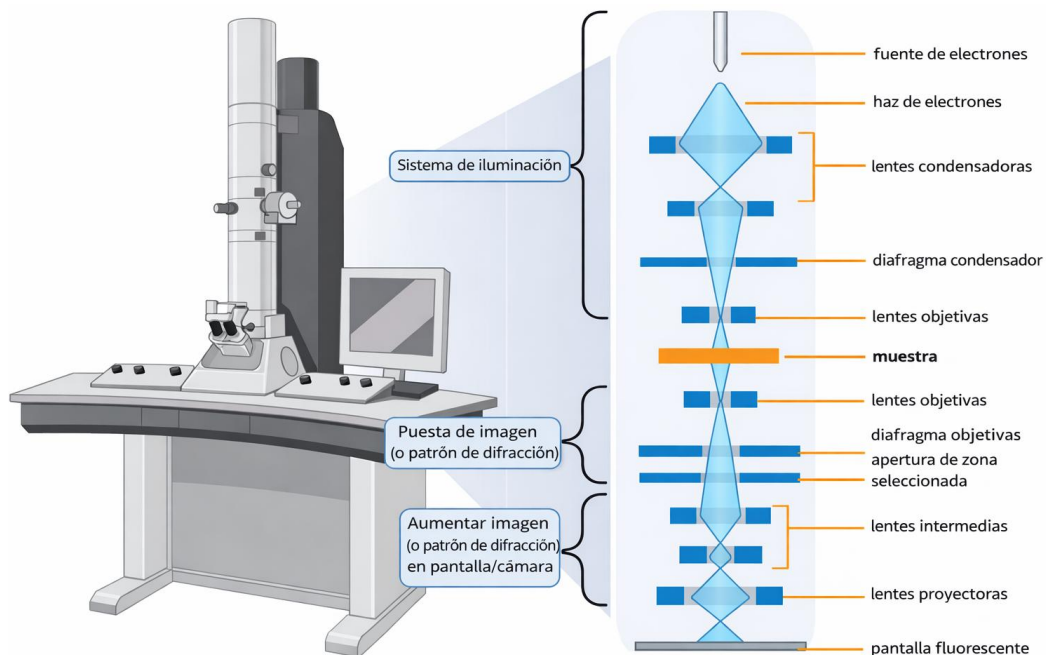


Figura 29: Esquema de un equipo TEM.

Fuente: nanoscience.com.

Esta es una técnica analítica que permite observar estructuras muy pequeñas de la materia. A diferencia de los microscopios ópticos, que utilizan la luz del espectro visible, en TEM se puede revelar detalles a escala atómica al ampliar las estructuras nanométricas hasta 50 millones de veces. Esto se debe a que los electrones pueden tener una longitud de onda significativamente

más corta (unas 100.000 veces menor) que la de la luz visible al ser acelerados por un campo electromagnético intenso, lo que aumenta la resolución del microscopio en varios órdenes de magnitud.

### 2.3.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para el análisis FTIR, se preparó en pastillas de KBr (0,33 % p/p) y los espectros se registraron entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y una velocidad de adquisición de 32  $\text{min}^{-1}$ . El equipo empleado fue el espectrofotómetro Shimadzu IRTracer-100 perteneciente al IITCI.

El FTIR permite detectar enlaces químicos específicos a partir de la absorción de radiación infrarroja, la cual induce vibraciones o rotaciones características en los enlaces presentes en una molécula. Cada tipo de enlace muestra un comportamiento característico según el tipo de átomo, el entorno químico y una cantidad de enlaces determinados. Por lo tanto, cada enlace presente en la muestra absorbe energía en rangos específicos de número de onda, generando un espectro que puede interpretarse como una huella digital del material analizado.

Los espectrofotómetros de IR convencionales se componen de una fuente de luz infrarroja, componentes ópticos (espejos, lentes, divisores de haz, etc.), construidos con materiales adecuados no absorbentes en el IR (típicamente sales como KBr o NaCl) y un fotodetector sensible a la luz IR. La fuente de luz IR es un filamento que se mantiene al rojo vivo mediante el paso de corriente eléctrica.

En los equipos modernos de FTIR, la radiación infrarroja es modulada mediante un interferómetro de Michelson (Figura 30), el cual está formado por un divisor de haz y dos espejos, uno fijo y otro móvil. La señal obtenida se transforma matemáticamente a través de una transformada de Fourier, permitiendo obtener el espectro de absorción con alta resolución.

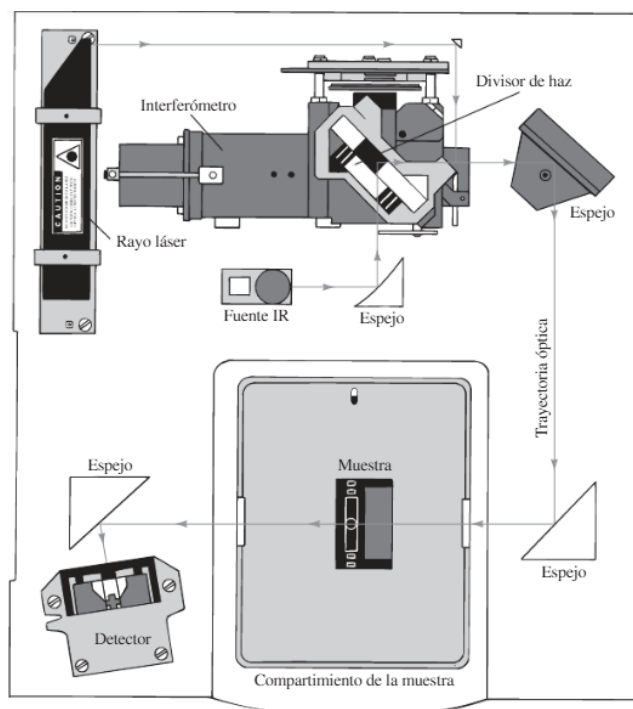


Figura 30: Esquema de un espectrofotómetro infrarrojo.

Fuente: Skoog, s.f.

### 2.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Esta técnica sirve para diferenciar la fracción inorgánica correspondiente a la magnetita de la fracción orgánica incorporada durante la funcionalización. Fue realizado con el equipo Analizador Térmico Simultáneo modelo STA 409 de la firma NETZSCH. El rango de temperatura fue desde la temperatura ambiente hasta 1150 °C, rampa de calentamiento 10 °C min<sup>-1</sup> y atmósfera de gas oxidante (aire). Para la pesada inicial y final del ensayo se utilizó la balanza analítica OHAUS modelo PA224 (SI-EQU-030-TER).

El TGA se basa en la medición continua de la masa de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo, bajo una atmósfera controlada de gas. A medida que la muestra es calentada, pueden producirse distintos procesos físicos y químicos, como la desorción de agua y otros volátiles, la degradación térmica de compuestos orgánicos o transformaciones estructurales, los cuales se manifiestan como pérdidas de masa características, medidas por medio de una balanza analítica incorporada al equipo.

### 2.3.5 Potencial zeta

Esta técnica es importante en el estudio de NA, ya que la carga superficial influye directamente en la dispersión de las partículas, en las interacciones electrostáticas con los contaminantes y en los mecanismos de adsorción. Este parámetro permite comparar Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PF, aportando información sobre el efecto del recubrimiento orgánico en las propiedades superficiales del material.

El potencial zeta se define como el potencial eléctrico existente en el plano de deslizamiento que separa la capa de líquido firmemente adsorbida a la superficie de la partícula de la fase líquida circundante (Figura 31). Su determinación se llevó a cabo en un equipo Malvern Zetasizer Nano ZS90 (Malvern) del Laboratorio de Operaciones de la Facultad de Ingeniería, UNCo. Para ello se prepararon soluciones de 9 mg L<sup>-1</sup> de magnetita en KCl en agua ultrapura y se midieron en un rango de pH de 2-10.

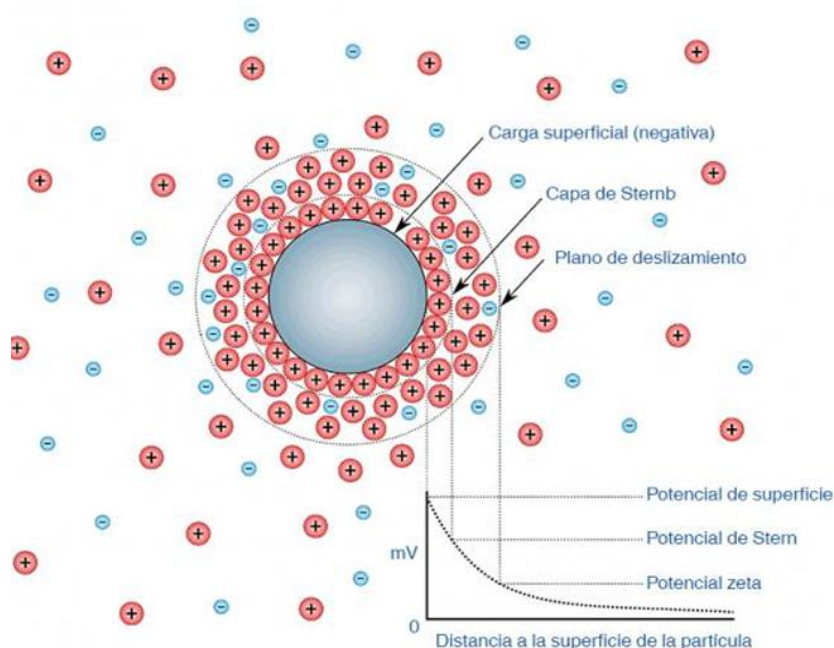


Figura 31: Curva potencial de distribuciones de iones sobre las partículas.

Fuente: María Belén Marquina, 2021.

Como vemos en la Figura 31, cuando una partícula sólida se encuentra dispersa en un medio acuoso, se genera una doble capa eléctrica como consecuencia de la ionización de grupos superficiales y de la adsorción de iones presentes en la solución. Esta doble capa está compuesta por una capa interna de iones fuertemente ligados a la superficie y una capa difusa de contraiones distribuidos en el medio.

La medición del potencial zeta se realiza a partir del movimiento de las partículas cargadas cuando se aplica un campo eléctrico externo, fenómeno conocido como electroforesis. La velocidad de desplazamiento de las partículas, denominada movilidad electroforética, es proporcional a la carga superficial y puede relacionarse con el potencial zeta mediante modelos teóricos adecuados. A partir de este parámetro es posible estimar la repulsión electrostática entre partículas y, en consecuencia, la estabilidad del sistema coloidal.

### 2.3.6 Medición del ángulo de contacto

La determinación de la hidrofobicidad se realizó mediante la medición del ángulo de contacto de una gota de agua sobre la superficie del sólido. Para ello, se preparó una pastilla del material en polvo para asegurarse formar una superficie uniforme, plana y compacta, y se la colocó sobre una superficie de vidrio. Posteriormente, se depositó cuidadosamente una gota de agua destilada sobre la superficie del sólido utilizando una jeringa. La interacción entre el líquido y el sólido genera un ángulo característico en el punto de contacto entre la gota y la superficie. Dicho ángulo fue registrado mediante captura fotográfica y posteriormente determinado mediante análisis de imagen.

El ángulo de contacto ( $\theta$ ) se define como el ángulo formado entre la superficie del sólido y la tangente a la gota en el punto de contacto (Figura 32). Valores de  $\theta$  menores a aproximadamente  $90^\circ$  indican una superficie hidrofílica, mientras que valores mayores a  $90^\circ$  corresponden a superficies hidrofóbicas (Yuan & Lee, 2013).

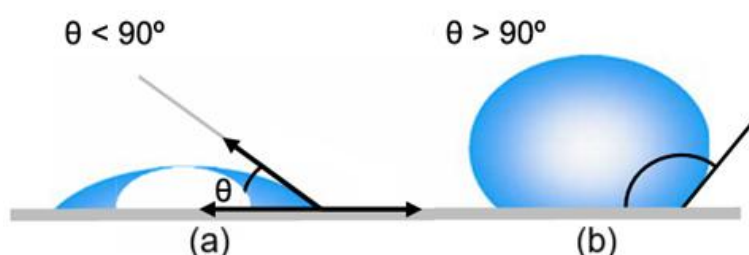


Figura 32: Ensayo del ángulo de contacto: (a) sólido hidrofílico, (b) sólido hidrofóbico.

Fuente: Adaptado de Yuan & Lee, 2013.

La medición de este parámetro permite identificar el comportamiento superficial del sólido frente a su interacción con el agua y analizar el efecto del recubrimiento superficial en la hidrofobicidad de la  $Fe_3O_4$  comparando los resultados obtenidos. Este comportamiento está relacionado con cambios en la energía superficial del material asociados a la presencia de grupos orgánicos en la superficie del adsorbente.

## 2.4 Lixiviación de metales pesados

Se realizaron ensayos de lixiviación en *batch* con el objetivo de evaluar la movilidad de metales pesados presentes en un suelo contaminado provenientes de la actividad minera en el norte de la provincia de Neuquén (Figura 33), bajo distintas condiciones de pH.



Figura 33: Sólido contaminado con MP proveniente de la actividad minera en la provincia de Neuquén.

Para ello, se pusieron en contacto 15 g de suelo con 150 mL de agua Milli-Q, manteniendo una relación sólido-líquido de 1:10, en Erlenmeyer de 250 mL. Los ensayos se llevaron a cabo por duplicado y a temperatura controlada de aproximadamente de 18 °C, manteniendo el sistema en agitación durante 24 h en un agitador orbital. En la Figura 35 se puede observar un esquema representativo del procedimiento de lixiviación del suelo.

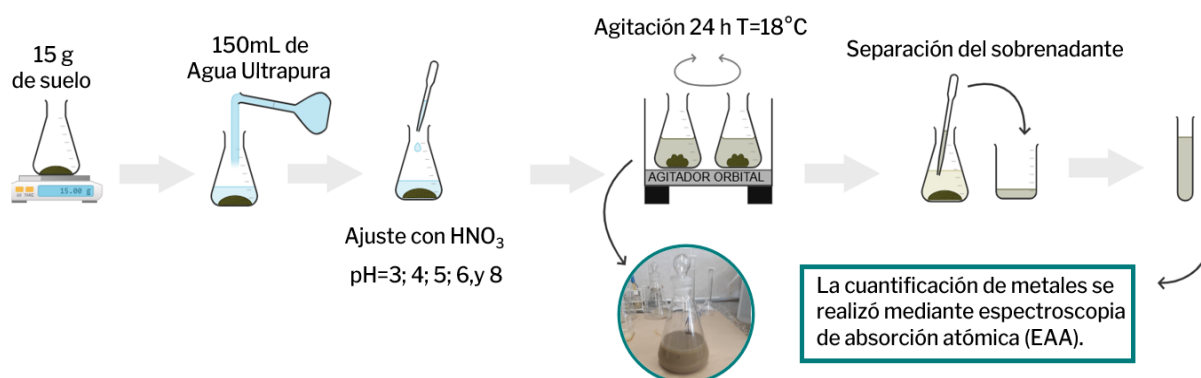


Figura 34: Procedimiento completo de lixiviado del suelo contaminado con MP.

Se ensayaron diferentes condiciones de pH (3, 4, 5, 6 y 8), las cuales se encuentran indicadas en la Figura 34. Estas condiciones se seleccionaron con el fin de simular distintos escenarios ambientales, tanto naturales como extremos, y así evaluar la posible migración de los contaminantes y el potencial riesgo de contaminación de cuerpos de agua superficiales asociados a suelos impactados por actividades mineras. Por un lado, se trabajó a pH cercano al natural del sistema ( $\approx 5-6$ ), representativo del contacto del suelo con agua de lluvia. Por otro lado, se aplicaron condiciones ácidas ( $\approx 3-4$ ), mediante la adición de HNO<sub>3</sub>, con el objetivo de promover la solubilización de los metales y estimar la fracción potencialmente lixiviable. Si bien estos valores de pH no representan condiciones naturales habituales, permiten definir un escenario extremo para evaluar el límite de movilización de los contaminantes. El procedimiento de medición de pH se muestra en la Figura 35.

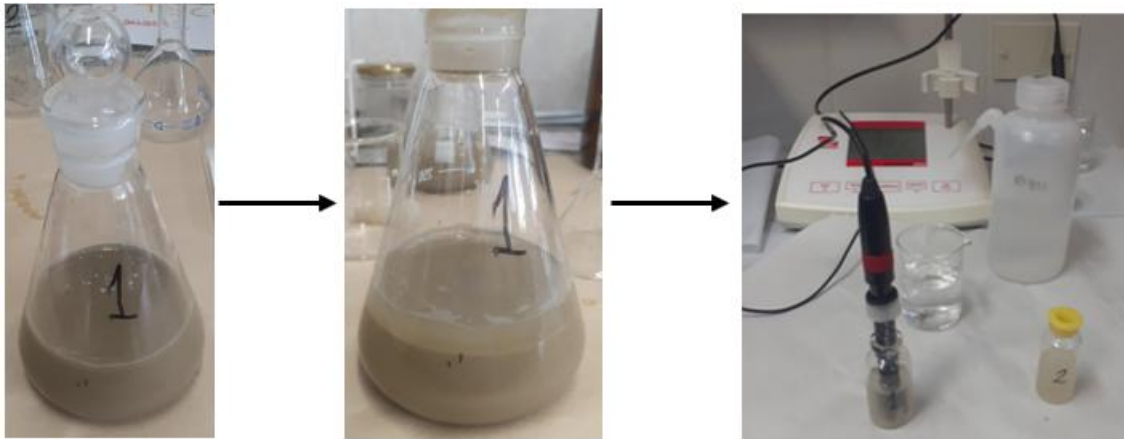


Figura 35: Procedimiento de medición de pH.

Finalizado el tiempo de contacto, las suspensiones se dejaron decantar y se separó el sobrenadante, el cual fue filtrado (0,45  $\mu\text{m}$ ) y acidificado para su conservación (Figura 36). La concentración de metales en solución se determinó mediante EAA, permitiendo evaluar el grado de movilidad de los metales bajo las condiciones estudiadas.



Figura 36: Sistema sólido/líquido (izquierda) y sobrenadante (derecha) del ensayo de lixiviación.

Cabe destacar que el ajuste del pH presentó dificultades debido a la presencia de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) en el suelo, compuesto comúnmente incorporado en contextos mineros para neutralizar el drenaje ácido. Este material actúa como un sistema buffer, resistiendo cambios de pH. Se adoptó un tiempo de contacto de 24 h con el fin de asegurar la estabilización del sistema. Asimismo, se consideró que este tiempo es adecuado dado que se encuentra reportado que en procesos de intercambio iónico ocurren en unas pocas horas.

## 2.5 Ensayos de adsorción para MP

Se realizaron ensayos de adsorción con el objetivo de evaluar el desempeño de los materiales sintetizados en la remoción de MP. En particular, se llevaron a cabo tres tipos de experiencias: (1) un ensayo comparativo de la capacidad de adsorción y porcentaje de remoción de distintos metales en las mismas condiciones iniciales de concentración y dosaje, (2) un estudio del efecto del dosaje del adsorbente utilizando  $\text{Pb}^{2+}$  como metal de referencia y (3) la obtención de isotermas de adsorción para dicho metal. Todos los ensayos se realizaron por duplicado tanto para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PF}$ .

Las tres experiencias se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones experimentales en común: sistemas en *batch*, temperatura aproximada de 18  $^\circ\text{C}$ , pH 5 y un tiempo de contacto de 24 h. En todos los casos se trabajó con un volumen de solución de 10 mL, excepto en el caso del

dosaje más bajo ( $6,25 \text{ mg L}^{-1}$ ) en la experiencia del efecto del dosaje para  $\text{Pb}^{2+}$ , donde se utilizó un volumen de 400 mL por cuestiones metodológicas al momento de preparar la solución de contacto.

