

TRATAMIENTO Y REUTILIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES DE COCIDO DEL CORCHO

Laura Ponce-Robles^{1,2}, L. Pérez-Estrada^{1,2}, A. Agüera², S. Miralles-Cuevas³, I. Oller^{1,2}, M.J. Trinidad-Lozano⁴, F.J. Yuste⁴, S. Malato^{1,2}

¹CIEMAT-Plataforma Solar de Almería, Carretera de Senés km 4, 04200 Tabernas, Spain.

²CIESOL, Joint Research Centre of the University of Almería-CIEMAT, La Cañada de San Urbano, 04120, Almería, Spain.

³Laboratory for Environmental Research in Arid Zones, LIMZA, School of Mechanical Engineering, University of Tarapaca, Arica, Chile.

⁴ICMC-IPROCOR, Instituto del Corcho, la Madera y el Carbón Vegetal, Mérida 06800, Badajoz, Spain

lponce@psa.es

Resumen

El agua residual procedente de la industria de cocido del corcho, es un agua compleja que presenta baja biodegradabilidad y normalmente elevada toxicidad, lo que convierte en poco eficientes a los tratamientos biológicos convencionales. Este trabajo presenta una línea de tratamiento y reúso de aguas residuales de cocido del corcho, basado en la combinación de un pretratamiento físico-químico con procesos de oxidación avanzada (foto-Fenton solar y ozonización) y una etapa final de purificación mediante un sistema de nanofiltración para incrementar la calidad del efluente y poder reutilizar el agua en la industria corchera para otros procesos de cocido.

La etapa de pre-tratamiento físico-químico fue optimizada mediante la selección de 8 coagulantes y 3 floculantes comerciales, dando los mejores resultados en términos de eliminación de turbidez, DQO y TOC la utilización del coagulante FeCl_3 a una concentración de 0.5 g/l.

Se llevaron a cabo estudios de biodegradabilidad y de toxicidad aguda y crónica a lo largo de toda la línea de tratamiento. Esta estrategia, recomienda el uso de membranas de nanofiltración a continuación de los procesos oxidación avanzada, con el objetivo de retener contaminantes presentes en el efluente tratado (responsables de toxicidades altas), obteniendo un permeado final con una mayor calidad para su reutilización.

Con objeto de identificar compuestos desconocidos, se llevó a cabo un seguimiento analítico de estas aguas complejas a lo largo de su tratamiento. Para ello se aplicó una extracción en fase sólida secuencial (SSPE). Los extractos se inyectaron en un cromatógrafo líquido acoplado a un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (LC-TOF-MS).

Palabras clave: Agua residual industrial, Espectrometría de masas, Nanofiltración, Procesos de oxidación avanzada, Toxicidad aguda y crónica

Introducción

El alcornoque (*Quercus Suber*) es un árbol mediterráneo de hoja perenne que produce una corteza única de donde se obtiene el corcho. Tiene una contribución importante en la economía y ecología de muchos países de la costa Mediterránea, cubriendo en todo el mundo un área de 2.277.700 hectáreas. Las aguas residuales procedentes de la industria de corchera se producen durante la etapa de cocido del corcho, necesaria para la mejora de las características físico-químicas del mismo. Este proceso de cocido generalmente se lleva a cabo en una caldera abierta sumergiendo el corcho en agua durante 60 minutos a una temperatura de 100°C. Esta etapa de procesamiento implica grandes volúmenes de agua residual (140 -120 litros/tonelada de corcho) [Gil, 1998]. La composición de estas aguas residuales depende del tipo de material cocido y del número de ciclos de cocido, que difiere en las distintas industrias. Dichas aguas se encuentran cargadas de diversos compuestos no biodegradables extraídos de la madera del corcho, tales como compuestos fenólicos o taninos. Estos efluentes son vertidos al medioambiente o a plantas de tratamiento de aguas residuales municipales (EDAR) sin ningún tratamiento previo. Por tanto, representan una amenaza para el medioambiente [Benítez, 2003].

El objetivo de este estudio es proponer una línea de tratamiento y reutilización para aguas residuales procedentes de la industria del corcho, mediante la optimización de un pre-tratamiento físico-químico, seguido de un proceso avanzado de oxidación (foto-Fenton solar u ozonización), a continuación una etapa de nanofiltración para la mejora de la calidad del efluente y un seguimiento analítico mediante LC-MS-TOF.

Materiales y Métodos

El agua residual procedente de la industria corchera utilizada en este estudio, se obtuvo de una industria situada en San Vicente de Alcántara (Extremadura, España). La caracterización y tratamiento de este tipo de agua residual se llevó a cabo en la Plataforma Solar de Almería en el laboratorio de Tratamientos Solares de Aguas. Los parámetros principales para la caracterización de este tipo de aguas complejas se muestran en la tabla 1.

