

# Tratamiento de vertidos citrícolas mediante sistemas compuestos por procesos físico-químicos convencionales y proceso foto-Fenton.

Autores: J. Guzmán<sup>1,2(\*)</sup>, R. Mosteo<sup>2</sup>, M.P. Ormad<sup>2</sup>, J.L. Ovelleiro<sup>2</sup>, P. Valero<sup>2</sup>  
(\*) [662175@celes.unizar.es](mailto:662175@celes.unizar.es).

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Fruticultura Tropical. Ave 7<sup>ma</sup>, 3005 e/ 30 y 32, La Habana, Cuba.

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza. Edificio Torres Quevedo, C/María de Luna, 3, 50018 - Zaragoza, España.

## Resumen

Atendiendo a la dificultad de tratar de manera eficiente mediante procesos convencionales biológicos los efluentes de la industria citrícola, en esta investigación, se estudia como etapas de pretratamiento la aplicación de procesos de coagulación-floculación-decantación (CFD) combinados con tratamiento foto-Fenton (FF) asistido con radiación artificial sobre muestras sintéticas de vertidos citrícolas con una concentración inicial de materia orgánica de 10000 mgO<sub>2</sub>/L, valores habituales en vertidos reales. Mediante un método de optimización de respuesta múltiple siguiendo la metodología de Superficie de Respuesta (MSR), seleccionando como variables de interés el pH y dosis de coagulante, se determinan las condiciones de operación que optimiza los factores respuesta ( $Y_{\text{COD}}$  y  $Y_{\text{DQO}}$ ) considerados en los procesos de CFD. Los resultados muestran la presencia de dos zonas de máximo respecto a la variable pH en la CFD donde se optimiza el proceso. Además, el uso del floculante químico (aniónico y catiónico) mejora el proceso. El sistema FF/CFD se propone como la opción más viable técnicamente, alcanzando una reducción máxima del 74 %COD y 76 %DQO. La aplicación de los sistemas de tratamiento estudiados hace posible un mejor acondicionamiento de los efluentes para un posterior tratamiento biológico. Palabras clave: Aguas residuales citrícolas, coagulación-floculación, foto-Fenton, procesos combinados.

## Abstract

Considering the difficulty of dealing efficiently the citrus effluents by conventional biological processes, in this research the coagulation-flocculation processes (CFD) combined with photo-Fenton treatment (FF) assisted with artificial radiation is studied as pretreatment of synthetic samples of citrus wastewater with an initial concentration of organic matter of 10000 mgO<sub>2</sub>/L, habitual values in real effluents. A method of optimizing multiple responses based on the response surface methodology (MSR) is used taking into account the variables pH and coagulant dosage. The response factors considered are  $Y_{\text{DOC}}$  and  $Y_{\text{COD}}$ . The results show the presence of two zones of maximum respect to the pH variable in the CFD, where the process is optimized. The use of chemical flocculant (anionic and cationic) improves the process. The FF/CFD system is proposed as the most technically feasible option, reaching a maximum reduction of 74 %DOC and 76 %COD. The application of the treatment systems studied enables improve the features of the effluent for a subsequent biological treatment. Keywords: citrus wastewater, coagulation-flocculation, photo-Fenton, combined processes.

## 1. Introducción.

En las distintas actividades que se desarrollan en la industria citrícola, se generan aguas residuales que proceden tanto del procesamiento de la fruta como de las operaciones de limpieza. Estos efluentes son difíciles de tratar mediante procesos convencionales biológicos debido principalmente a su elevada carga orgánica y variabilidad de los volúmenes generados, presencia en su composición de sustancias no biodegradables como los aceites esenciales, elevada concentración de sólidos en suspensión, turbidez y pH ácido en la mayoría de los casos. A pesar de ello, la mayoría de estas industrias optan por la utilización de estos procesos de depuración, por lo que resulta necesario mejorar los sistemas de tratamientos existentes.

En este sentido y cada vez más crecientemente, se está recurriendo al uso de los POAs, los cuales pueden usarse solos, combinados entre ellos o con métodos convencionales. Los principales tratamientos físico-químicos que se han integrado con POAs como opción para la depuración de aguas residuales industriales son: la adsorción en carbón activo, filtración, separación por membranas y coagulación-floculación-decantación (CFD) (Hai et al., 2007), siendo este último el más utilizado.

Investigaciones llevadas a cabo por diversos autores (Mosteo et al., 2006; Lucas & Peres, 2009) en el tratamiento de diferentes efluentes industriales del sector alimentario (mayoritariamente sobre vertidos del sector vinícola y oleícola) mediante proceso Fenton y algunas de sus modificaciones, muestran resultados relevantes en la reducción de la concentración de materia orgánica, lo que hace pensar en su posible aplicación sobre efluentes del procesamiento industrial de los cítricos. Además, en el tratamiento de estos efluentes ha resultado de gran eficacia los sistemas combinados compuestos por el proceso Fenton y procesos físico-químicos como la CFD (Rizzo et al., 2008; Beltrán-Heredia et al., 2005). Por lo que, esta investigación tiene como objetivo principal estudiar el tratamiento de los vertidos cítricos mediante sistemas combinados compuestos por procesos de CFD y tratamiento foto-Fenton (FF) asistido con radiación artificial. Además, se optimiza el proceso de CFD mediante un método de optimización de respuesta múltiple en una primera etapa del sistema combinado CFD/FF, teniendo en cuenta las variables pH y dosis de coagulante.