Estudios previos reportan que el equilibrio en sistemas similares se alcanza en tiempos menores (2–6 h) (Hwang et al., 2017b; Peralta et al., 2019; Zhu et al., 2019); no obstante, dado que en este trabajo no se realizó un estudio cinético, se adoptó un tiempo de contacto mayor para garantizar la estabilización del sistema.

En todas las experiencias se utilizó un agitador orbital, y el adsorbente magnético se separó mediante la aplicación de un imán de neodimio (Figura 37). El sobrenadante se extrajo con pipeta de vidrio y se filtró mediante filtros de  $0,45 \mu\text{m}$  previo al análisis por EAA con las condiciones descritas en la sección 2.7.1. En las tres experiencias se prepararon las soluciones de contacto a partir de las mismas soluciones madre elaboradas a partir de sales metálicas.



Figura 37: Separación de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PF}$  con imán de Neodimio.

### 2.5.1 Ensayo de adsorción con distintos MP

Se evaluó la capacidad de remoción de distintos metales ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ ) a una concentración inicial de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , empleando un dosaje de adsorbente de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ .

A partir de los resultados obtenidos, se seleccionó  $\text{Pb}^{2+}$  como metal modelo para estudios posteriores, debido a su mayor afinidad por los materiales adsorbentes.

En la Figura 38 se presenta el procedimiento seguido en estos ensayos de adsorción.

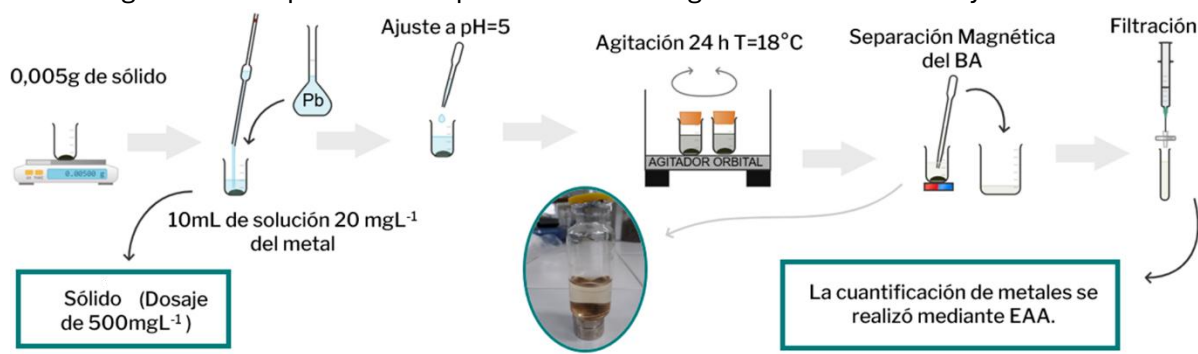


Figura 38: Procedimiento del ensayo de adsorción para un dosaje de sólido de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  y una concentración de MP de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ .

### 2.5.2 Ensayo de efecto del dosaje para el Pb

El estudio del efecto del dosaje se realizó utilizando  $\text{Pb}^{2+}$  a una concentración inicial constante de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . Se evaluaron dosajes de adsorbente de 6,25; 50; 100; 250; 500 y  $2000 \text{ mg L}^{-1}$ , empleando ambos materiales adsorbentes.

### 2.5.3 Ensayos de isotermas de adsorción para el Pb

Las isotermas de adsorción se realizaron utilizando un dosaje fijo de adsorbente de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , variando la concentración inicial de  $\text{Pb}^{2+}$  en el rango de 1; 2,5; 3,5; 5; 7,5; 10; 15 y  $20 \text{ mg L}^{-1}$ .

## 2.6 Ensayo de adsorción de azul de metileno (AM)

Se realizaron ensayos de adsorción utilizando AM como contaminante modelo orgánico. Se empleó la metodología de contacto en *batch*, poniendo en contacto 10 mL de solución de AM con una masa conocida de adsorbente, trabajando a pH 5 y a una temperatura aproximada de  $18 \text{ }^\circ\text{C}$ , bajo agitación constante durante 24 h en un agitador orbital (Figura 39). Los ensayos se realizaron por duplicado para ambos NA-M: ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PF).

Se emplearon dos concentraciones iniciales de AM, de 7,7 y  $64 \text{ mg L}^{-1}$ , con dosajes de adsorbente de 50 y  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Todos los ensayos se realizaron por duplicado. Las concentraciones de AM empleadas son equivalentes, en términos de carga, a concentraciones de  $\text{Pb}^{2+}$  de 1 y  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente.

Finalizado el tiempo de contacto, el adsorbente magnético se separó del medio líquido mediante la aplicación de un imán de neodimio y el sobrenadante se extrajo con pipeta de vidrio. Finalmente, la concentración de AM remanente en solución se determinó mediante espectroscopía UV-Visible a una longitud de onda de 663nm y con las condiciones descritas en la sección 2.7.2.

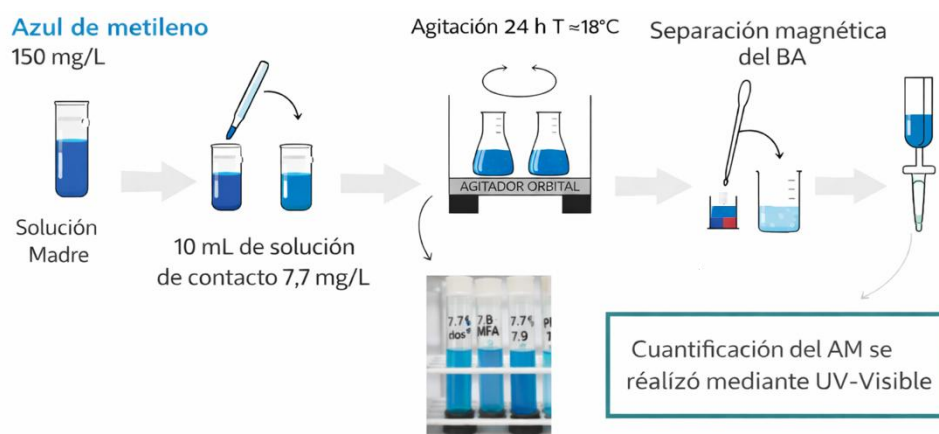


Figura 39: Ensayo de adsorción del AM para una concentración de  $7,7 \text{ mg L}^{-1}$ .

La elección del AM como contaminante orgánico modelo se debe a su amplio uso en estudios de adsorción, su elevada estabilidad en solución acuosa y su fácil detección espectrofotométrica, lo que permite evaluar de manera sencilla y reproducible la capacidad de adsorción del sólido magnético frente a compuestos orgánicos. Asimismo, estos ensayos permitieron analizar el desempeño de la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PF frente a un contaminante de naturaleza diferente a los MP y comparar los mecanismos de adsorción involucrados en ambos casos.

## 2.7 Técnicas analíticas

Se emplearon técnicas analíticas para la cuantificación de MP en suelo y soluciones acuosas, AM en agua y polifenoles presentes en los extractos de oliva.

### 2.7.1 Espectroscopía de absorción atómica

Se utilizó espectroscopía de absorción atómica (EAA) para la cuantificación de MP en las soluciones acuosas obtenidas luego de los ensayos de adsorción y de lixiviación de suelos contaminados, mediante el uso de curvas de calibración de cada metal ([Anexo 1](#)). Esta técnica fue seleccionada por su alta sensibilidad, precisión y capacidad para determinar concentraciones de metales en concentraciones bajas en medio acuoso.

El principio de la técnica se basa en la atomización de los elementos presentes en la muestra y en la absorción selectiva de radiación electromagnética por los átomos libres en fase gaseosa. En este trabajo se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica con llama Perkin Elmer Modelo Aanalyst 200, con un Software de adquisición de datos WinLab 32 for AA, equipado con un sistema de atomización aire-acetileno que genera una llama de acetileno grado 99,6% (Figura 40).



Figura 40: Espectrofotómetro de llama de aire-acetileno utilizado en las mediciones.

La solución del analito es aspirada y nebulizada mediante un atomizador neumático, generando un aerosol fino que es transportado hacia la llama. En esta zona de alta temperatura, el disolvente se evapora y las especies químicas se descomponen, produciendo átomos libres del elemento de interés. Estos átomos, en estado fundamental, constituyen la especie responsable de la absorción de radiación característica.

El equipo emplea como fuente de radiación una lámpara de cátodo hueco específica para cada elemento analizado. La radiación emitida, de longitud de onda característica, atraviesa la llama que contiene los átomos del analito. Parte de esta radiación es absorbida cuando los átomos pasan del estado fundamental a un estado excitado. Un sistema óptico con monocromador permite aislar la línea espectral de interés y eliminar otro tipo de radiación, aumentando la selectividad y resolución de la medición. La radiación transmitida es finalmente detectada y procesada electrónicamente para obtener la señal analítica.

La absorbancia medida depende de la diferencia entre la intensidad de radiación incidente ( $I_0$ ) y la radiación transmitida ( $I$ ) a través de la nube atómica. Esta relación sigue la Ley de Beer-Lambert (Ecuación 3), que establece que la absorbancia es proporcional a la concentración del analito.

$$\text{Absorbancia } (A) = -\log_{10} T = -\log (I / I_0) = k \cdot C \quad (3)$$

Donde  $A$  es la absorbancia,  $T$  la transmitancia,  $I_0$  la intensidad incidente,  $I$  la intensidad transmitida,  $C$  la concentración del analito y  $k$  una constante instrumental.

El atomizador de llama está compuesto por un nebulizador neumático que convierte la solución en un aerosol, el cual ingresa a una cámara de mezcla donde deflectores internos eliminan las gotas de mayor tamaño. La fracción más fina del aerosol es transportada hacia el quemador, mientras que el excedente es drenado hacia un recipiente de desecho. En el quemador de ranura (Figura 41), el aerosol se mezcla con el combustible (acetileno) y el oxidante (aire), generando una llama estable de aproximadamente 5–10 cm de longitud, que proporciona las condiciones térmicas necesarias para la atomización eficiente del analito.

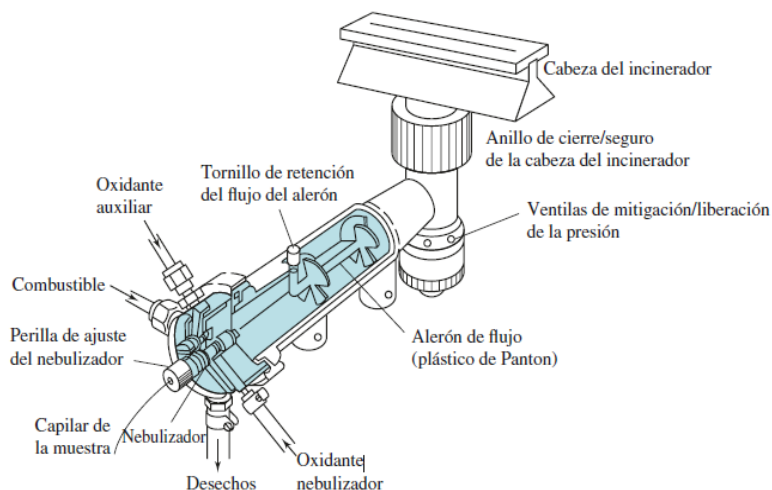


Figura 41: Esquema de un incinerador de flujo laminar.

Fuente: *Espectroscopia Atómica: Orígenes de Los Espectros Atómicos, s.f.*

## 2.7.2 Espectroscopia UV-Visible

La espectroscopía UV-Visible se empleó para la cuantificación de en los ensayos de adsorción realizados con AM y el ácido gálico utilizado en la cuantificación de polifenoles. Esta técnica fue elegida debido a su simplicidad experimental, rapidez y alta sensibilidad para compuestos coloreados que presentan bandas de absorción bien definidas en la región visible del espectro.

Los espectros UV-Vis se obtuvieron en el rango de 200 a 700 nm utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Genesis 10S (Thermo Scientific) y con una celda de cuarzo.

El fundamento de la técnica se basa en la absorción de radiación ultravioleta o visible por parte de las moléculas, lo que provoca transiciones electrónicas desde el estado basal hacia estados excitados. La relación entre absorbancia y concentración se describe mediante la ley de Lambert-Beer (Ecuación 3), lo que permite realizar determinaciones cuantitativas a partir de curvas de calibración.

El proceso, como se observa en la Figura 42, comienza en la fuente de radiación, que emite luz en el rango ultravioleta y visible. Esta radiación ingresa al monocromador, donde se selecciona una longitud de onda específica mediante el uso de una rendija de salida.

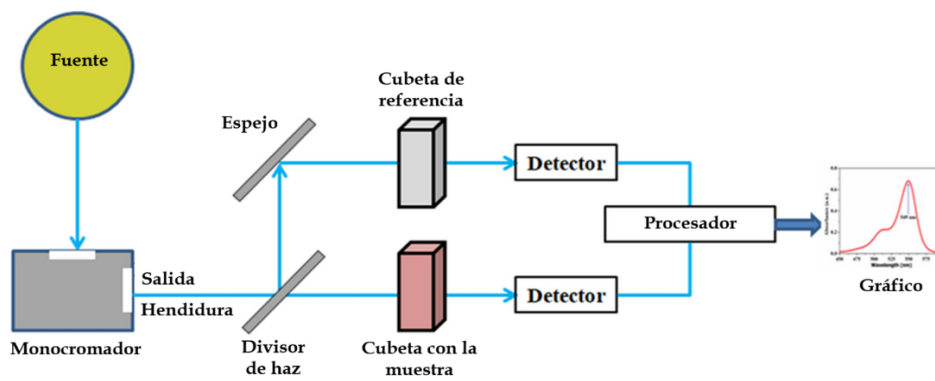


Figura 42: Esquema representativo de un espectrofotómetro UV-Visible.

Fuente: Shrivani S. More et al., 2025.

El haz monocromático seleccionado es dirigido a un divisor de haz, que separa la radiación en dos trayectorias. Primero se hace pasar el haz por una cubeta de referencia, generalmente conteniendo el solvente para fijar un cero de medición. Luego pasa a través de la cubeta que contiene la muestra. La radiación transmitida por ambas cubetas es detectada por fotodetectores independientes.

Las señales obtenidas son procesadas y comparadas electrónicamente, permitiendo calcular la absorbancia de la muestra a partir de la diferencia entre la intensidad incidente y la transmitida. Finalmente, los datos son procesados y representados como un espectro de absorbancia o transmitancia en función de la longitud de onda o a una longitud de onda determinada, utilizados para la cuantificación de analitos mediante curvas de calibración.

### 2.7.2.1 Cuantificación de polifenoles por medio del método colimétrico de Folin-Ciocalteu

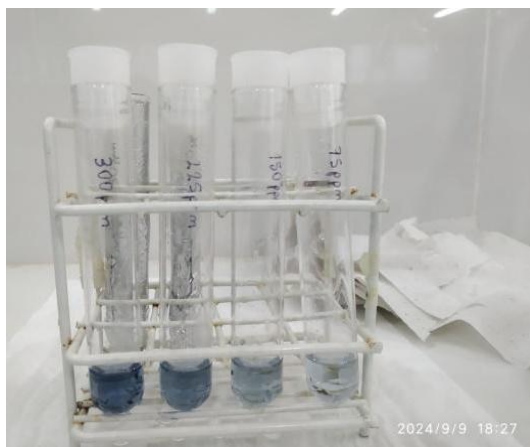
La cuantificación del contenido de polifenoles se llevó a cabo mediante el método colorimétrico de Folin–Ciocalteu, utilizando ácido gálico como compuesto patrón para la construcción de la curva de calibración ([Anexo 2](#)).

Se colocó en tubos de ensayo 50  $\mu\text{L}$  de las soluciones de extracción (agua Mili-Q en el caso del blanco) con 100  $\mu\text{L}$  de reactivo de Folin–Ciocalteu y 1500  $\mu\text{L}$  de agua Milli-Q. Luego cada tubo se agitó en vortex para asegurar una correcta homogeneización y se dejó reaccionar a temperatura ambiente durante 3 a 8 minutos. Posteriormente, se añadieron 300  $\mu\text{L}$  de una solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 20 % m/m y los tubos se colocaron en un baño termostatzado a 40  $^\circ\text{C}$  durante 30 minutos (Figura 43), con el fin de favorecer la formación completa del complejo coloreado. La presencia de carbonato de sodio da lugar a la formación de un complejo de color azul característico, con un máximo de absorbancia cercano a 765 nm, lo que permite la determinación espectrofotométrica.



*Figura 43: Baño termostatzado a 40 °C.*

Finalizado el tiempo de reacción, las soluciones (Figura 44) se analizaron en el espectrofotómetro UV-visible, registrando los espectros de absorbancia en el rango de 400 a 800 nm mediante el uso de una celda de cuarzo. A partir de estos espectros, se obtuvieron los valores de absorbancia a 765 nm, los cuales se emplearon para determinar la concentración de polifenoles mediante la curva de calibración.



*Figura 44: Solución resultante de la reacción Folin-Ciocalteu.*

### **2.7.2.2 Cuantificación de AM**

La concentración de azul de metileno en solución se determinó mediante espectroscopía UV-Visible utilizando un espectrofotómetro Genesys 10S UV-Vis (Thermo Scientific). Luego de los ensayos de adsorción, las muestras se separaron magnéticamente y el sobrenadante obtenido se colocó en una cubeta de cuarzo para realizar la medición de absorbancia a una longitud de onda de 663 nm, correspondiente al máximo de absorción del colorante. La concentración de azul de metileno remanente en solución se determinó mediante una curva de calibración previamente construida a partir de soluciones patrón de concentración conocida, aplicando la Ley de Lambert-Beer ([Anexo 2](#)).

### 2.7.3 Potencial redox

El potencial de oxidación-reducción (ORP) se determinó con el fin de evaluar el carácter oxidante del extracto de polifenoles obtenido a partir del orujo de oliva. Este parámetro es relevante debido a que los compuestos fenólicos poseen capacidad redox, pudiendo actuar como agentes reductores o antioxidantes en la reacción.



Figura 45: Equipo multiparamétrico.

Las mediciones se realizaron utilizando un medidor multiparamétrico portátil Hanna Instruments HI 98194 (Figura 45), provisto de una sonda multielectrodo que integra sensores para la determinación simultánea de pH, temperatura y potencial redox. El electrodo de ORP está constituido por un electrodo indicador inerte (platino) y un electrodo de referencia interno, que permiten medir la diferencia de potencial en la solución. Cuando la sonda se introduce en la muestra, se establece un potencial eléctrico en la interfase electrodo-solución, el cual se registra en milivoltios (mV). Valores positivos indican un medio con mayor capacidad oxidante, mientras que valores negativos reflejan condiciones reductoras. En el caso de extractos ricos en polifenoles, el ORP permite estimar su capacidad antioxidante. Previo a las mediciones, el equipo fue acondicionado siguiendo las recomendaciones del fabricante, verificando el correcto funcionamiento y la hidratación de la sonda. Las determinaciones se realizaron a temperatura ambiente, sumergiendo el sensor directamente en las muestras y esperando la estabilización de la lectura antes de su registro.

En este trabajo, la medición del potencial redox se empleó como herramienta complementaria para caracterizar el extracto polifenólico y analizar aplicaciones alternativas para futuros estudios, los resultados se muestran en el [Anexo 3](#).