PARÁMETROS	VALORES	PARÁMETROS	VALORES
pH	6.4	K ⁺ (mg/l)	326.9
Conductividad (mS/cm)	1.3	Mg ⁺² (mg/l)	0.6
Turbidez (NTU)	224	Ca ⁺² (mg/l)	18.1
TSS (mg/l)	290	Cl ⁻ (mg/l)	81.8
DQO (mg/l)	5300	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	2.3
TOC (mg/l)	1547	PO ₄ ³⁻ (mg/l)	21.9
Nitrógeno total (mg/l)	75	NO ₃ ⁻ (mg/l)	3.7
Hierro total (mg/l)	0	Biodegradabilidad	0.1 (No biodegradable)
Na ⁺ (mg/l)	34.5	Toxicidad aguda	56%
NH ₄ ⁺ (mg/l)	11.4		

Tabla 1: Principales características físico-químicas de las aguas residuales procedentes de la industria corchera.

Para el estudio del pre-tratamiento físico-químico a escala de laboratorio se utilizó un sistema Jar-Test con 6 posiciones (OVAN), de Water Technologies Laboratory. Los tiempos de contacto seleccionados fueron 30 minutos de agitación rápida a 100 r.p.m, 30 minutos de agitación lenta para favorecer la formación de flóculos y 30 minutos de agitación lenta para favorecer la sedimentación de sólidos [Fernandes, 2014]. Se seleccionaron 8 coagulantes y 3 floculantes comerciales, todos ellos comúnmente empleados en tratamientos de aguas industriales. Posteriormente, aquel procedimiento que mostró mejores resultados se aplicó a escala planta piloto en un sistema de coagulación/floculación/filtración diseñado para tratar 1 m³/h de agua. Esta planta consiste en dos tanques de 0.5 m³ de capacidad, un filtro silex de 75 µm y dos micro-filtros de 25 y 5 µm. Los estudios de foto-Fenton solar se realizaron en reactores tipo CPC (captadores cilindro-parabólico compuesto) diseñado especialmente para aplicaciones fotocatalíticas solares. Esta planta piloto opera en modo discontinuo, con control de temperatura, con un volumen total de 75 litros y un volumen iluminado de 44.6 litros. En los ensayos de foto-Fenton solar, se introdujo el agua residual de cocido de corcho en el reactor CPC, y se homogeneizó en oscuridad y posteriormente se ajustó el pH de la muestra a 2.8-3. No fue necesaria la adición de hierro para llevar a cabo el proceso, ya que después de la etapa de coagulación-floculación, las muestras presentaban una cantidad de Fe(III) residual en disolución de entre 46 y 55 mg/L. Se adicionó una primera dosis de H₂O₂ de 800 mg/L y posteriormente dosis sucesivas de 200 mg/L hasta completar la mineralización.

También se realizaron ensayos de ozonización en un sistema formado por una columna de 20 litros de capacidad en contacto con dos analizadores UV (Ozomat GM-6000-OEM) para medir la concentración de ozono en fase gas tanto de entrada como de salida. El porcentaje de generación de ozono fue fijado al 50% lo que permitió una producción constante de ozono de 3.6 g/h. El sistema de nanofiltración (NF) se utilizó para mejorar la calidad del efluente para la reutilización de estas aguas residuales en el propio proceso de cocido del corcho. Este sistema consiste en tres membranas FILMTEC NF90-2540 que pueden trabajar en serie o en paralelo, con una área superficial de 7.8 m². Ensayos de biodegradabilidad y toxicidad aguda y crónica se llevaron a cabo a lo largo de todo el tratamiento en un respirómetro BM-T Advance (Surcis S.L).

Finalmente, se llevó a cabo una búsqueda de compuestos desconocidos con el objetivo de monitorizar compuestos no-objetivo en las diferentes etapas definidas en el tratamiento. Los análisis se realizaron en un cromatógrafo líquido Agilent 1260 Infinitysystem acoplado a un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TripleTOF 5600+, Sciex), trabajando en modo full scan. Las muestras previamente fueron preparadas mediante una extracción secuencial en fase sólida secuencial (SSPE) con el objetivo de minimizar interferencias presentes en los extractos y fraccionar los analitos en diferentes grupos en base a sus características físico-químicas.

Resultados y discusión

El estudio del pre-tratamiento físico-químico se llevó a cabo con el objetivo de eliminar sólidos en suspensión (eliminando también una pequeña proporción de carbono orgánico disuelto (COD) y DQO), así como la turbidez, con el objetivo de incrementar la eficacia de los tratamientos de oxidación solares. El estudio se realizó utilizando diferentes coagulantes y floculantes comerciales, así como dos coagulantes comúnmente utilizados en la industria en general (FeCl_3 anhidro y Ca(OH)_2). Es importante destacar que se observó como la adición de floculantes tras el proceso de coagulación no mostraba una mejora sustancial, con lo cual en la figura 1 se muestran únicamente los resultados procedentes de la adición de coagulantes.