## 2. Materiales y métodos.

Ante la dificultad de disponer para esta investigación de vertido real, teniendo en cuenta el carácter estacional de las aguas residuales de la industria de procesamiento de cítricos (aproximadamente 6 meses/año), se opta por la utilización de vertidos sintéticos. Las muestras sintéticas de efluentes cítricos (CWW) se preparan a partir de dilución de zumo cítrico natural (naranjas (*Citrus sinensis* L.) var. Valencia) en agua destilada, teniendo en cuenta las características físico-químicas de un efluente real, de manera tal que todos los ensayos se realizan sobre muestras con una concentración inicial de materia orgánica soluble de 10000 mgO<sub>2</sub>/L, medido como DQO (Tabla 1).

**Tabla 1.** Características físico-químicas de las muestras sintéticas (valores medios)

Muestra	DQO (mg/L)	COD (mg/L)	SST (mg/L)	Turbidez (NTU)
CWW	10000	4238	248	156

Los tratamientos de CFD se llevan a cabo en una instalación experimental integrada por un equipo Jar-Test SBS<sup>®</sup> y una unidad de sedimentación en cono Imhoff, consistentes por un primera etapa de coagulación mediante agitación rápida (200 r.p.m.) empleando cloruro férrico como coagulante (FeCl<sub>3</sub> 30%, Cinca S.L.) durante 5 min, seguido de una etapa de floculación (40 r.p.m durante 15 min) y finalmente una etapa de sedimentación durante 60 min. Todos los tratamientos se realizan a temperatura ambiente (~23 °C). Se utiliza un **diseño multivariable de Superficie de Respuesta** en 3 niveles (3<sup>k</sup>) teniendo en cuenta las variables pH (Natural, 6 y 8) y dosis de coagulante (300, 500 y 700 mg/L) y mediante un método de optimización de respuesta múltiple haciendo uso del programa informático Statgraphics plus<sup>®</sup> 5.1, se determinan las condiciones de operación que optimiza los factores respuesta considerados, referidos al rendimiento en base a la eliminación de la concentración de materia orgánica (Y<sub>COD</sub> y Y<sub>DQO</sub>). En una etapa posterior se estudia la influencia del uso de dos floculantes químicos: aniónico y catiónico.

El tratamiento FF se realiza en reactores de borosilicato de 100 mL bajo una intensidad de radiación de 500 W/m<sup>2</sup>, en una cámara solar marca ATLAS SUNTEST

CPS+ provista de una lámpara de Xenon y control de temperatura a 35 °C. Las muestras acuosas son agitadas magnéticamente durante toda la experimentación (45 r.p.m). Los ensayos se realizan al pH natural de CWW (pH 3.4-3.6), con una dosis de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Probus<sup>®</sup>) de 510 mg/L y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % (v/v), Carlo Erba<sup>®</sup>) correspondiente al 75% del valor estequiométrico entre el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la DQO,  $R=\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}=2.125$  (Lucas & Peres, 2009), durante 30 min de reacción.

Si el sistema combinado está compuesto de una etapa de FF seguida de CFD, el proceso de coagulación-floculación se realiza con la concentración de hierro residual procedente del proceso FF, una dosis de 15 mg/L de floculante aniónico y pH 12 empleando diferentes métodos de acondicionamiento.

### 3. Resultados y discusión.

Los resultados obtenidos del análisis del diseño de experimentos, muestran que un aumento de la concentración de coagulante produce un efecto positivo para los factores de respuesta seleccionados. Sin embargo, con el aumento del pH del medio de reacción se produce una disminución en el factor respuesta  $Y_{\text{COD}}$ , mientras que el factor de respuesta  $Y_{\text{DQO}}$  aumenta. En el estudio de optimización de CFD se obtienen dos zonas de máximo con respecto a la variable pH; en ambas regiones es posible realizar la optimización del proceso. Stephenson & Duff (1996) determinaron un comportamiento similar en el tratamiento de aguas residuales de la industria papelera haciendo uso del  $\text{FeCl}_3$  como coagulante. La influencia del pH en la reducción de la concentración de materia orgánica presente en estos vertidos se puede tratar como una combinación del mecanismo de coagulación de carga adsorción-neutralización y el mecanismo por barrido o "sweep-floc" en rango de estudio. En la Figura se muestra la superficie respuesta estimada de la región donde se realiza la optimización. Las condiciones óptimas determinados son: zona 1 de optimización (pH 3.6; coagulante 608 mg/L) y zona 2 de optimización (pH 8; coagulante 582 mg/L).