### 2.7.4 Espectrometría de emisión óptica

Las cuantificaciones de MP en la muestra de suelo empleada en los ensayos de lixiviación se llevaron a cabo mediante ICP, técnica seleccionada por su alta sensibilidad, capacidad multielemental y amplio rango para la cuantificación de metales traza. Este análisis permitió conocer la concentración inicial de metales pesados presentes en la matriz sólida antes del proceso de lixiviación, con el fin de evaluar su potencial movilidad, comparar los valores obtenidos con los límites máximos permitidos (LMP) y justificar la aplicación de las nanopartículas magnéticas como alternativa de remediación ambiental.

Las mediciones se realizaron con un espectrómetro de emisión atómica marca Agilent, modelo MPAES 4250, nebulizador concéntrico y una cámara de simple paso. Está equipado con un monocromador Czerny Turner con un detector de matriz de dispositivo de carga acoplada (CCD) VistaChip. MIP OES opera con un generador de nitrógeno. Los parámetros instrumentales seleccionados se muestran a continuación en la Tabla 2.

*Tabla 2: Parámetros instrumentales seleccionados en ICP.*

<b>Parámetros instrumentales</b>	<b>Condiciones operacionales</b>
Tiempo de toma de muestra (s)	2
Tiempo de estabilización (s)	5
Tiempo de lectura (s)	3
Velocidad de bombeo (rpm)	15

Para el análisis, las muestras sólidas fueron previamente digeridas mediante ataque ácido, obteniendo soluciones claras aptas para su introducción en el equipo. El sistema ICP opera mediante la generación de un plasma de argón a temperaturas del orden de 6000–10000 K, producido por un campo electromagnético de radiofrecuencia. La solución de muestra es nebulizada y transportada hacia el plasma en forma de aerosol fino; allí se produce la desolvatación, vaporización, atomización e ionización de los elementos presentes.

Los átomos e iones excitados emiten radiación electromagnética a longitudes de onda características de cada elemento. Esta radiación es separada mediante un sistema óptico (monocromador o espectrómetro de red) y detectada por un sistema multicanal que registra la intensidad emitida. La intensidad de emisión es proporcional a la concentración del elemento en la muestra, permitiendo su cuantificación mediante curvas de calibración construidas con patrones certificados.

### 3 Resultados e interpretaciones

#### 3.1 Extracción de polifenoles mediante diferentes metodologías

En la Tabla 3 se presentan los valores promedio de concentración de polifenoles obtenidos para cada solución de extracción del ensayo descrito en la sección (2.2.1), junto con la desviación estándar correspondiente a los duplicados. También, se muestra la cantidad de sustancias polifenólicas obtenida en cada método de extracción, expresadas como mg de ácido gálico cada 100 mg de muestra de orujo.

Tabla 3: Resultados de extracción de polifenoles con distintas metodologías.

	Metodología	Concentración (mg Ácido gálico L <sup>-1</sup> )	mg Ácido gálico/ 100g orujo
1	100% H <sub>2</sub> O	184,90 ± 0,9	247,54 ± 1,2
2	100% EtOH	72,00 ± 5,9	130,15 ± 8,3
3	100% EtOH + Ácido cítrico 0,3M	134,94 ± 14,1	323,08 ± 32,1
4	80% EtOH - 20% H <sub>2</sub> O	134,94 ± 14,1	269,88 ± 19,9
5	80% EtOH - 20% H <sub>2</sub> O + Ácido cítrico 0,01M	147,65 ± 19,8	295,31 ± 28,0
6	80% EtOH - 20% H <sub>2</sub> O + Ácido cítrico 0,1M	169,83 ± 14,4	339,65 ± 20,4
7	80% EtOH - 20% H <sub>2</sub> O + Ácido cítrico 0,3M	191,71 ± 8,5	383,42 ± 12,0
8	100% EtOH + Ácido cítrico 0,3M + Orujo desgrasado	121,04 ± 12,6	242,07 ± 17,9

Los resultados obtenidos evidencian que la eficiencia de extracción de polifenoles depende significativamente de la naturaleza del solvente, del pH y concentración de ácido cítrico .

Se puede decir que la incorporación de ácido cítrico produjo un aumento notable en la eficiencia de extracción en todas las matrices evaluadas. Este efecto podría atribuirse a la disminución del pH del medio, lo que debilita las interacciones polifenol–matriz vegetal, mejora la solubilidad de compuestos fenólicos y reduce su degradación durante el proceso extractivo.

#### 3.2 Selección de metodología

Finalmente, se seleccionó como sistema de extracción la metodología 8 (Tabla 3), basada en el uso de etanol puro acidificado. Las otras metodologías descritas fueron descartadas debido a limitaciones operativas en la etapa de concentración. En particular, la presencia de agua dificultó la evaporación bajo vacío a 40 °C, impidiendo alcanzar volúmenes adecuados para su posterior utilización en la síntesis.

En contraste, el uso de etanol absoluto permitió una evaporación más eficiente y un mejor control del proceso de concentración, reduciendo además la exposición térmica del extracto. Asimismo, la incorporación de una etapa de desgrasado del orujo resultó necesaria para eliminar fracciones lipídicas y evitar la formación de fases oleosas durante la síntesis, favorecer la interacción entre los polifenoles y la superficie de magnetita y obtener un sólido con mayor

capacidad de dispersión. Es por esto que se descartó la metodología 3 para llevar adelante la extracción en la reacción.

La metodología seleccionada representa un compromiso entre eficiencia extractiva y viabilidad operativa, priorizando condiciones que permitan una adecuada integración del extracto en las etapas posteriores del proceso.

### 3.3 Extracción y concentración de polifenoles

En la Tabla 4 se presentan los resultados de la cuantificación de polifenoles correspondientes a la solución de extracción final y al extracto obtenido luego del proceso de concentración.

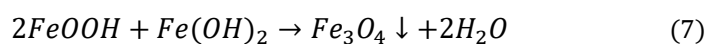
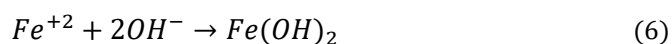
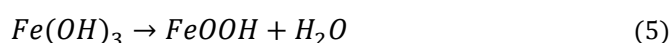
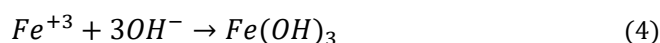
Tabla 4: Resultados de la extracción de polifenoles para la síntesis de  $Fe_3O_4$ -PF.

	Concentración (mg Ácido gálico $L^{-1}$ )	mg Ácido gálico/100g orujo
Extracción: 60g de orujo + 300mL EtOH +0,3M Ácido cítrico	368 ± 26	184 ± 9
Concentrado 1:20 Extracción	3390 ± 156	170 ± 5

A partir de estos resultados expresados como mg ácido gálico por cada 100g orujo se observa que, durante la etapa de concentración del extracto, se produjo una disminución despreciable en el contenido de polifenoles, al comparar los valores totales y sus respectivos desvíos estándar. Esto indica que la pérdida parcial de estos compuestos durante el calentamiento y la posterior etapa de separación no resulta significativa.

### 3.4 Síntesis de Nanopartículas magnéticas

Las reacciones químicas involucradas en la formación de magnetita se presentan en las ecuaciones 4-7. Estas describen la precipitación de hidróxidos de hierro y su posterior transformación en magnetita, fase responsable del comportamiento magnético del material.



Durante la síntesis, en ambos casos se obtuvo un sólido negrozco con marcada respuesta al campo magnético externo (Figura 46), lo que evidencia la formación de partículas de magnetita. La facilidad de separación mediante un imán de neodimio confirmó el carácter ferrimagnético del material obtenido.

En la primera síntesis se logró sintetizar  $Fe_3O_4$ , mientras que en la segunda se llevó adelante el procedimiento de funcionalización y se obtuvo  $Fe_3O_4$ -PF. Este último presentó características macroscópicas diferenciadas, observándose un material más aglomerado y con una coloración verdusca, lo que sugiere la correcta formación del núcleo de magnetita junto con la incorporación del recubrimiento orgánico.

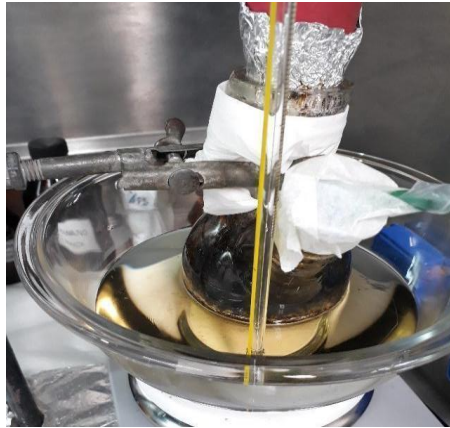


Figura 46: Balón de reacción durante la síntesis de magnetita.

### 3.5 Caracterizaciones

#### 3.5.1 FTIR

La Figura 47 muestra el espectro FTIR obtenido para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PF}$ . El análisis del espectro evidencia la presencia simultánea de la fase inorgánica de óxido de hierro y la incorporación de grupos funcionales orgánicos provenientes del extracto, confirmando la modificación superficial del material.

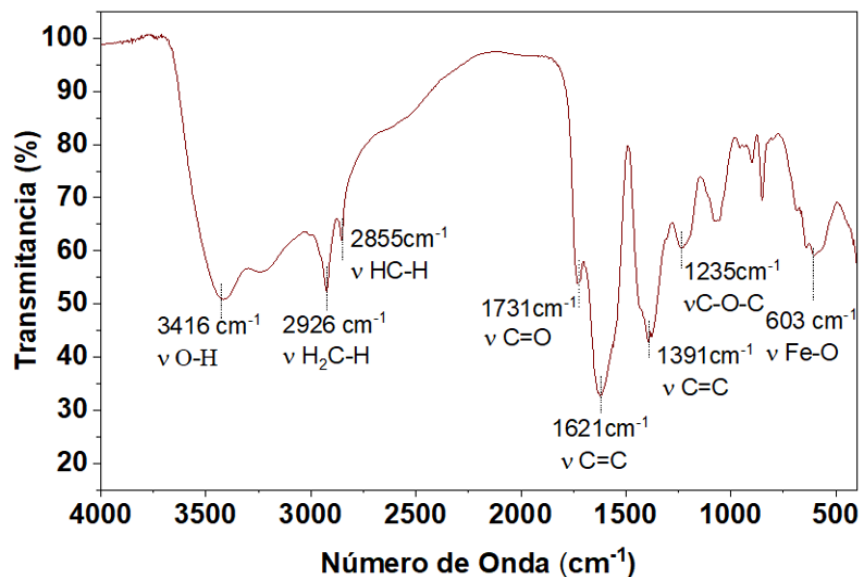


Figura 47: Espectro infrarrojo de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PF}$ .

Se observa una banda ancha e intensa centrada en  $3416\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a vibraciones de estiramiento  $\nu(\text{O-H})$  correspondientes a grupos hidroxilo fenólicos y agua adsorbida. Esta señal es característica de materiales recubiertos con compuestos orgánicos oxigenados (fenoles, flavonoides, taninos), indicando el aporte del extracto polifenólico sobre la superficie de la magnetita. Valores similares han sido reportados para magnetita modificada con extractos vegetales en el rango  $3300\text{--}3384\text{ cm}^{-1}$  (Oueslati et al., 2024; Sulistyaningsih et al., 2024; Xiao et al., 2015).

Las bandas en  $2926\text{ cm}^{-1}$  y  $2855\text{ cm}^{-1}$  se asignan al estiramiento asimétrico y simétrico  $\nu(\text{C-H})$  de grupos  $-\text{CH}_2/-\text{CH}$ . Además una pequeña señal en  $3000\text{ cm}^{-1}$  se puede asignar a la tensión  $=\text{C}-$

H de anillos aromáticos La presencia de estas señales, respecto de una magnetita no funcionalizada, se asocia a cadenas orgánicas del extracto o especies adsorbidas en superficie. La bibliografía reporta estas bandas en rangos equivalentes ( $\approx 2920\text{--}2925$  y  $\approx 2846\text{--}2854$   $\text{cm}^{-1}$ ) para magnetitas recubiertas con moléculas orgánicas (Xiao et al., 2015; Triastuti Sulistyaningsih et al., 2024; Mahdavi et al., 2013).

En  $1731$   $\text{cm}^{-1}$  se identifica una banda atribuible a vibraciones de grupos carbonilo (C=O), compatibles con estructuras tipo éster o ácidos presentes en compuestos fenólicos. La presencia de carbonilos en magnetitas funcionalizadas orgánicamente se reporta en torno a  $1710\text{--}1728$   $\text{cm}^{-1}$  (Mahdavi et al., 2013; María Belén Marquina, 2021).

Asimismo, la banda en  $1621$   $\text{cm}^{-1}$  se asocia a vibraciones de C=C aromático conjugado con C=O y/o  $\text{COO}^-$ , características de estructuras aromáticas de polifenoles. Por otro lado, una señal cerca de  $1500$   $\text{cm}^{-1}$  se puede asignar a la tensión C=C de anillos aromáticos junto con la tensión en  $1600$   $\text{cm}^{-1}$ . Esta asignación coincide con reportes en el rango  $1604\text{--}1620$   $\text{cm}^{-1}$  para magnetita funcionalizada con compuestos aromáticos (María Belén Marquina, 2021; Qasem et al., 2021; Xiao et al., 2015).

La señal en  $1391$   $\text{cm}^{-1}$  puede relacionarse con vibraciones del entorno aromático (C=C) y/o grupos oxigenados asociados al carbono (C-OH y  $\text{COO}^-$ ). En la bibliografía se reportan bandas entre  $1330$  y  $1462$   $\text{cm}^{-1}$  asociadas a estos modos vibracionales (Mahdavi et al., 2013; Sulistyaningsih et al., 2024).

Por su parte, en  $1235$   $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda asignable a enlaces  $\nu(\text{C-O-C})$  (éter), característica de matrices con flavonoides y otros polifenoles. Bandas en el rango  $1120\text{--}1259$   $\text{cm}^{-1}$  han sido vinculadas a interacciones de grupos éter con la superficie de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (María Belén Marquina, 2021).

Finalmente, la banda en  $603$   $\text{cm}^{-1}$  se asigna a la vibración de red  $\nu(\text{Fe-O})$ , confirmando la presencia del óxido de hierro tipo magnetita. Este modo vibracional suele aparecer entre  $530$  y  $700$   $\text{cm}^{-1}$ , dependiendo del material y su recubrimiento (Mahdavi et al., 2013; Oueslati et al., 2024; Sulistyaningsih et al., 2024; Xiao et al., 2015).

Como podemos observar en los espectros obtenidos en un estudio previo del grupo de investigación (Figura 48), el bioadsorbente obtenido en esta ocasión presenta un espectro más similar al del extracto polifenólico que al material magnético sintetizado.

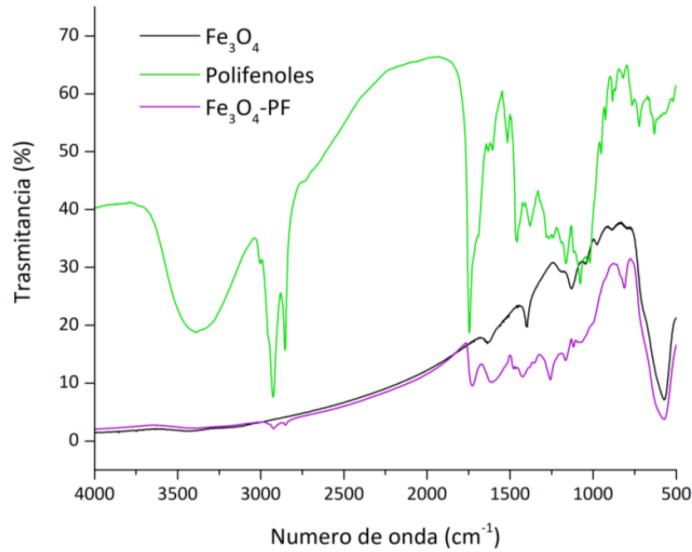


Figura 48: FTIR de polifenoles extraídos, de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PF.

Obtenidos previamente por el grupo de investigación (María Belén Marquina, 2021).

### 3.5.2 XRD

Los difractogramas obtenidos para ambos nanomateriales presentan las reflexiones características de la fase magnetita/maghemita, que se muestran en el gráfico con líneas rojas punteadas (Figura 50). En particular, se identifican los máximos principales asociados a los planos cristalográficos (220), (311), (400), (511) y (440), siendo el pico (311) el de mayor intensidad, patrón típico de la estructura espinela cúbica inversa de la magnetita/maghemita. Las posiciones angulares de esta fase cristalina se compararon con la tarjeta de la base de datos COD (Crystallography Open Database) 1010369, donde se describen reflexiones a  $2\theta = 30,12^\circ$  (220),  $35,48^\circ$  (311),  $43,12^\circ$  (400),  $57,03^\circ$  (511) y  $62,63^\circ$  (440), confirmando la formación de la fase magnética deseada.

Por otro lado, en el difractograma correspondiente a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se observa la aparición de una segunda fase cristalina atribuible a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), identificada mediante la comparación con la tarjeta COD 9000139 (Figura 49). Los picos correspondientes a esta fase se indican en la figura mediante líneas rojas continuas. La hematita es un óxido de hierro con estructura cristalina diferente a la magnetita y débilmente magnética. La aparición de esta fase secundaria podría atribuirse a procesos de oxidación parcial de la magnetita, posiblemente ocurridos durante las etapas de secado o durante el almacenamiento del material.

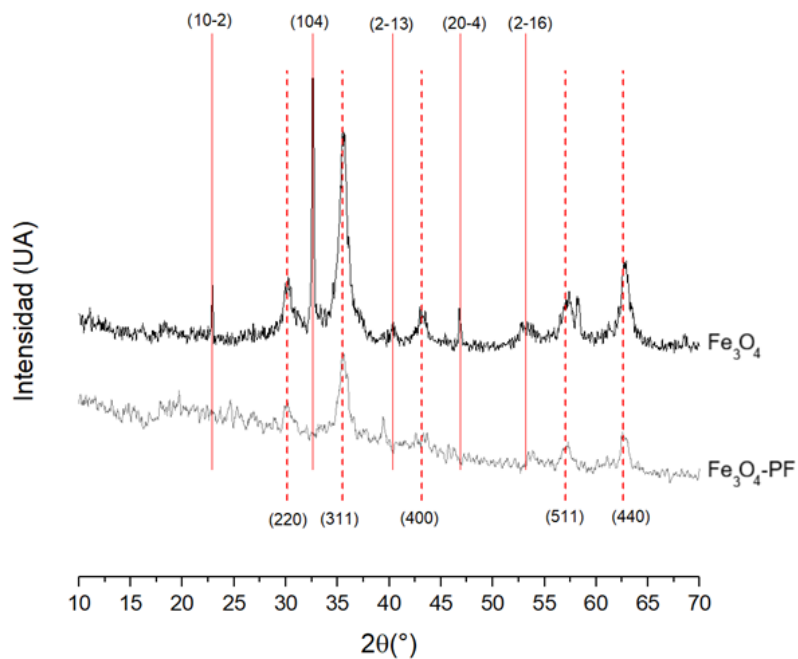


Figura 49: Difractogramas de  $Fe_3O_4$  y  $Fe_3O_4$ -PF.

Un aspecto para destacar es que la fase hematita solo se detecta en el difractograma de la magnetita sin recubrir, mientras que en el caso de  $Fe_3O_4$ -PF no se observan reflexiones atribuibles a esta fase. Este comportamiento sugiere que el recubrimiento orgánico con compuestos polifenólicos podría actuar como una barrera protectora frente a procesos de oxidación, estabilizando la fase magnetita del núcleo magnético. Este efecto fue reportado en materiales basados en nanopartículas de  $Fe_3O_4$  recubiertas con compuestos orgánicos, donde el recubrimiento superficial contribuye a disminuir la oxidación hacia fases más estables como la hematita (Boudouh et al., 2021).