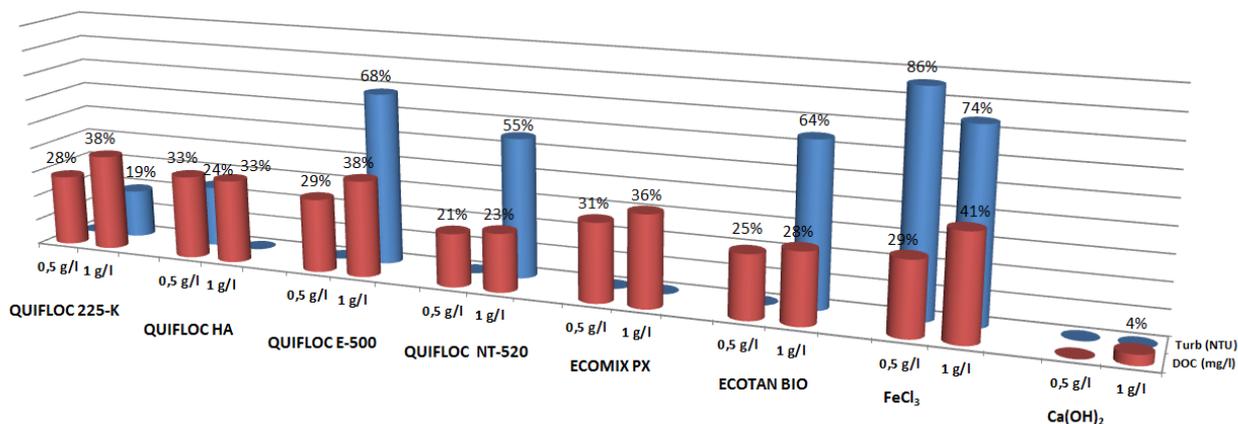


Figura 1: Porcentaje de eliminación del COD utilizando diferentes coagulantes comerciales, a concentraciones de 0.5 g/l y 1 g/l).

Los mejores resultados se obtuvieron con el FeCl_3 anhidro a una concentración de 0.5 g/l, alcanzando un compromiso entre una alta eficiencia en la eliminación de turbidez (86%) y del COD (29%) y el consumo de reactivos. Los ensayos de toxicidad mostraron un pequeño aumento del 56% al 63% de inhibición después del pre-tratamiento con FeCl_3 anhidro. La biodegradabilidad se mantuvo constante en 0.1 (no biodegradable).

Es importante mencionar que después de un tratamiento previo con FeCl_3 anhidro, queda una concentración residual de Fe(III) en disolución, que es beneficiosa para el posterior tratamiento mediante foto-Fenton solar. Sin embargo, si aplicamos un tratamiento de ozonización en presencia de Fe(III) se observó una menor eficiencia en la reducción de COD. Esto es debido a que la ozonización en presencia de Fe(III) podría dar lugar a la formación de complejos hierro-orgánicos muy estables y resistentes a la posterior oxidación mediante ozono. Por tanto se seleccionó ECOTAN BIO (1g/l) como el mejor coagulante para la realización de posteriores ensayos de ozonización, evitando coagulantes con hierro. Ensayos de toxicidad mostraron en ambos casos, aproximadamente un incremento del 56% al 93% de toxicidad aguda después del pre-tratamiento y una biodegradabilidad por debajo de 0.03 (no biodegradable). Esto significa que la fracción biodegradable y no tóxica del agua residual de cocido de corcho se elimina en la etapa de coagulación.

Ensayos de foto-Fenton solar mostraron una mineralización casi total de las muestras (90%), con un porcentaje de eliminación de COD de un 92% y de DQO de un 86% cuando se consumieron 4.3 g/l de H_2O_2 . Sin embargo, la toxicidad crónica medida en fango activado, mostró un 46% de reducción en la pendiente de la tasa de respiración del fango después de 24 horas de contacto. Este valor muestra el desarrollo de una toxicidad crónica en la población microbiana. La biodegradabilidad al final del experimento se mantuvo por debajo de 0.2 (no biodegradable). Resultados similares en cuanto a toxicidad y biodegradabilidad se encontraron en tratamientos de ozonización, aunque el porcentaje de eliminación del COD nunca fue mayor del 76%. Por tanto, después del proceso de oxidación avanzada, la calidad del efluente en ambos casos no es suficiente, ya que sus características, alta toxicidad aguda y crónica y baja biodegradabilidad no la hace apta para ser utilizada en el propio proceso de coagulación.