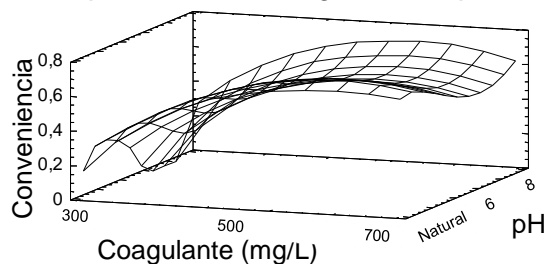


Figura 1. Gráfico de superficie respuesta

El empleo de floculantes en el proceso de CFD mejora la eficiencia del tratamiento. Sin embargo, se observa que resulta más significativo el uso de floculante aniónico (30 mg/L) en cuanto a la eliminación de la concentración de la materia orgánica (14.3%DQO y 4.5%COD (Zona 1 optimización), 16.2%DQO y 13.6%COD (Zona 2 optimización)), pese a que frente al uso de floculantes catiónicos los resultados de los parámetros de sedimentabilidad de los lodos resultan peores. Un aumento en la dosis de este floculante no supone una mejoría en el proceso. En estas condiciones de operación se determina en el efluente clarificado una concentración de 133.5 mg/L de SST, una turbidez de 71.7 NTU y 11.3 mgFe/L (zona 1); mientras que en la zona 2 se determina una concentración de 33 mg/L de SST, 15.8 NTU de turbidez y 9.9 mgFe/L.

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos en los sistemas de tratamiento CFD/FF y FF/CFD en las mejores condiciones de operación determinadas. Ambas secuencias de tratamiento muestran resultados relevantes de reducción de los parámetros físico-químicos estudiados. Respecto al sistema FF/CFD resulta importante destacar que solo se desarrolla de manera adecuada la etapa de CFD a valores de pH elevados ( $\text{pH}>8$ ); obteniéndose los mejores resultados a pH 12, bajo el cual se logra alcanzar una mayor desestabilización de las cargas de la partículas coloidales formadas entre el catión metálico y los compuestos orgánicos intermedios de la oxidación, realizando el acondicionamiento del pH con NaOH (1N) hasta pH 6.0-

7.0 y completando el ajuste hasta pH 12.0 con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (25 % (p/v)) debido a que el empleo de NaOH 1N como agente acondicionante solamente, no produce la formación de flóculos y por tanto no resulta viable su uso, mientras que si se usa únicamente  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , el volumen de lodos resulta elevado y dificulta la etapa de sedimentación.

**Tabla 2.** Resultados de los tratamientos combinados

Tratamiento	Parámetros físico-químico			% Eliminación		Parámetros de sedimentabilidad	
	SST (mg/L)	Turbidez (NTU)	Fe <sub>total</sub> (mg/L)	DQO	COD	V30 (mL/L)	SVI (mL/g)
CFD-floculante aniónico 30 mg/L)/FF:							
Zona 1 de optimización	22	10.3	18.6	82.3	65		
Zona 2 de optimización	16	6.2	23.3	79.7	58.7		
FF/CFD	35	13.4	0.4	76.2	73.4	23	371

## 4 Conclusiones.

Los sistemas combinados compuestos por procesos de CFD y FF asistido con radiación artificial pueden ser utilizados como pretratamiento debido a que produce una degradación parcial relevante de la concentración de la materia orgánica disuelta, así como reducen los SST y la turbidez presente en los vertidos citrícolas. La CFD como etapa previa, optimizada y asistida con floculantes químicos, o posterior a un proceso FF mejora las características de los efluentes. Mediante el sistema FF/CFD, se alcanza de forma general mejores resultados que los determinados en los procesos individuales, se elimina la concentración residual del ión metálico y se acondiciona el pH para un posterior tratamiento o vertido de los efluentes.

## 5 Agradecimientos.

Se agradece la financiación obtenida por el grupo de investigación consolidado T33 a través de DGA-FSE en la realización de este trabajo, a la Universidad de Zaragoza y el banco Santander por una ayuda a José Guzmán Hidalgo para la realización de estudios de doctorado adaptados al EEES (2011-2012). Proyecto financiado por el Ministerio de Educación en el marco del Programa Campus de Excelencia Internacional.

## 6 Bibliografía.

- Beltrán-Heredia, J., Domínguez J.R., & Partido, E. (2005). Physico-chemical treatment for the depuration of wine distillery wastewaters (vinasses). *Water Sci. Technol.* 51 (1),159-166.
- Hai, F.I., Yamamoto, K., & Fukushi, K. (2007). Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Crit. Reviews. Env. Science. Tech.* 37 (4), 315-377.
- Lucas, M.S., & Peres, J.A. (2009). Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. *J. Hazard. Mater.* 168 (2-3), 1253-1259.
- Mosteo, R., Ormad, M.P., Mozas, E., Sarasa, J., & Ovelleiro, J.L. (2006). Factorial experimental design of winery wastewaters treatment by heterogeneous Photo-Fenton process. *Water Res.* 40, 1561-1568.
- Rizzo, L., Lofrano, G., Grassi, M., & Belgiorno, V. (2008). Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes. *Sep. Purif. Technol.* 63 (3), 648-653.
- Stephenson, R.J., & Duff, S.J.B. (1996). Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent - I. Removal of carbon, colour and turbidity. *Water Res.* 30, 781-792.