Además, los picos correspondientes a la fase hematita presentan un corrimiento hacia menores ángulos ( $2\theta$ ) respecto de las posiciones reportadas en la tarjeta de referencia. Este desplazamiento se encuentra en el rango aproximado de  $0,5^\circ$  a  $2,5^\circ$ , lo cual podría indicar la presencia de tensiones o distorsiones en la red cristalina de dicha fase. Este comportamiento no se atribuye a un problema de calibración del equipo, ya que las reflexiones correspondientes a la fase magnetita no presentan desplazamientos apreciables respecto de las posiciones teóricas.

Aunque mediante esta técnica no es posible diferenciar de manera certera entre magnetita y maghemita debido a la gran similitud entre sus patrones de difracción, los resultados permiten afirmar la formación de un óxido de hierro con comportamiento magnético. Asimismo, la reproducibilidad del procedimiento de síntesis empleado y antecedentes reportados para metodologías análogas indican que el sólido obtenido corresponde mayoritariamente a la fase magnetita. Esta interpretación es consistente con estudios en los que, al comparar los difractogramas con patrones estándar, la presencia exclusiva de reflexiones características de  $Fe_3O_4$  se considera evidencia de la formación completa de magnetita (Boudouh et al., 2021; Mahdavi et al., 2013).

A partir del ensanchamiento del pico más intenso correspondiente al plano (311), se estimó el tamaño promedio de cristalita utilizando la Ecuación 2. Considerando un factor de forma  $K=0,9$ , una longitud de onda de radiación  $Cu\ K\alpha$  ( $\lambda=0,154$ ) y el ancho a media altura del pico, se obtuvo

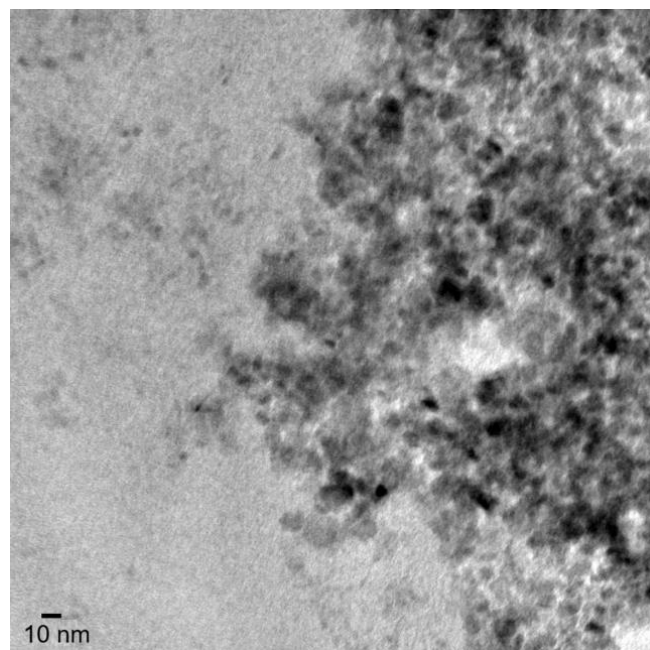
un tamaño de cristalita del orden de 8-10 nm para las nanopartículas sintetizadas. Este valor se encuentra dentro del rango nanométrico esperado para nanopartículas de magnetita obtenidas por coprecipitación y resulta consistente con valores reportados en la literatura para sistemas similares (Boudouh et al., 2021; Mahdavi et al., 2013). Estos resultados se complementan posteriormente con las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica de transmisión.

Por otro lado, el difractograma de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PF muestra una contribución de fondo o banda ancha a bajos ángulos ( $2\theta \approx 10\text{--}40^\circ$ ), que se interpreta como señal de una fracción amorfa asociada al recubrimiento orgánico (María Belén Marquina, 2021; Sulistyaningsih et al., 2024).

### 3.5.3 TEM

Las imágenes obtenidas mediante TEM permitieron observar la morfología y el tamaño de las nanopartículas sintetizadas. En la micrografía presentada en la Figura 50 se distinguen dominios oscuros correspondientes a cristalitas de óxido de hierro. A partir de la escala indicada (10 nm), es posible estimar que las cristalitas presentan tamaños característicos del orden de  $\sim 10$  nm, confirmando que el material obtenido se encuentra dentro del rango nanométrico.

En cuanto a la morfología, las nanopartículas presentan formas cuasi-esféricas, con tendencia a la agregación, comportamiento típico de nanopartículas magnéticas debido a las interacciones entre partículas. Estas agregaciones no impiden identificar dominios individuales de tamaño nanométrico, que corresponden a las partículas del material.



*Figura 50: Micrografía TEM de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PF.*

Los tamaños observados mediante TEM resultan consistentes con las estimaciones obtenidas a partir del ensanchamiento de los picos de difracción en los patrones de XRD, calculadas mediante la ecuación de Scherrer.

Estos resultados confirman la formación de nanopartículas de óxido de hierro con dimensiones del orden de decenas de nanómetros, en concordancia con lo reportado en estudios previos

realizados por el mismo grupo de investigación, en los cuales, empleando el mismo procedimiento de síntesis por coprecipitación, se obtuvieron partículas con tamaños inferiores a 100 nm (María Belén Marquina, 2021; Peralta et al., 2023).

### 3.5.4 TGA

La curva TG (Figura 51) muestra una pérdida de masa cercana al 71% hasta aproximadamente 500 °C correspondiente al recubrimiento orgánico, agua adsorbida y al cambio de fase del óxido de hierro, seguida de una región prácticamente estable hasta 1000 °C, donde se registra una pérdida adicional cercana al 3,5%, correspondiente al núcleo magnético. En paralelo, el análisis térmico diferencial (DTA) presenta eventos térmicos o pérdidas de masa centrados en 267 °C, 273 °C, 357 °C, 406 °C y 467 °C.

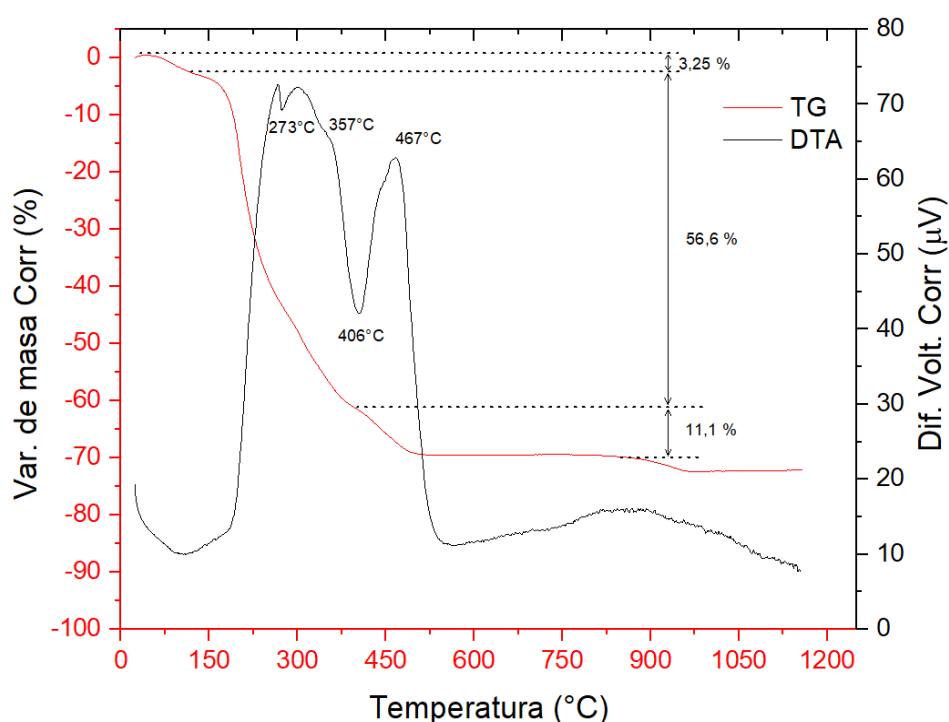


Figura 51: Análisis termogravimétrico de  $Fe_3O_4$ -PF.

En la primera etapa, por debajo de aproximadamente 100–150 °C, se observa una leve disminución de masa de aproximadamente un 3,25%, atribuible a la eliminación de agua físicamente adsorbida y grupos superficiales físicamente adsorbidos a la superficie de la partícula. Resultados similares han sido reportados para magnetita recubierta con matrices orgánicas, donde la pérdida inicial corresponde principalmente a humedad y especies débilmente unidas (María Belén Marquina, 2021; Masjedi et al., 2020b; Peralta et al., 2019)

La principal pérdida de masa en un porcentaje aproximado de 56,6%, ocurre entre 200 °C y ~380 °C, con eventos térmicos destacados en 267–273 °C y 357°C. Esta etapa se asocia a la degradación térmica de los compuestos orgánicos provenientes del extracto de polifenoles adsorbidos o coordinados en la superficie de la magnetita. Este porcentaje de materia orgánica es mayor al reportado por un estudio previo del grupo de investigación (34,26%) (María Belén Marquina, 2021).

En materiales similares reportados en la literatura, la descomposición de recubrimientos orgánicos (ácidos grasos, polímeros, biopolímeros o extractos vegetales) ocurre típicamente en este rango de temperatura, atribuyéndose a la ruptura de enlaces C–O, C–C y C=O presentes en estructuras fenólicas y matrices orgánicas complejas (Hwang et al., 2017a; Mahdavi et al., 2013; Peralta et al., 2019).

La presencia de múltiples picos en la señal DTA sugiere la existencia de distintas fracciones orgánicas con diferente estabilidad térmica, lo cual es coherente con la naturaleza compleja del extracto polifenólico (mezcla de flavonoides, ácidos fenólicos, taninos, etc).

Entre 400°C y 500°C, ocurre la transformación de fase de la magnetita lo cual representa el 11,1% de la masa total. A partir de aproximadamente 500 °C, la masa se mantiene relativamente constante, con una pequeña pérdida adicional (~3 %) hasta 1000 °C. Esta estabilidad térmica es consistente con la presencia de un núcleo inorgánico de magnetita, cuya estructura cristalina presenta alta resistencia térmica (Mahdavi et al., 2013; Peralta et al., 2019). En sistemas similares, la masa remanente a altas temperaturas se asocia al contenido inorgánico correspondiente al óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o fases derivadas), mientras que la fracción de pérdida corresponde a la materia orgánica superficial (Hwang et al., 2017a; Masjedi et al., 2020b).

Desde el punto de vista funcional, el contenido orgánico determinado por TGA es coherente con el objetivo de síntesis: generar nanopartículas de magnetita funcionalizadas con extracto de polifenoles para adsorción de metales pesados. La fracción orgánica superficial proporciona los grupos funcionales (–OH fenólicos, carbonilos, carboxilatos) responsables de la interacción con iones metálicos, mientras que el núcleo de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  garantiza la separación magnética del adsorbente.

### 3.5.5 Potencial zeta ( $\zeta$ )

La Figura 52 muestra la variación del potencial zeta ( $\zeta$ ) en función del pH para la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PF. Se observa que los valores permanecen negativos en todo el rango analizado (pH 2–10), disminuyendo progresivamente desde valores cercanos a 0 mV en medio ácido hasta aproximadamente –45 mV en condiciones alcalinas. El punto isoeléctrico se ubica a un pH inferior a 2, lo que evidencia un desplazamiento significativo respecto del valor característico de la magnetita desnuda, cuyo punto isoeléctrico se sitúa alrededor de  $\text{pH} \approx 7$  (María Belén Marquina, 2021).

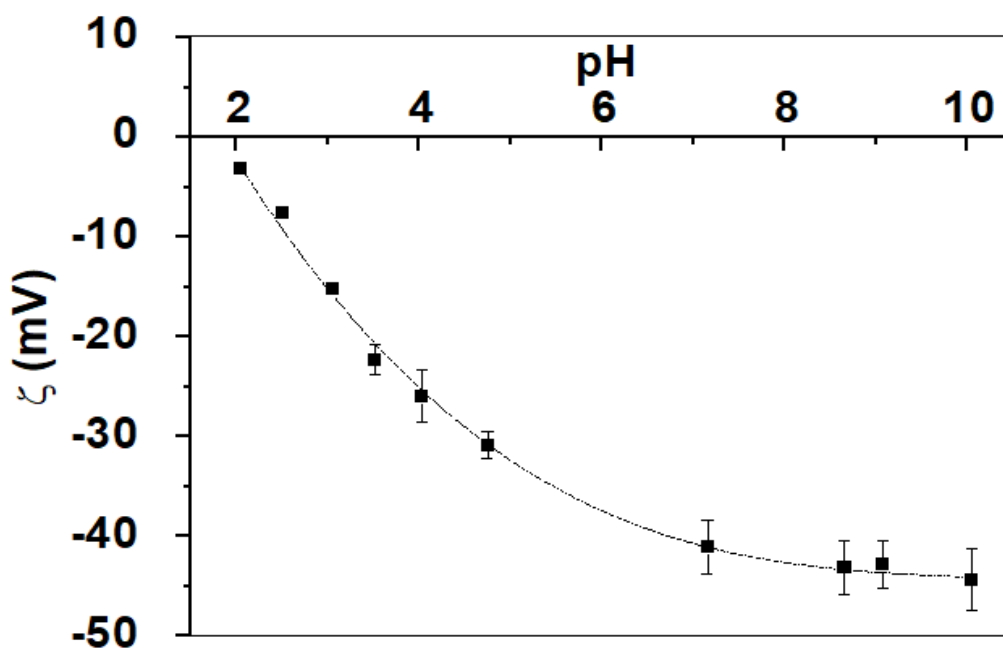


Figura 52: Potencial Z en función del pH para  $Fe_3O_4$ -PF.

En medio fuertemente ácido, el potencial zeta cercano a cero indica una superficie parcialmente protonada. A medida que el pH aumenta, la desprotonación de grupos funcionales superficiales, principalmente hidroxilos fenólicos y grupos carboxílicos provenientes del recubrimiento polifenólico, genera una mayor densidad de carga negativa sobre la superficie del material. Cabe aclarar que los grupos  $-COOH$  se desprotonan a pH entre 2 y 4, sin embargo, los  $-OH$  de grupos fenólicos se desprotonan a pH cercano a 10

La tendencia observada concuerda con lo reportado para magnetita modificada con extractos vegetales y biopolímeros, donde los grupos  $-OH$  y  $-COOH$  superficiales se desprotonan con el incremento del pH, aumentando la repulsión electrostática entre partículas y favoreciendo la estabilidad coloidal (Hwang et al., 2017a; Peralta et al., 2019).

Asimismo, la presencia de compuestos fenólicos introduce sitios ionizables adicionales que desplazan el comportamiento superficial hacia valores de  $\zeta$  más negativos en comparación con magnetita no modificada. Esto puede observarse en la caracterización realizada por el grupo de investigación en trabajos previos, donde la magnetita desnuda presentó un punto isoeléctrico cercano a pH 7, mientras que el sólido funcionalizado con polifenoles exhibió un punto isoeléctrico inferior a pH 5 (María Belén Marquina, 2021).

Desde el punto de vista funcional, la carga superficial negativa observada en un amplio rango de pH favorece la interacción electrostática y complejación con cationes metálicos, lo cual es de suma importancia para la remoción de MP en solución acuosa. Los grupos fenólicos y carboxílicos del recubrimiento polifenólico pueden actuar como sitios de coordinación, mejorando la afinidad del material por especies metálicas disueltas.

### 3.5.6 Determinación del ángulo de contacto

En las Figuras 53 y 54 se presentan las imágenes obtenidas en el ensayo de ángulo de contacto entre el sólido y una gota de agua para la  $Fe_3O_4$  y  $Fe_3O_4$ -PF respectivamente.

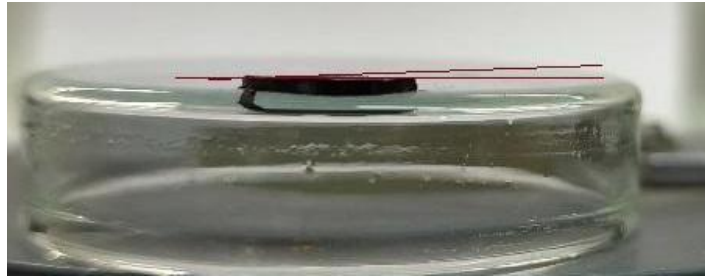


Figura 53: Ángulo de contacto entre  $Fe_3O_4$  y una gota de agua.

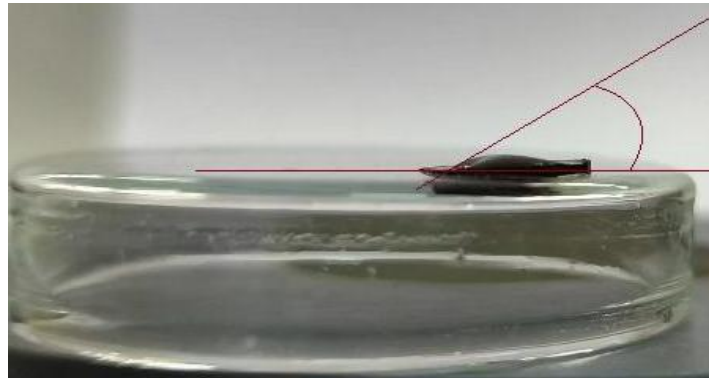


Figura 54: Ángulo de contacto entre  $Fe_3O_4$ -PF y una gota de agua.

En el caso de la  $Fe_3O_4$ , la gota de agua presenta un ángulo de contacto inferior a  $10^\circ$ , lo que indica una elevada afinidad del material por el agua. Este comportamiento es consistente con la naturaleza superficial hidrofílica de los óxidos de hierro, los cuales presentan grupos hidroxilo superficiales que favorecen la interacción con moléculas de agua.

Por otro lado, en el caso de la  $Fe_3O_4$ -PF se observa un incremento del ángulo de contacto respecto al sólido sin funcionalizar. Si bien el valor obtenido no supera los  $90^\circ$ , por lo que no puede considerarse estrictamente un material hidrofóbico, el aumento observado indica que la funcionalización produjo un incremento relativo en la hidrofobicidad superficial del material.

Este cambio puede atribuirse a la incorporación de compuestos orgánicos provenientes del extracto polifenólico sobre la superficie de la magnetita durante el proceso de funcionalización o bien a la presencia de lípidos debido a un proceso parcial de desgrasado, o a la contribución de ambos grupos de sustancias. Sin embargo, la presencia de estos compuestos orgánicos fue previamente evidenciada mediante FTIR y TGA, técnicas que confirmaron la incorporación de grupos funcionales asociados a materia orgánica en la superficie del material. En este sentido, el aumento del ángulo de contacto sugiere que dichos compuestos modifican la energía superficial del sólido, reduciendo parcialmente su afinidad por el agua.

### 3.6 Lixiviación de MP en suelos contaminados

La Figura 55 muestra las concentraciones de MP presentes en los lixiviados del suelo contaminado en función del pH de equilibrio medidos por absorción atómica. Se observa que la

movilidad de los metales depende fuertemente del pH, mostrando mayores concentraciones en condiciones ácidas y una disminución progresiva hacia valores cercanos a la neutralidad.