Finalmente el efluente tratado (hasta el 90% de mineralización) se introdujo en el Sistema de nanofiltración, encontrándose porcentajes de retención en la membrana por encima del 90%. Los valores de COD y DQO en el permeado fueron de 2.8 y 22.8 mg/L, respectivamente. Esto muestra una buena calidad del efluente que permite

reutilizarlo en el propio proceso de cocido de corcho. Además, la toxicidad crónica en el permeado se eliminó completamente.

El uso de espectrometría de masas de alta resolución permite el procesamiento de datos dando aproximaciones para identificar compuestos desconocidos, mejorando las posibilidades de una asignación de una fórmula molecular para las masas detectadas. Concretamente, en este trabajo se hizo un seguimiento de la evolución de las masas a lo largo de la línea de tratamiento. Para ello se trabajó en modo Full Scan, y se aplicó un algoritmo para calcular una posible fórmula molecular para cada pico detectado. Los parámetros utilizados fueron: error de masa (>5%), y un radio isotópico con diferencias por debajo del 10%. Con este algoritmo, se observa una reducción clara en el número de picos detectados a lo largo de las diferentes fases del tratamiento. Esta reducción es un 32% después del proceso de coagulación-floculación (línea rosa de la figura 2.A) y de un 92% después del tratamiento solar con Foto-Fenton línea verde figura 2.A).

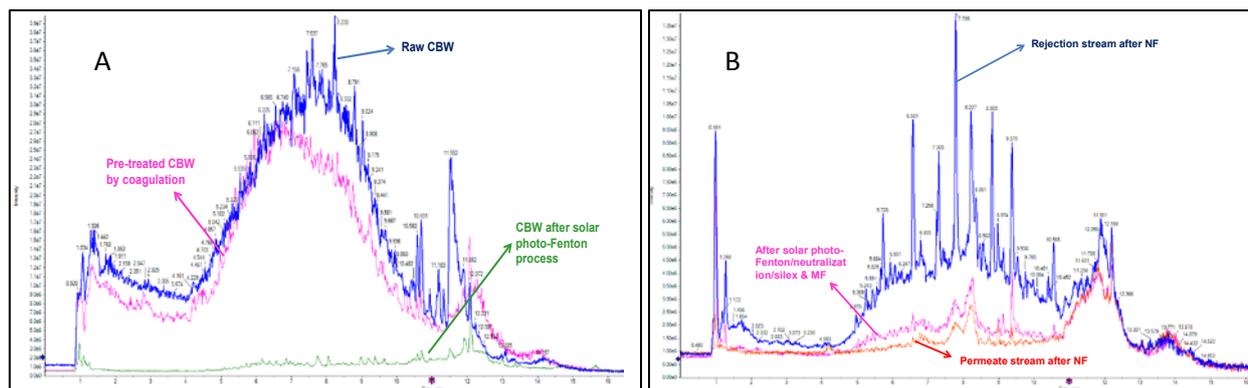


Figura 2: Cromatogramas LC-MS de muestras (A) proceso de coagulación/foto-Fenton, (B) después del sistema de nanofiltración.

Conclusiones

Se ha desarrollado una línea de tratamiento completa para la reutilización de aguas residuales complejas procedentes de la industria de cocido del corcho. El pre-tratamiento físico-químico se ha optimizado obteniendo los mejores resultados en términos de eliminación de turbidez y COD con FeCl_3 anhidro y ECOTAN BIO, para tratamientos posteriores de foto-Fenton solar y ozono, respectivamente. Los procesos de foto-Fenton solar y ozonización no mejoran la biodegradabilidad del efluente debido a la toxicidad crónica que presentan las muestras. La mineralización del 90% del agua residual pre-tratada se logró durante el tratamiento de foto-Fenton solar. La aplicación final de un sistema de nanofiltración da lugar a permeado de elevada calidad para ser reutilizado en el propio proceso de cocción del corcho. La monitorización de picos/masas de compuestos desconocidos se llevó a cabo mediante LC-QTOF-MS permitiendo una evaluación cualitativa del proceso. En un trabajo futuro se espera la identificación de compuestos no-objetivo.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Junta de Andalucía y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (ERDF) por la financiación de esta investigación en el marco del proyecto RNM-1739. Además la Dra. Sara Miralles desea agradecer al Centro de Investigación en Energía Solar por su contrato post-doctoral en Arica, Chile en el marco del proyecto SERC-Chile, FONDAP (referencia: 15110019).

Bibliografía

Benítez F.J., Acero J.L., García J y Leal A.I. (2003) Purification of cork processing wastewaters by ozone, by activated sludge, and their two sequential applications. *Water Research*, v. 37, p 4081-4090.

Gil L. (1998) *Cortiça, produção, tecnologia e aplicação*, INETI

Fernandes L., Lucas M.S., Maldonado M.I., Oller I., Sampaio A (2014) Treatment of pulp mill wastewater by *Cryptococcus podzolicus* and solar photo-fenton: A case study. *ChemEng J* 245:158-65