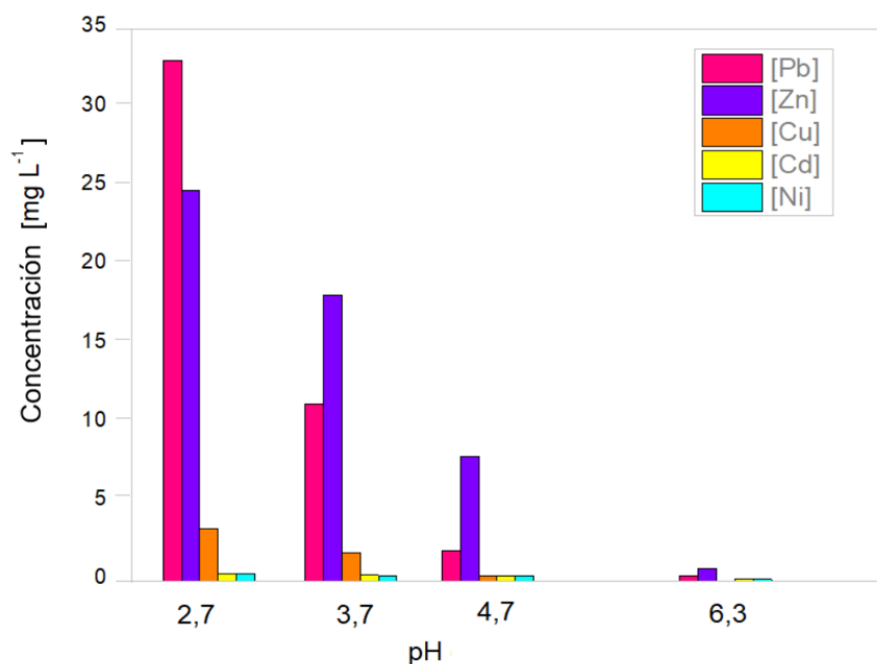


Figura 55: Resultados de la lixiviación de suelos contaminados con MP a diferentes valores de pH.

Como se observa en la Tabla 5, las concentraciones de Pb, Zn, Cu y Cd en los lixiviados superan los límites máximos permisibles (LMP) establecidos por el Decreto 790/99 – Ley 899, Código de Aguas para vertido a cursos de agua.

Tabla 5: Resultados del lixiviado de MP en el suelo y los límites máximos permisibles en agua.

pH	2,7	3,7	4,6	6,3	7,8	LMP
[Cu] mg L <sup>-1</sup>	3,26	1,78	0,33	0	0	0,1
[Ni] mg L <sup>-1</sup>	0,42	0,33	0,29	0,08	0	2
[Cd] mg L <sup>-1</sup>	0,46	0,37	0,3	0,08	0	0,1
[Pb] mg L <sup>-1</sup>	33,01	11,20	1,93	0,31	0	0,05
[Zn] mg L <sup>-1</sup>	24,75	18,13	7,88	0,78	0	2

A pH de equilibrio de 2,7 a 4,6, el lixiviado presentó concentraciones de Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> en valores que exceden ampliamente los LMP de 0,05 mg L<sup>-1</sup>, 0,1 mg L<sup>-1</sup>, 0,1 mg L<sup>-1</sup> y 2 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Aunque el Ni se mantiene por debajo del límite establecido (2 mg L<sup>-1</sup>), su presencia confirma la movilización asociada al sistema.

Este comportamiento se explica por la mayor solubilidad de los metales en condiciones ácidas, donde la protonación de los sitios superficiales de las partículas del suelo favorece la liberación de especies metálicas hacia la fase acuosa (Adu & Aneke, 2025). En medios cercanos a la neutralidad, la precipitación como hidróxidos metálicos y la readsorción sobre matrices minerales disminuyen su movilidad.

En un estudio previo, lixiviados de suelos contaminados de Zn, Cd, Cr, Pb y Ni, reportan concentraciones elevadas de MP que exceden valores guía internacionales, indicando un alto potencial de contaminación de aguas subterráneas y superficiales (Saha et al., 2023).

Los resultados del ICP del suelo contaminado de la región (Tabla 6) muestran que los metales presentes en mayor concentración total fueron Zn (202 mg kg<sup>-1</sup>), Cu (47 mg kg<sup>-1</sup>) y Pb (27 mg kg<sup>-1</sup>), mientras que Cd y Ni se encontraron por debajo del límite de detección del equipo. Estos datos coinciden con los datos de lixiviación donde los principales metales lixiviados fueron estos tres.

Tabla 6: Resultados del ICP del suelo contaminado y el límite de detección del equipo (LOD).

Analito	LOD	Muestra de suelo contaminado
Cd [mg kg <sup>-1</sup> ]	0,4	<LOD
Cu [mg kg <sup>-1</sup> ]	2,0	47
Ni [mg kg <sup>-1</sup> ]	0,2	<LOD
Pb [mg kg <sup>-1</sup> ]	1,0	27
Zn [mg kg <sup>-1</sup> ]	4,0	202

La elevada concentración de Zn y Pb confirma el impacto de la actividad minera sobre el sitio de muestreo y coincide con reportes de suelos afectados por drenaje ácido de mina y residuos sólidos mineros.

La comparación entre el contenido total determinado por ICP y los ensayos de lixiviación demuestran el potencial de movilidad de los metales presentes. Si bien el Zn es el metal más abundante en el suelo, el Pb mostró la mayor liberación relativa en condiciones ácidas, alcanzando concentraciones superiores a 30 mg L<sup>-1</sup> en el lixiviado.

Desde el punto de vista ambiental, la elevada movilidad de estos metales bajo condiciones ácidas representa un riesgo significativo de contaminación de aguas subterráneas y ecosistemas acuáticos. Estos factores convierten a los MP en contaminantes prioritarios en zonas impactadas por actividad minera.

Se puede considerar que el Pb<sup>2+</sup> es el metal con mayor potencialidad de contaminación debido a su presencia significativa en el suelo, su alta movilidad en condiciones ácidas, su elevada toxicidad y relevancia ambiental.

### 3.7 Ensayos de adsorción de MP

#### 3.7.1 Ensayo de adsorción con distintos MP

La Figura 56 muestra los porcentajes de remoción y las capacidades de adsorción en equilibrio (Qe) obtenidas para Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> empleando una concentración fija de adsorbente de 500 mg L<sup>-1</sup>, tanto para la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PF.

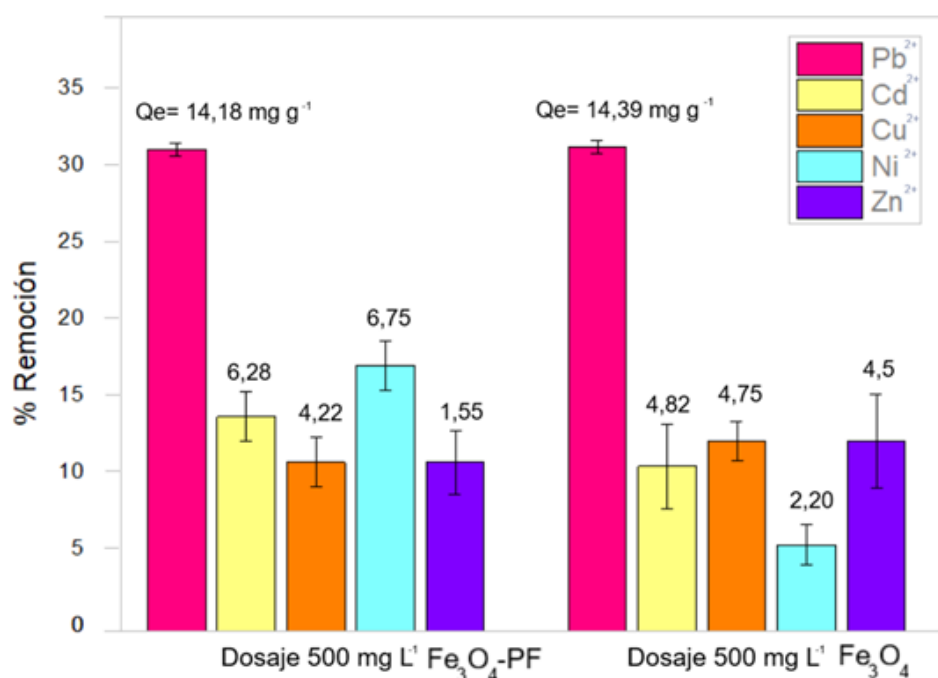
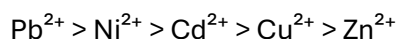


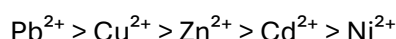
Figura 56: % de Remoción y Qe de los sólidos Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PF y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para los MP (Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>).

En ambos materiales se observa que el ion Pb<sup>2+</sup> presenta el mayor porcentaje de remoción y la mayor capacidad de adsorción. Para la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se obtuvo un Qe = 14,18 mg g<sup>-1</sup>, mientras que para la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PF el valor fue Qe = 14,39 mg g<sup>-1</sup>, con porcentajes de remoción cercanos al 31%. En contraste, los demás metales mostraron valores significativamente menores de remoción, con capacidades de adsorción inferiores a 7 mg g<sup>-1</sup> en todos los casos.

En el caso del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PF, el orden de remoción observado fue:



Mientras que para la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> el comportamiento fue:



Este comportamiento diferencial puede atribuirse a la naturaleza química de los iones metálicos y a sus interacciones con los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente. La bibliografía reporta que materiales basados en magnetita funcionalizados con extractos vegetales u otros compuestos adsorbentes presentan afinidad preferencial por Pb<sup>2+</sup> respecto de otros cationes divalentes, donde muestra mayores valores de capacidad de adsorción, atribuible a una mejor estabilidad de las interacciones con los sitios de adsorción (Buzukashvili et al., 2024; Masjedi et al., 2020a; Peralta et al., 2019; Zhang et al., 2023; Zhu et al., 2019).

Si bien en este ensayo preliminar la diferencia entre Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PF para Pb<sup>2+</sup> no es marcada en términos de Qe y % de remoción, sí se evidencia que el bioadsorbente mantiene, o en algunos casos mejora, el desempeño frente a determinados metales (Cd y Ni), lo cual resulta relevante considerando que la funcionalización introduce grupos activos adicionales sin comprometer la estructura magnética del material.

En función de los resultados obtenidos, se decidió continuar el estudio de adsorción utilizando Pb<sup>2+</sup> como contaminante representativo por los siguientes motivos:

- Presentó la mayor lixiviación en los suelos contaminados en condiciones ácidas.
- Fue el metal con mayor porcentaje de remoción y mayor  $Q_e$  en ambos adsorbentes.
- Presenta elevada toxicidad ambiental y relevancia en efluentes industriales.
- La literatura reporta alta afinidad de sistemas magnetita–extracto vegetal- $Pb^{2+}$ , lo que permite comparar los resultados obtenidos con antecedentes consolidados.

### 3.7.2 Ensayo de efecto dosaje para el Pb

En la Figura 57 se presenta la influencia del dosaje de adsorbente sobre la remoción de Pb. A concentración inicial constante de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , se observa que el porcentaje de remoción aumenta al incrementar el dosaje, alcanzando los valores máximos a  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  ( $\approx 94\%$  para  $Fe_3O_4$  y  $\approx 66\%$  para  $Fe_3O_4$ -PF). En el rango intermedio ( $50$ – $500 \text{ mg L}^{-1}$ ) la remoción se mantiene moderada ( $\approx 24$ – $50\%$  para  $Fe_3O_4$  y  $\approx 30$ – $43\%$  para  $Fe_3O_4$ -PF), lo cual se asocia a la disponibilidad progresiva de sitios activos.

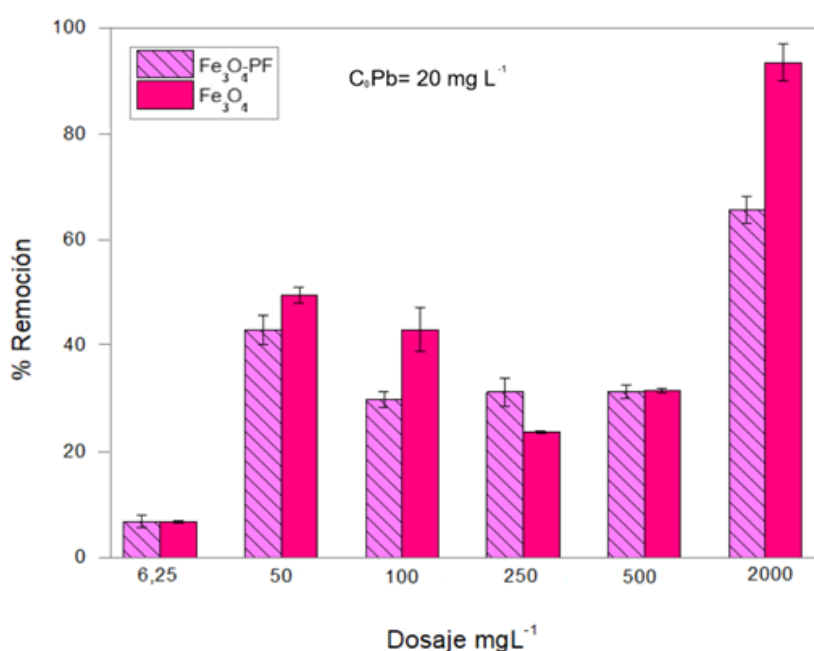


Figura 57: Efecto del dosaje sobre % de Remoción para  $Fe_3O_4$ -PF y  $Fe_3O_4$ -PF frente a Pb.

Este comportamiento es consistente con la teoría de adsorción: al aumentar la cantidad de adsorbente se incrementa el número de sitios disponibles para la fijación del metal, favoreciendo la remoción global. En sistemas basados en nanopartículas magnéticas se ha reportado esta tendencia, observándose un aumento inicial de la eficiencia con el dosaje hasta alcanzar una meseta, donde fenómenos como la agregación de partículas o la superposición de sitios activos pueden limitar mejoras adicionales en la remoción (Sharma et al., 2024; Sulistyaningsih et al., 2024).

Por otro lado, los valores de capacidad de adsorción  $Q_e$  ( $mg g^{-1}$ ) (Figura 58) observados son mayores a dosajes bajos y disminuyen al incrementar la masa de adsorbente. Esto se debe a que, para una cantidad fija de Pb en solución, la masa total removida se distribuye sobre una mayor cantidad de sólido, (María Belén Marquina, 2021; Peralta et al., 2019).

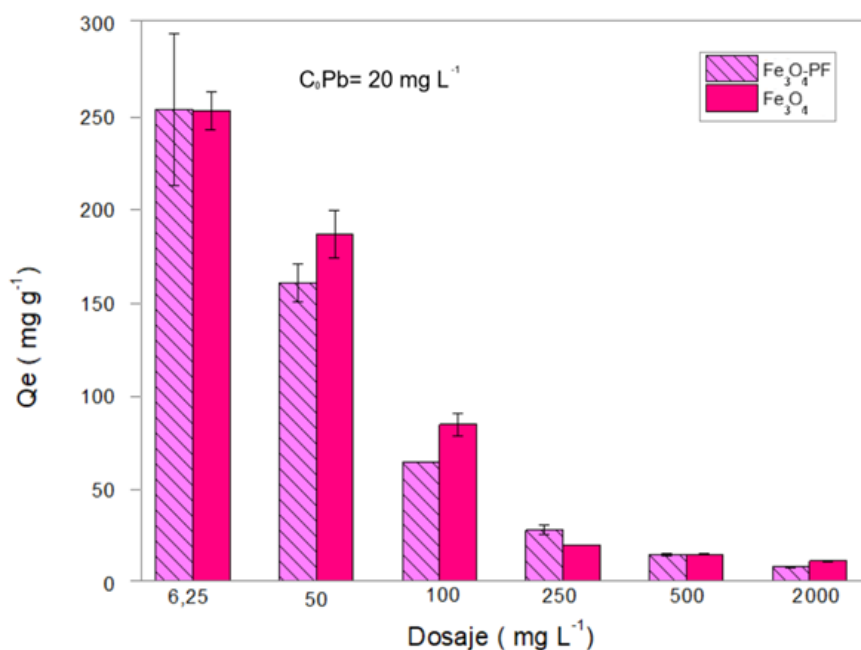


Figura 58: Efecto del dosaje sobre Qe para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PF y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PF frente a Pb.

Desde el punto de vista comparativo, la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> muestra mayores porcentajes de remoción en el dosaje más alto, mientras que en el rango intermedio ambos materiales presentan comportamientos comparables. Sin embargo, la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PF mantiene valores de remoción relativamente estables con el aumento del dosaje, lo cual sugiere la participación de grupos funcionales superficiales provenientes del recubrimiento orgánico que favorecen la interacción con Pb<sup>2+</sup>, aun cuando la eficiencia global no supere a la magnetita sin modificar en todas las condiciones. Este comportamiento ha sido observado en adsorbentes magnéticos funcionalizados, donde los grupos oxigenados superficiales contribuyen a mecanismos de complejación y adsorción específica (Oueslati et al., 2024; Zhang et al., 2023).

El ensayo de dosaje permite evaluar la respuesta global del sistema y determinar condiciones operativas adecuadas. No obstante, para comprender el comportamiento del adsorbente en equilibrio y cuantificar su capacidad máxima, es necesario avanzar hacia el estudio de isotermas de adsorción. Estas permitirán comparar formalmente el desempeño de ambos adsorbentes y analizar los mecanismos de interacción del Pb<sup>2+</sup> con ambas superficies.

### 3.7.3 Isotermas de adsorción de Pb

Las Figuras 59 y 60 presentan las isotermas de adsorción Qe vs Ce obtenidas para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PF respectivamente. Con el objetivo de describir el equilibrio de adsorción y comparar el comportamiento de ambos materiales frente al Pb<sup>2+</sup>, los datos experimentales fueron ajustados mediante los modelos de Freundlich, Sips, Dubinin–Radushkevich (D–R) y BET sólido-líquido (Tabla 7). Estos modelos son ampliamente utilizados para describir procesos de adsorción en materiales heterogéneos y nanopartículas magnéticas funcionalizadas (Boudouh et al., 2021; Mahdavi et al., 2013; Peralta et al., 2019).

Tabla 7: Ecuaciones y parámetros de los modelos utilizados en el ajuste de isotermas de adsorción.

Isoterma	Ecuación	Parámetros
Freundlich	$Q_e = kC_e^{\frac{1}{n}}$	k es la capacidad relativa y n es el grado de heterogeneidad.
Sips	$Q_e = \frac{q_{max}kC_e^n}{1 + kC_e^n}$	$q_{max}$ es la capacidad de adsorción máxima o límite (tipo Langmuir), k un parámetro de afinidad y n el grado de heterogeneidad.
Dubinin-Radushkevich	$Q_e = q_{max}e^{-\beta\varepsilon^2}$	$q_{max}$ es la capacidad de adsorción teórica y $\beta$ es un parámetro energético que representa una energía de activación.
BET	$Q_e = \frac{q_s C_{BET} C_s}{(C_s - C_e)[1 + (C_{BET} - 1) \frac{C_e}{C_s}]}$	$q_s$ es la capacidad de adsorción de la monocapa equivalente, $C_{BET}$ la constante relacionada con la energía de adsorción y $C_s$ la concentración de saturación del adsorbato.

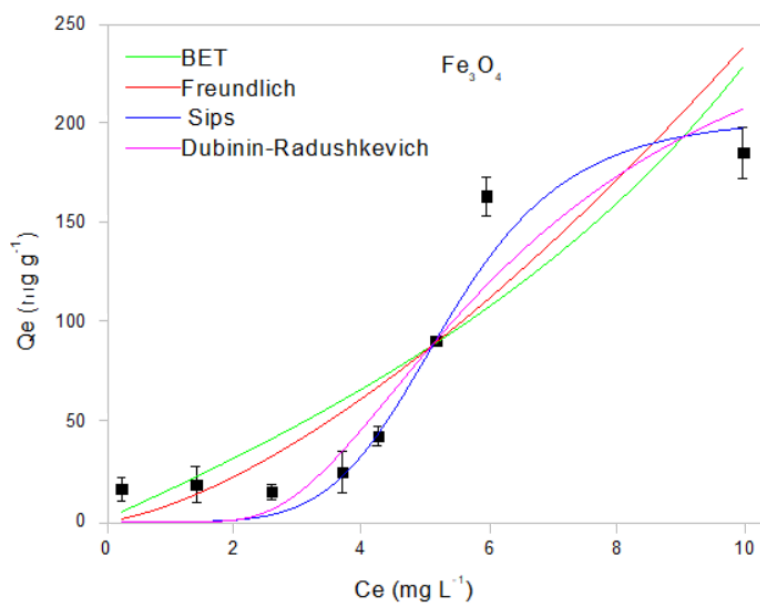


Figura 59: Ajuste isotermas de adsorción para  $Fe_3O_4$ .

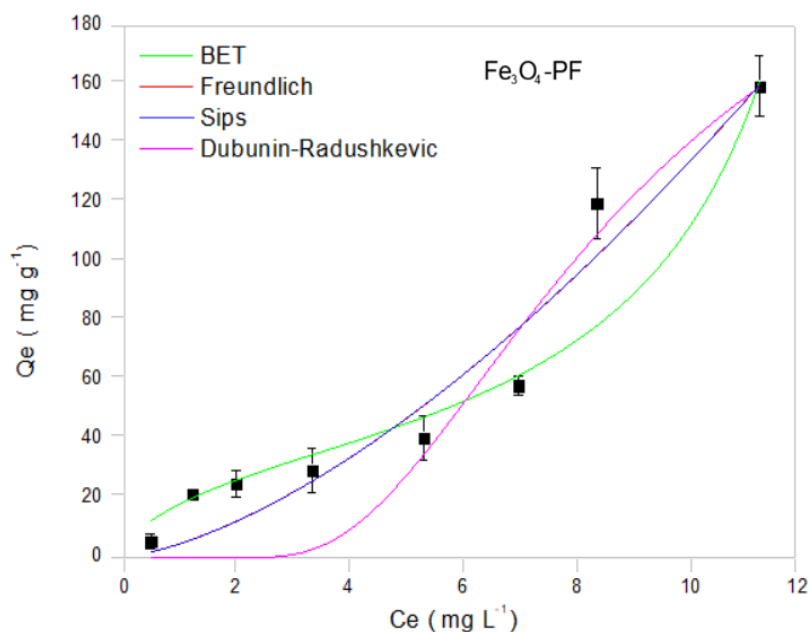


Figura 60: Ajuste isotermas de adsorción para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PF. Las isotermas correspondiente a los modelos de Freundlich y Sips coinciden

Para el caso de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, el modelo de Sips presentó el mejor ajuste estadístico, con un coeficiente de determinación  $r^2=0,942$  (Tabla 8). Este modelo arrojó una capacidad máxima de adsorción aproximada de  $q_{max}\approx 204\text{ mg g}^{-1}$ , valor comparable con capacidades más grandes obtenidas en el ensayo. El modelo de Sips combina un término tipo Langmuir, asociado a una capacidad máxima de adsorción, con un parámetro que describe la heterogeneidad superficial, por lo que resulta apropiado para sistemas donde existe una distribución de sitios activos con distinta energía de adsorción. En este caso, el comportamiento observado sugiere que la superficie de la magnetita presenta sitios accesibles capaces de retener iones Pb<sup>2+</sup> y que el sistema tiende a una saturación en el rango de concentraciones estudiado. Por otro lado, el modelo de D-R también mostró un buen ajuste para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $r^2=0,928$ ) (Tabla 8), sin embargo, el  $q_{max}$  D-R teórico 293,8 mg g<sup>-1</sup> resulta muy superior al  $q_{max}$  experimental ( $q_{max}=185,8\text{ mg g}^{-1}$ ).

En contraste, para el adsorbente Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PF, el modelo que mejor describió el comportamiento experimental fue el modelo BET sólido-líquido, con un coeficiente de determinación de  $r^2=0,921$  (Tabla 9). Este modelo asume la posibilidad de adsorción en múltiples capas y suele aplicarse en sistemas donde la superficie presenta una elevada heterogeneidad energética o donde existen interacciones sucesivas entre adsorbato-adsorbato. En este caso, el ajuste mediante BET sugiere que el recubrimiento orgánico introducido por los compuestos polifenólicos modifica la naturaleza superficial del material, generando una distribución más compleja de sitios de adsorción y favoreciendo procesos de adsorción en multicapa. Esto está en concordancia con el resultado obtenido del ángulo de contacto, donde se vió que el material funcionalizado adquiere hidrofobicidad, modificando la energía superficial del sólido, adquiriendo una adsorción más selectiva en medio acuoso.

El modelo de Freundlich también presentó un buen ajuste para la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PF ( $r^2=0,929$ ) (Tabla 9), lo que sugiere que en el rango de concentraciones de trabajo no se alcanza la saturación de todos los sitios de adsorción. Por otro lado, el ajuste para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PF mediante el modelo de Sips arrojó valores de capacidad máxima extremadamente elevados ( $q_{max}\approx 1,27\times 10^5\text{ mg g}^{-1}$ ), lo cual no tiene un significado físico y sugiere un fenómeno de sobreparametrización del modelo en

ausencia de una región de saturación claramente definida en los datos experimentales. Este comportamiento es frecuente cuando se aplican modelos que imponen un límite de adsorción a sistemas que no presentan una saturación evidente dentro del rango experimental.

La comparación entre ambos materiales permite reconocer que el sólido sin funcionalizar presenta un comportamiento de adsorción más cercano al modelo de monocapa, asociado a sitios activos accesibles, mientras que el material funcionalizado muestra un comportamiento más complejo, compatible con una superficie heterogénea recubierta por compuestos orgánicos. Esta diferencia puede relacionarse con la incorporación de grupos funcionales oxigenados provenientes de los polifenoles, los cuales fueron previamente identificados mediante FTIR y cuantificados mediante TGA, y que modifican las propiedades superficiales del adsorbente.

En busca de contextualizar los resultados obtenidos, las Tablas 8, 9 y 10, presentan una comparación entre los parámetros obtenidos en este trabajo y valores reportados en la literatura para sistemas de adsorción basados en nanopartículas magnéticas ( $N_{PS}$ ). Los valores obtenidos se encuentran dentro del rango reportado para adsorbentes magnéticos modificados con matrices orgánicas.

Tabla 8: Valores de parámetros del ajuste de las isotermas para  $Fe_3O_4/Pb$ .

Isoterma	Parámetro	Valor de Parámetro
Freundlich	$k (mg g^{-1}) (L mg^{-1})^{1/n}$	7,45
	n	0,66
	$r^2$	0,843
Sips	$k (L mg)^{1/n}$	$6,23 \times 10^{-5}$
	n	5,7
	$q_{max} (mg g^{-1})$	204,3
	$r^2$	0,94
D-R	$q_{max} (mg g^{-1})$	293,8
	$\beta (kJ mol^{-1})$	38,6
	$r^2$	0,928
BET	$C_{BET}$	20
	$C_s (mg L^{-1})$	1,54
	$q_s (mg g^{-1})$	186,2
	$r^2$	0,75

Tabla 9: Valores de parámetros del ajuste de los modelos de isotermas para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PF/Pb.

Isoterma	Parámetro	Valor de parámetro
Freundlich	$k \text{ (mg g}^{-1}\text{) (L mg}^{-1}\text{)}^{1/n}$	3,71
	n	0,64
	$r^2$	0,929
Sips	$k \text{ (L mg)}^{1/n}$	$2,57 \times 10^{-5}$
	n	1,59
	$q_{\max} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	127204
	$r^2$	0,932
D-R	$q_{\max} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	266,3
	$\beta \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	72,14
	$r^2$	0,866
BET	$C_{\text{BET}}$	10,8
	$C_s \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	14,3
	$q_s \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	33,8
	$r^2$	0,921

Tabla 10: Valores de parámetros del ajuste de los modelos de isotermas para sistemas similares.

Sistema	Isoterma	Parámetro	Valor de Parámetro	Referencia
N <sub>PS</sub> /Pb	Freundlich	$k \text{ (mg g}^{-1}\text{) (L mg}^{-1}\text{)}^{1/n}$	3,18	(Zhu et al., 2019)
		n	2,05	
		$r^2$	0,985	
N <sub>PS</sub> /Pb	Freundlich	$k \text{ (mg g}^{-1}\text{) (L mg}^{-1}\text{)}^{1/n}$	102	(Peralta et al., 2019)
		n	3,33	
		$r^2$	0,94	
N <sub>PS</sub> /AM	Sips	$k \text{ (L mg)}^{1/n}$	$6,6 \times 10^{-4}$	(Oueslati et al., 2024)
		n	0,64	
		$q_{\max} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	125	
		$r^2$	0,999	
N <sub>PS</sub> /Pb	D-R	$q_{\max} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	198,8	(Peralta et al., 2019)
		$\beta \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	12,9	
		$r^2$	0,86	

Si bien la isoterma de BET ha sido utilizada principalmente para describir procesos de adsorción gas-sólido, su formulación también ha sido adaptada para sistemas de adsorción líquido-sólido. Sin embargo, no se encontraron trabajos que reporten su aplicación en sistemas acuosos similares al estudiado en este trabajo. Aun así, se ha reportado que la ecuación de BET puede emplearse para describir isotermas de tipo II, asociadas a mecanismos de adsorción multicapa en contaminantes presentes en agua (Brião et al., 2022). En este sentido, la aplicación de este modelo resulta razonable cuando los datos experimentales presentan una isoterma sigmoideal de tipo II, como la observada para el caso de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PF.

Las isotermas de adsorción presentan poca diferencia en la capacidad de adsorción entre el material funcionalizado y sin funcionalizar, como se observó en el análisis del efecto dosaje. La adición de la capa orgánica de PF podría presentar dos efectos contrapuestos. Por un lado, un mayor número de sitios de adsorción favorables para la retención de metales pesados como son los grupos funcionales orgánicos, evidenciados en FTIR. Y por otro lado, el aumento de la

hidrofobicidad de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PF}$  genera una disminución de la estabilidad y afinidad en solución acuosa entre los metales pesados y la superficie del BA, generando que los sitios activos estén menos expuestos.

### 3.8 Ensayo de adsorción con AM

Con el objetivo de complementar los ensayos de adsorción de MP y evaluar el desempeño de los materiales frente a un contaminante orgánico, se realizaron ensayos de adsorción de AM disuelto en agua a  $\text{pH}=5$ . Este colorante catiónico se emplea frecuentemente como compuesto modelo para evaluar la eficiencia de adsorbentes debido a su estabilidad química, elevada solubilidad en agua y carga positiva, lo que permite estudiar interacciones electrostáticas y mecanismos de adsorción superficial.

Los resultados (Figura 61) evidencian una diferencia marcada en la capacidad de remoción entre ambos adsorbentes magnéticos. A un dosaje de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PF}$  alcanzó remociones cercanas al 63 % para una concentración inicial de AM de  $64 \text{ mg L}^{-1}$ , mientras que la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  presentó valores prácticamente nulos ( $\approx 0 \%$ ). Por otra parte, a un dosaje de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , la  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PF}$  mantuvo una eficiencia significativamente superior ( $\approx 26 \%$ ) en comparación con la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\approx 5 \%$ ), para una concentración inicial de AM de  $7,7 \text{ mg L}^{-1}$ .

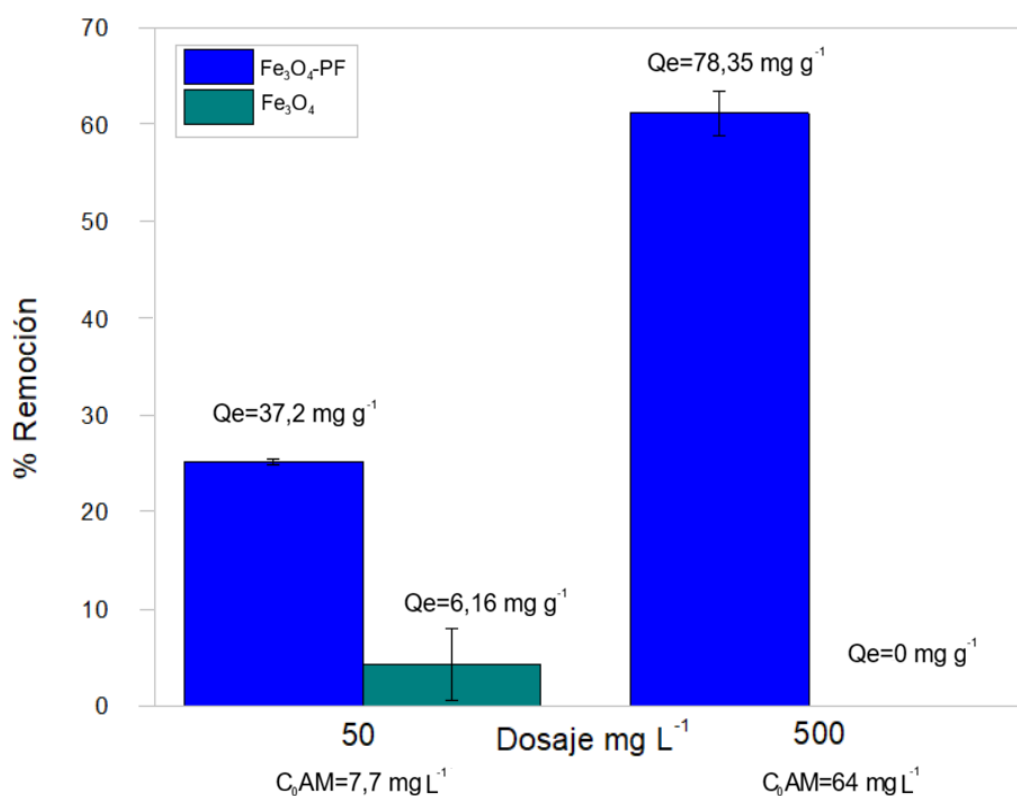


Figura 61: Ensayo de adsorción de AM para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PF}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Esta diferencia confirma que la funcionalización superficial incrementa notablemente la afinidad del material por el colorante. La mejora en la adsorción podría atribuirse a la presencia de grupos funcionales oxigenados y estructuras aromáticas provenientes de los polifenoles del recubrimiento ( $-\text{OH}$  fenólicos,  $\text{C}=\text{O}$  y anillos aromáticos) desprotonados y cargados negativamente, los cuales interactúan con la molécula de AM, que posee anillos aromáticos

conjugados y grupos amonio cargados positivamente. Además, son factibles interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos aromáticos del azul de metileno y las estructuras aromáticas de los polifenoles, así como enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo fenólicos del adsorbente y los átomos de nitrógeno del colorante. Resultados similares fueron mostrados por (Qasem et al., 2021), donde nanopartículas de magnetita funcionalizadas mostraron una mejora significativamente en la remoción y una elevada eficiencia en la remoción de AM, atribuido al incremento de grupos activos superficiales y mayor área específica.

Los datos indicarían que el material funcionalizado sería más propicio para la captura de compuestos orgánicos, sin que esto desestime su aplicación en la retención de metales pesados. Esto demuestra una versatilidad de aplicación en efluentes reales de composición compleja.

## 4 Conclusiones Generales

En este trabajo se logró extraer sustancias polifenólicas a partir de orujo de oliva mediante extracción sólido-líquido ensayando con diversos solventes y condiciones. La cantidad de polifenoles totales en el extracto se determinó mediante el método de Folin-Ciocalteu y posteriormente se realizó su concentración por evaporación, verificando que el proceso permite incrementar la concentración del extracto sin pérdida significativa del contenido fenólico.

A partir de un extracto se sintetizó exitosamente un bioadsorbente magnético,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PF, mediante una modificación del método de coprecipitación de magnetita, obteniendo un adsorbente con comportamiento magnético y fácil separación. La caracterización fisicoquímica de los materiales permitió confirmar la formación del sólido funcionalizado. Los análisis de XRD evidenciaron la presencia de la fase cristalina correspondiente a magnetita/maghemita, mientras que las mediciones de potencial zeta indicaron una superficie cargada negativamente en medio acuoso. La ausencia de fase hematita en el difractograma de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PF sugiere que el recubrimiento protege a las nanopartículas magnéticas de la oxidación. Asimismo, el ensayo de ángulo de contacto evidenció una ganancia del carácter superficial hidrofóbico, y las técnicas FTIR y TGA confirmaron la incorporación de compuestos orgánicos asociados al recubrimiento con polifenoles provenientes del extracto de orujo de oliva.

Los ensayos de lixiviación realizados sobre suelos contaminados provenientes de una zona minera del norte de la provincia de Neuquén demostraron que, bajo condiciones de pH ácido, tanto moderado (pH~5) como severo (pH~2), se produce la movilización de MP hacia el medio acuoso. En algunos casos las concentraciones obtenidas en los lixiviados superan los LMP establecidos por la normativa ambiental vigente, dejando en evidencia el potencial riesgo ambiental asociado a estos sistemas y la necesidad de incentivar el estudio de posibles remediaciones.

Los ensayos de adsorción realizados con diferentes MP evidenciaron que tanto la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PF presentan capacidad de retención de especies metálicas en solución acuosa, observándose mayores porcentajes de remoción para el plomo. Sin embargo, la funcionalización no mostró un incremento en la capacidad de adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  respecto de la magnetita sin modificar. Este comportamiento podría atribuirse a que, si bien el recubrimiento orgánico introduce nuevos grupos funcionales capaces de interactuar con los cationes metálicos, también genera una capa orgánica con cierto carácter hidrofóbico que puede limitar el acceso de las especies metálicas a los sitios activos presentes en la superficie. El análisis de las isotermas de adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  mediante los modelos de Freundlich, Sips, BET y Dubinin-Radushkevich permitió describir el comportamiento del sistema adsorbente-adsorbato. Los resultados obtenidos sugieren que la adsorción de plomo ocurre sobre superficies heterogéneas, donde pueden intervenir diferentes mecanismos de interacción entre el metal y los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente, tales como interacciones electrostáticas y procesos de complejación.

En contraste, en los ensayos de adsorción realizados con el colorante orgánico AM, el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PF presentó una mayor eficiencia de remoción respecto de la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Este comportamiento puede atribuirse a la presencia de grupos funcionales orgánicos y estructuras aromáticas en la superficie del material, capaces de interactuar con las moléculas del colorante mediante interacciones electrostáticas, interacciones  $\pi$ - $\pi$  y puente de hidrógeno. Demostrando que la funcionalización permite obtener un material adsorbente más versátil, con potencial aplicación en la remoción de especies metálicas y contaminantes orgánicos de residuos agroindustriales

como fuente de compuestos funcionalizantes constituye una estrategia sustentable que contribuye a la valorización de subproductos de la industria olivícola regional y al desarrollo de tecnologías alineadas con los principios de la economía circular.

Cabe mencionar que parte de los resultados e interpretaciones fueron expuestos en el Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental-Argentina y Ambiente 2025. ([Anexo 4](#))

## 5 Proyección a futuro

En función de los resultados obtenidos, podrían surgir diversas líneas de trabajo que podrían abordarse en investigaciones futuras, tanto para optimizar el proceso desarrollado como para ampliar el campo de aplicación de los materiales sintetizados.

Una primera propuesta podría consistir en optimizar el proceso de desgrasado del orujo. Se podría evaluar la posibilidad de que la fracción lipídica extraída sea valorizada como un subproducto del proceso. En este sentido, las grasas extraídas podrían emplearse como materia prima para la obtención de jabones mediante procesos de saponificación o para otras aplicaciones industriales, lo que permitiría incorporar un enfoque de valorización integral del residuo agroindustrial. Además, sería conveniente evaluar alternativas de solventes menos contaminantes teniendo en cuenta el impacto ambiental del éter de petróleo empleado en el desgrasado y el impacto económico relacionado al uso de un solvente amigable con el ambiente.

Desde el punto de vista del proceso global, también sería relevante analizar la posibilidad de implementar sistemas de operación continua para algunas de las etapas involucradas, particularmente en las operaciones de extracción y recuperación de solventes. La transición desde sistemas *batch* hacia configuraciones continuas permitiría mejorar la eficiencia del proceso, facilitar el escalado industrial y optimizar el consumo de energía y de reactivos.

Por otro lado, el proceso de síntesis de las nanopartículas magnéticas presenta condiciones relativamente suaves desde el punto de vista energético, ya que se desarrolla a temperaturas moderadas (aproximadamente 80 °C) y en tiempos de reacción relativamente cortos. Un análisis más profundo del balance de masa, consumo energético, generación de residuos y costos asociados permitiría definir la viabilidad de desarrollar el proceso a mayor escala y si es posible justificar su alineación con los principios de la química verde.

Por otra parte, podrían llevarse adelante trabajos que podrían ampliar el estudio hacia otros compuestos orgánicos presentes en efluentes industriales, tales como colorantes, pesticidas o compuestos farmacéuticos emergentes. A su vez evaluar el desempeño del BA magnético ante la recuperación del adsorbente, su posterior regeneración, y su estabilidad en múltiples ciclos de uso.

Asimismo, considerando las propiedades antioxidantes y reductoras de los compuestos polifenólicos ([Anexo 3](#)), resulta interesante explorar su aplicación en otros campos tecnológicos. Por ejemplo, estos compuestos podrían emplearse como agentes reductores en la síntesis de nanopartículas metálicas, en procesos de reducción de especies metálicas en solución, o como suplemento alimenticio, entre otros.

Finalmente, sería de gran interés evaluar el desempeño de los BA desarrollados en sistemas más cercanos a condiciones reales de aplicación, por ejemplo, mediante ensayos con efluentes o lixiviados reales como los obtenidos en este trabajo.

## 6 Anexos

### 6.1 Anexo 1: Curvas de calibración para la cuantificación de MP

La cuantificación de los metales pesados (Cu, Ni, Pb, Zn y Cd) en las muestras provenientes de los ensayos de adsorción y lixiviación se realizó mediante EAA, para lo cual se construyeron curvas de calibración individuales para cada elemento.

Las soluciones estándar se prepararon en medio ácido, empleando una solución de ácido nítrico al 3 % m/m como solvente, de acuerdo con las recomendaciones del equipo. Esta solución se obtuvo a partir de ácido nítrico concentrado (65 % m/m;  $\rho \approx 1,4 \text{ g mL}^{-1}$  a 20 °C), diluyendo 33 mL hasta un volumen final de 1 L con agua ultrapura. Su utilización permitió asegurar la estabilidad de los cationes metálicos en solución.

A partir de soluciones madre de alta concentración (1000 o 2000  $\text{mg L}^{-1}$ , según el metal), se prepararon las soluciones estándar por dilución en matraces aforados de 50 mL, cubriendo intervalos de concentración adecuados para cada elemento. En todos los casos se prepararon seis estándares por metal, seleccionando concentraciones específicas según su sensibilidad analítica y el rango lineal recomendado por el equipo (Tabla 11).

Tabla 11: Concentraciones de las curvas de calibración de MP.

Lámpara	Longitud de onda [nm]	C1 [mg L <sup>-1</sup> ]	C2 [mg L <sup>-1</sup> ]	C3 [mg L <sup>-1</sup> ]	C4 [mg L <sup>-1</sup> ]	C5 [mg L <sup>-1</sup> ]	C6 [mg L <sup>-1</sup> ]
Cobre	324,75	0,1	0,6	1,8	2,8	3,8	5
Níquel	232	0,1	0,4	0,8	1,1	1,5	2
Plomo	283,31	0,2	1	5	10	15	20
Zinc	213,86	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1
Cadmio	228,8	0,1	0,4	0,8	1,1	1,6	2

Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer Analyst 200, utilizando lámparas de cátodo hueco específicas para cada metal, que emiten a longitudes de onda características (Tabla 11). A partir de los valores de absorbancia obtenidos, se construyeron las curvas de calibración graficando absorbancia en función de la concentración, ajustando los datos mediante regresión lineal y obteniendo ecuaciones del tipo  $A = m \cdot C + b$ . En todos los casos se registraron coeficientes de correlación elevados, confirmando la linealidad del método en los intervalos evaluados, observándose los resultados en la Tabla 12. El ajuste gráfico de las curvas de calibración de los metales se pueden ver en las Figuras 62,63,64,65 y 66.

Tabla 12: Ajuste de las curvas de calibración de MP.

Metal	Ecuación	r <sup>2</sup>
Cobre	Abs=0,13475*[Cu] – 0,0051	0,9993
Níquel	Abs = 0,0679*[Ni]- 0,0044	0,9960
Cadmio	Abs = 0,4304*[Cd] – 0,0251	0,9696
Plomo	Abs = 0,0148*[Pb] – 0,0044	0,9990
Zinc	Abs = 0,5526*[Zn] – 0,0661	0,9671

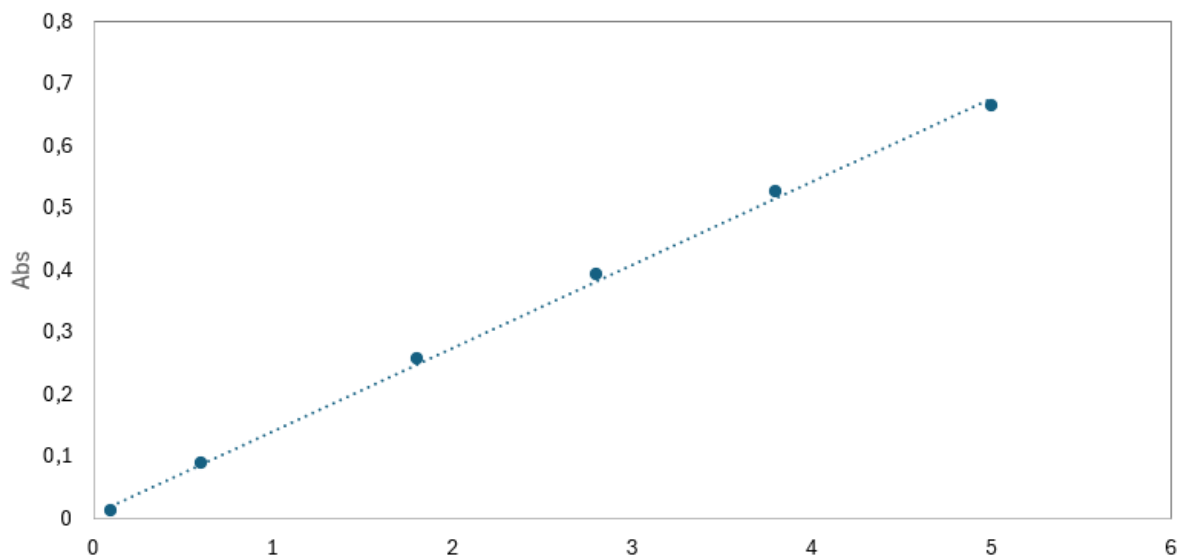


Figura 62: Curva de calibración de Cu.

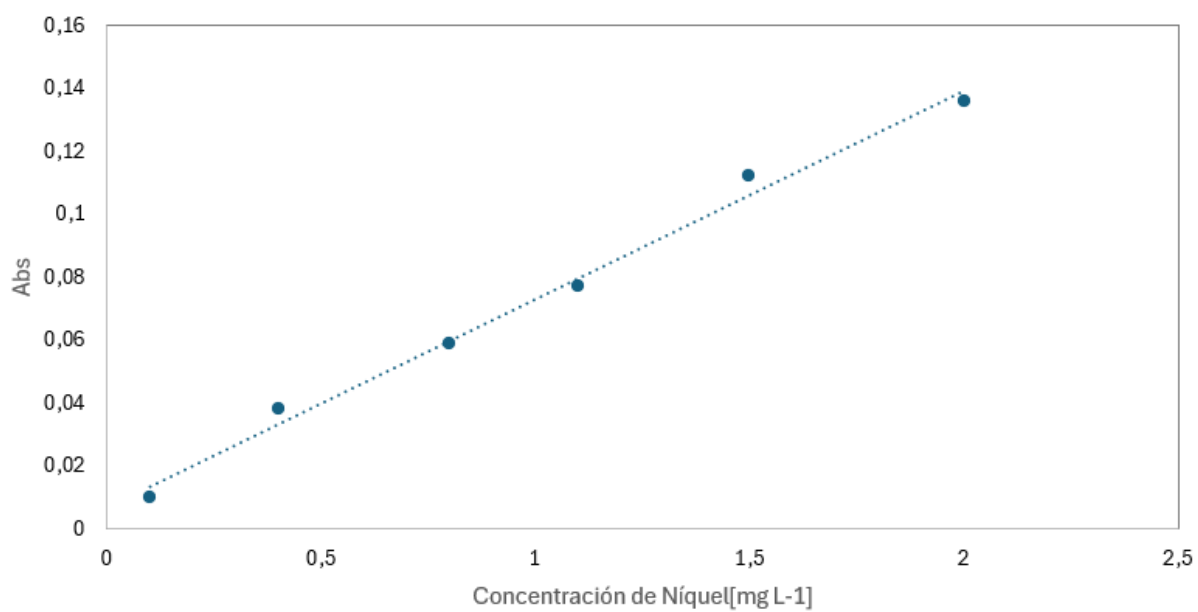


Figura 63: Curva de calibración de Ni.

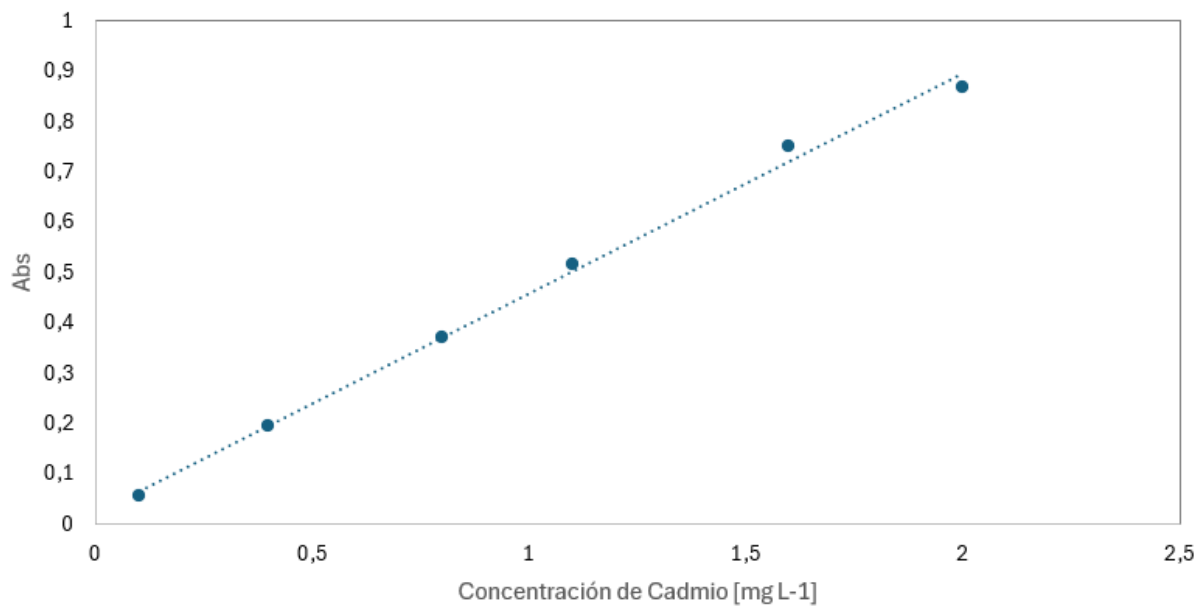


Figura 64: Curva de calibración de Cd.

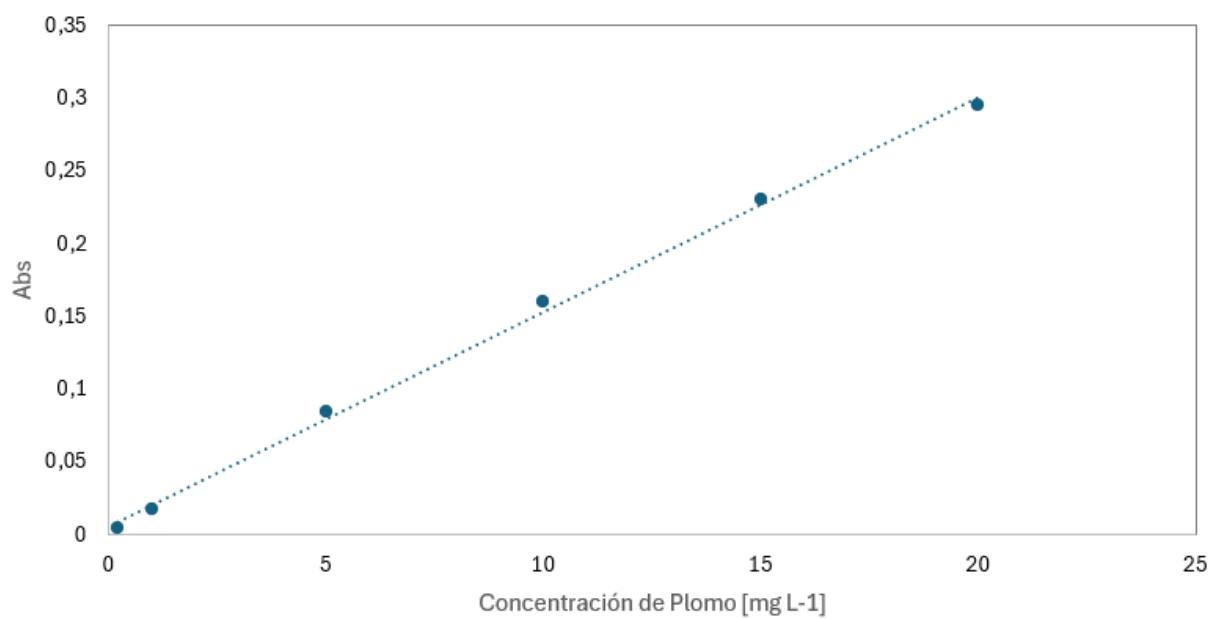


Figura 65: Curva de calibración de Pb.

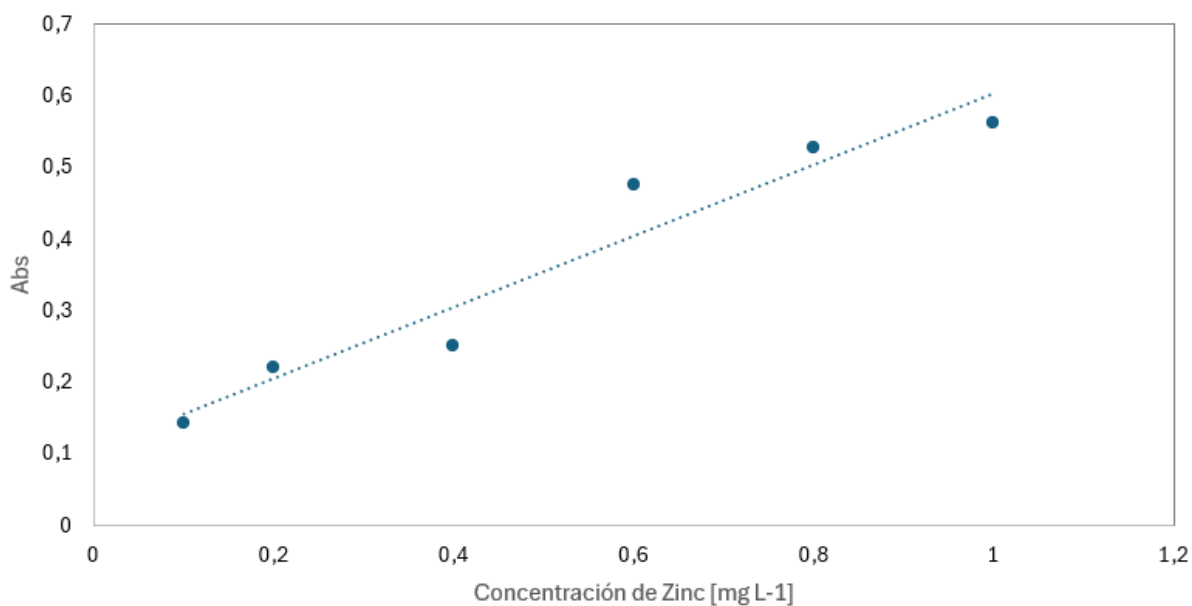


Figura 66: Curva de calibración de Zn.

## 6.2 Anexo 2: Curva de calibración de ácido gálico y azul de metileno

A partir de soluciones estándar en el rango de 0 a 300 mg L<sup>-1</sup>, se construyó la curva de calibración relacionando la absorbancia a 765 nm con la concentración de ácido gálico (Figura 67).

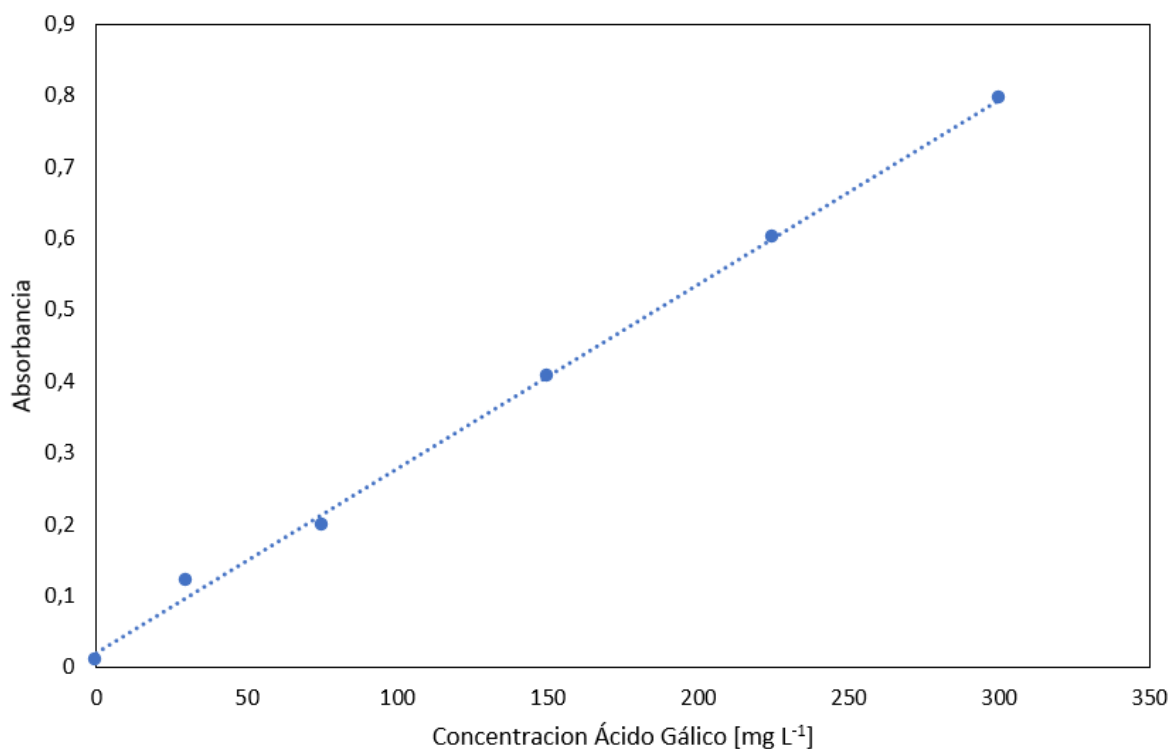


Figura 67: Curva de calibración del ácido gálico.

Para ello, se preparó una solución madre a partir de ácido gálico de pureza 99 %, disolviendo 15 mg del sólido en agua ultrapura y llevando el volumen a 50 mL, obteniendo una concentración de 300 mg L<sup>-1</sup>. A partir de esta solución se realizaron diluciones para obtener los estándares de 30, 75, 150 y 225 mg L<sup>-1</sup>, junto con la solución madre y un blanco de agua ultrapura.

Todas las soluciones se sometieron a la reacción con el reactivo de Folin–Ciocalteu siguiendo el procedimiento previamente descrito. La relación obtenida mostró un comportamiento lineal en todo el rango evaluado (Tabla 13).

Tabla 13: Resultados de la curva de calibración del ácido gálico.

<b>Ecuación lineal</b>	<b>Abs= 0,0026C + 0,02</b>
<b>r<sup>2</sup></b>	<b>0,998</b>

Esta curva se empleó para determinar el contenido de polifenoles totales en los extractos, expresando los resultados como mg de equivalentes de ácido gálico por cada 100 g de orujo.

Por otro lado, para el azul de metileno se construyó la curva de calibración relacionando la absorbancia a 663 nm la concentración de AM en solución acuosa (Figura 68)

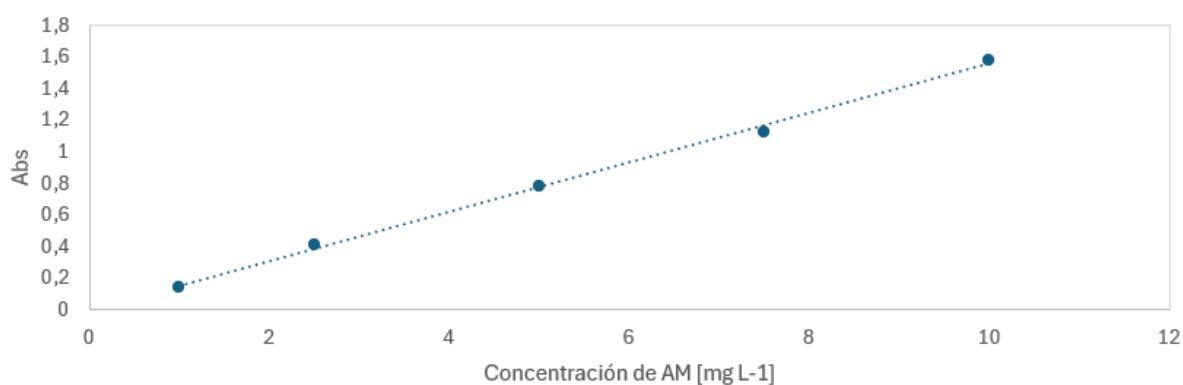


Figura 68: Curva de calibración de AM.

Para ello, se prepararon por medio de dilución distintas soluciones patrón de AM en concentraciones de 1; 2,5; 7,5 y 10 mg L<sup>-1</sup>, a partir de una solución madre de 150 mg L<sup>-1</sup>. La relación obtenida mostró un comportamiento lineal en todo el rango evaluado (Tabla 14).

Tabla 14: Resultados de la curva de calibración del AM.

<b>Ecuación lineal</b>	<b>Abs= 0,1563*C + 0,0053</b>
<b>r<sup>2</sup></b>	<b>0,9972</b>

### 6.3 Anexo 3: Resultados del potencial de óxido-reducción de los extractos polifenólicos

Se midió el potencial de óxido-reducción de cada solución con un multiparamétrico. Los valores de ORP y el desvío estándar de los ensayos por duplicado se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15: Resultados del potencial redox de los extractos de polifenoles.

	Metodología	ORP [mV]
1	100% H <sub>2</sub> O	149,25 ±44
2	100% EtOH	50,00 ± 5
4	80% EtOH - 20% H <sub>2</sub> O	45,90 ± 2
5	80% EtOH - 20% H <sub>2</sub> O + Ácido cítrico 0,01M	90,50 ± 1
6	80% EtOH - 20% H <sub>2</sub> O + Ácido cítrico 0,1M	147,20 ± 0,1
7	80% EtOH - 20% H <sub>2</sub> O + Ácido cítrico 0,3M	170,45 ± 4

Los valores de potencial redox mostraron un incremento progresivo con el aumento de la concentración de ácido cítrico, alcanzando un máximo de 170,45 mV para el sistema hidroalcohólico con 0,3 M de ácido cítrico. Este comportamiento sugiere que, ante un entorno más oxidante, se produce mayor solubilización de compuestos fenólicos, lo cual respalda los resultados obtenidos.

### 6.4 Anexo 4: Certificado de participación al congreso



Por medio del presente se certifica que el siguiente trabajo ha sido presentado en modalidad **Poster** en el "VI Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental" realizado del 12 al 14 de noviembre de 2025 en la ciudad de Mar del Plata, Argentina.

Título: Remoción de metales pesados en agua mediante bioadsorbente magnético

Autores: F.M. Onaga Medina (UNCo-CITAAC), E.E. Lamela (UNCo), B. R. Alvian Yañezb (UNCo-Probien), Israel Funes (UNCo-CITAAC) y M. E. Parolo (UNCo-CITAAC)

Dra. María G. Lagorio  
Presidenta de SACyTA

Dra. Vera A. Alvarez  
Presidenta del Comité Organizador  
AA2025

## 7 Bibliografía:

- Abbaszadeh, S., Wan Alwi, S. R., Webb, C., Ghasemi, N., & Muhamad, I. I. (2016). Treatment of lead-contaminated water using activated carbon adsorbent from locally available papaya peel biowaste. *Journal of Cleaner Production*, 118, 210–222. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.054>
- Abou El-Reash, Y. G. (2016). Magnetic chitosan modified with cysteine-glutaraldehyde as adsorbent for removal of heavy metals from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 3835–3847. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.08.014>
- Adu, J. T., & Aneke, F. I. (2025). Evaluation of heavy metal contamination in landfills from e-waste disposal and its potential as a pollution source for surface water bodies. *Results in Engineering*, 25. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.104431>
- Araújo, M., Pimentel, F. B., Alves, R. C., & Oliveira, M. B. P. P. (2015). Phenolic compounds from olive mill wastes: Health effects, analytical approach and application as food antioxidants. In *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 45, Number 2, pp. 200–211). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.06.010>
- Bhatnagar, A., Kaczala, F., Hogland, W., Marques, M., Paraskeva, C. A., Papadakis, V. G., & Sillanpää, M. (2014). Valorization of solid waste products from olive oil industry as potential adsorbents for water pollution control—a review. In *Environmental Science and Pollution Research* (Vol. 21, Number 1, pp. 268–298). <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2135-6>
- Boudouh, D., Hamana, D., Metselaar, H. S. C., Achour, S., Chetibi, L., & Akhiani, A. R. (2021). Low-temperature green route synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C nanocomposite using Olive Leaves Extract. *Materials Science and Engineering: B*, 271. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115276>
- Brião, G. de V., da Silva, M. G. C., Vieira, M. G. A., & Chu, K. H. (2022). Correlation of type II adsorption isotherms of water contaminants using modified BET equations. *Colloids and Interface Science Communications*, 46. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100557>
- Buzukashvili, S., Sommerville, R., Hu, W., Brooks, O., Kökkılıç, O., Ouzilleau, P., Rowson, N. A., & Waters, K. E. (2024). Zeolite synthesis from coal fly ash and its application to heavy metals remediation from water contaminated with Pb, Cu, Zn and Ni ions. *Minerals Engineering*, 209. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108619>
- Dehghani, A., Roohi Aminjan, A., & Dehghani, A. (2022). Trophic transfer, bioaccumulation, and health risk assessment of heavy metals in Aras River: case study—Amphipoda- zander – human. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(20), 30764–30773. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-18036-7>
- Elboughdiri, N., Ferkous, H., Rouibah, K., Boublia, A., Delimi, A., Yadav, K. K., Erto, A., Ghernaout, D., Salih, A. A. M., Benaissa, M., & Benguerba, Y. (2024). Comprehensive Investigation of Cu<sup>2+</sup> Adsorption from Wastewater Using Olive-Waste-Derived Adsorbents: Experimental and Molecular Insights. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(2). <https://doi.org/10.3390/ijms25021028>
- Espectroscopia atómica: orígenes de los espectros atómicos, s.f.
- Federación Olivícola Argentina. (2023). Informe olivícola 2023.

- Gentric, C., Rehel, K., Dufour, A., & Sauleau, P. (2016). Bioaccumulation of metallic trace elements and organic pollutants in marine sponges from the South Brittany Coast, France. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 51(3), 213–219. <https://doi.org/10.1080/10934529.2015.1094327>
- Hwang, K. S., Park, C. W., Lee, K. W., Seo, B. K., Park, S. J., & Yang, H. M. (2017a). Polyethyleneimine functionalized magnetic nanocluster for removal of heavy metal ions in water. *Desalination and Water Treatment*, 58, 420–426. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.11426>
- Hwang, K. S., Park, C. W., Lee, K. W., Seo, B. K., Park, S. J., & Yang, H. M. (2017b). Polyethyleneimine functionalized magnetic nanocluster for removal of heavy metal ions in water. *Desalination and Water Treatment*, 58, 420–426. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.11426>
- Ishraydeh, I., Hamed, O., Deghles, A., Jodeh, S., Azzaoui, K., Hasan, A., Assali, M., Jaseer, A., Mansour, W., Haciosmanoğlu, G. G., Can, Z. S., & Algarra, M. (2024). Olive industry liquid waste from trash to metal adsorbent for wastewater purification. *BMC Chemistry*, 18(1). <https://doi.org/10.1186/s13065-023-01104-z>
- Kadam, A., Saratale, R. G., Shinde, S., Yang, J., Hwang, K., Mistry, B., Saratale, G. D., Lone, S., Kim, D. Y., Sung, J. S., & Ghodake, G. (2019). Adsorptive remediation of cobalt oxide nanoparticles by magnetized A-cellulose fibers from waste paper biomass. *Bioresource Technology*, 273, 386–393. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.041>
- Langsdorf, A., Volkmar, M., Holtmann, D., & Ulber, R. (2021). Material utilization of green waste: a review on potential valorization methods. In *Bioresources and Bioprocessing* (Vol. 8, Number 1). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1186/s40643-021-00367-5>
- Li, Y., Dong, X., & Zhao, L. (2021). Application of magnetic chitosan nanocomposites modified by graphene oxide and polyethyleneimine for removal of toxic heavy metals and dyes from water. *International Journal of Biological Macromolecules*, 192, 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.09.202>
- Mahdavi, M., Ahmad, M. Bin, Haron, M. J., Namvar, F., Nadi, B., Ab Rahman, M. Z., & Amin, J. (2013). Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Molecules*, 18(7), 7533–7548. <https://doi.org/10.3390/molecules18077533>
- María Belén Marquina. (2021). *NANOADSORBENTES MAGNÉTICOS A PARTIR DE ÁCIDOS ORGÁNICOS Y SUSTANCIAS POLIFENÓLICAS PARA LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN SISTEMAS ACUOSOS*. Universidad Nacional del Comahue.
- Martinez-Garcia, G., Bachmann, R. T., Williams, C. J., Burgoyne, A., & Edyvean, R. G. J. (2006). Olive oil waste as a biosorbent for heavy metals. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 58(3–4), 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2006.06.028>
- Martín-Lara, M. A., Blázquez, G., Ronda, A., Pérez, A., & Calero, M. (2013). Development and characterization of biosorbents to remove heavy metals from aqueous solutions by chemical treatment of olive stone. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(31), 10809–10819. <https://doi.org/10.1021/ie401246c>

- Masjedi, A., Askarizadeh, E., & Baniyaghoob, S. (2020a). Magnetic nanoparticles surface-modified with tridentate ligands for removal of heavy metal ions from water. *Materials Chemistry and Physics*, 249. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122917>
- Masjedi, A., Askarizadeh, E., & Baniyaghoob, S. (2020b). Magnetic nanoparticles surface-modified with tridentate ligands for removal of heavy metal ions from water. *Materials Chemistry and Physics*, 249. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122917>
- Nanoscience Instruments. (s.f.). Transmission Electron Microscopy. <https://www.nanoscience.com/techniques/transmission-electron-microscopy/>
- Niknam, S. M., Kashaninejad, M., Escudero, I., Sanz, M. T., Beltrán, S., & Benito, J. M. (2021). Valorization of olive mill solid residue through ultrasound-assisted extraction and phenolics recovery by adsorption process. *Journal of Cleaner Production*, 316. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128340>
- Nisticò, R., Celi, L. R., Bianco Prevot, A., Carlos, L., Magnacca, G., Zanzo, E., & Martin, M. (2018). Sustainable magnet-responsive nanomaterials for the removal of arsenic from contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, 342, 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.034>
- Nisticò, R., Cesano, F., Franzoso, F., Magnacca, G., Scarano, D., Funes, I. G., Carlos, L., & Parolo, M. E. (2018). From biowaste to magnet-responsive materials for water remediation from polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*, 202, 686–693. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.153>
- Organización Mundial de la Salud. (2022). *Directrices para la calidad del agua de consumo humano*.
- Otero, P., Garcia-Oliveira, P., Carpena, M., Barral-Martinez, M., Chamorro, F., Echave, J., Garcia-Perez, P., Cao, H., Xiao, J., Simal-Gandara, J., & Prieto, M. A. (2021). Applications of by-products from the olive oil processing: Revalorization strategies based on target molecules and green extraction technologies. In *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 116, pp. 1084–1104). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.09.007>
- Oueslati, M. H., Ben Tahar, L., Alzahrani, A. K., & Basha, J. (2024). Natural chalcone dye-functionalized magnetite nanoparticles: Synthesis, characterizations and performance for the removal of methylene blue and the antibacterial activity. *Desalination and Water Treatment*, 317. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100256>
- Peralta, M. E., Koffman-Frischknecht, A., Moreno, M. S., Mártire, D. O., & Carlos, L. (2023). Application of Biobased Substances in the Synthesis of Nanostructured Magnetic Core-Shell Materials. *Inorganics*, 11(1). <https://doi.org/10.3390/inorganics11010046>
- Peralta, M. E., Nisticò, R., Franzoso, F., Magnacca, G., Fernandez, L., Parolo, M. E., León, E. G., & Carlos, L. (2019). Highly efficient removal of heavy metals from waters by magnetic chitosan-based composite. *Adsorption*, 25(7), 1337–1347. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00096-4>
- Peralta, M. E., Ocampo, S., Funes, I. G., Medina, F. O., Parolo, M. E., & Carlos, L. (2020). Nanomaterials with tailored magnetic properties as adsorbents of organic pollutants from wastewaters. In *Inorganics* (Vol. 8, Number 4). MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute. <https://doi.org/10.3390/inorganics8040024>

- Qasem, N. A. A., Mohammed, R. H., & Lawal, D. U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. In *npj Clean Water* (Vol. 4, Number 1). Nature Research. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>
- Raji, Z., Karim, A., Karam, A., & Khalloufi, S. (2023). Adsorption of Heavy Metals: Mechanisms, Kinetics, and Applications of Various Adsorbents in Wastewater Remediation—A Review. *Waste*, 1(3), 775–805. <https://doi.org/10.3390/waste1030046>
- Ronca, C. L., Marques, S. S., Ritieni, A., Giménez-Martínez, R., Barreiros, L., & Segundo, M. A. (2024). Olive Oil Waste as a Source of Functional Food Ingredients: Assessing Polyphenolic Content and Antioxidant Activity in Olive Leaves. *Foods*, 13(2). <https://doi.org/10.3390/foods13020189>
- Saha, P., Kumar Saikia, K., Kumar, M., & Handique, S. (2023). Assessment of health risk and pollution load for heavy and toxic metal contamination from leachate in soil and groundwater in the vicinity of dumping site in Mid-Brahmaputra Valley, India. *Total Environment Research Themes*, 8. <https://doi.org/10.1016/j.totert.2023.100076>
- Sarang, N. V., Rajkumar, R., Kumar, N. S., Arunkumar, P., Alromaeh, A. I., AlReshaidan, S. B., & Al-Fatesh, A. S. (2025). Seaweed biosorption: A green solution for heavy metal remediation in aquatic and soil environments. In *Desalination and Water Treatment* (Vol. 321). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2025.101036>
- Secretaría de Agricultura, G. y P. (2023). *Informe síntesis Economía Regional – Olivo*.
- Sharma, S., Sharma, H., & Sharma, R. (2024). A review on functionalization and potential application spectrum of magnetic nanoparticles (MNPs) based systems. *Chemistry of Inorganic Materials*, 2, 100035. <https://doi.org/10.1016/j.cinorg.2024.100035>
- Shravani S. More, S. S. M., Sandhya P. Kadam, S. P. K., & Dr. Vivekkumar K. Redasani, Dr. V. K. R. (2025). A Comprehensive Review of UV-visible spectroscopy. *International Journal of Pharmaceutical Research and Applications*, 10(3), 114–134. <https://doi.org/10.35629/4494-1003114134>
- Singleton, V. L. and R. J. A. (1965). Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagent. *American Journal of Enology and Viticulture*, .
- Skoog, D. A. , H. F. J. , & C. S. R. (s.f). *Principios de Análisis Instrumental*.
- Staszak, K., & Regel-Rosocka, M. (2024). Removing Heavy Metals: Cutting-Edge Strategies and Advancements in Biosorption Technology. In *Materials* (Vol. 17, Number 5). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). <https://doi.org/10.3390/ma17051155>
- Sulistyaningsih, T., Sari, D. A., Widiarti, N., Astuti, W., Wulandari, R., & Harjunowibowo, D. (2024). Green synthesis of gaharu leaf extract-modified magnetite as an adsorbent for methyl orange textile dyes. *Waste Management Bulletin*, 2(1), 327–339. <https://doi.org/10.1016/j.wmb.2024.02.007>
- Tapia-Quirós, P., Montenegro-Landívar, M. F., Reig, M., Vecino, X., Saurina, J., Granados, M., & Cortina, J. L. (2022). Integration of membrane processes for the recovery and separation of polyphenols from winery and olive mill wastes using green solvent-based processing. *Journal of Environmental Management*, 307. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114555>
- Xiao, L., Mertens, M., Wortmann, L., Kremer, S., Valldor, M., Lammers, T., Kiessling, F., & Mathur, S. (2015). Enhanced in vitro and in vivo cellular imaging with green tea coated water-soluble iron

oxide nanocrystals. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(12), 6530–6540. <https://doi.org/10.1021/am508404t>

Yangui, A., & Abderrabba, M. (2018). Towards a high yield recovery of polyphenols from olive mill wastewater on activated carbon coated with milk proteins: Experimental design and antioxidant activity. *Food Chemistry*, 262, 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.091>

Yuan, Y., & Lee, T. R. (2013). Contact angle and wetting properties. *Springer Series in Surface Sciences*, 51(1), 3–34. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1_1)

Zhang, M., Mamitiana Roger, R., Song, Y., Wang, S., Yang, Y., Peng, Q., Jiao, T., & Zhang, Q. (2023). Selective removal of heavy metals from wastewater using polyphenol nano-microspheres: Enhancing sequestration and regeneration performance through pH-responsive coordinated structural changes. *Chemical Engineering Journal*, 477. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146933>

Zhu, X., Tang, Y. Bin, Chen, F. Y., Shi, Y., & Wang, X. G. (2019). Synthesis of magnetic rectorite/humic acid/chitosan composite for removal of heavy metal ions from water. *Desalination and Water Treatment*, 163, 155–165. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24401>