

Tratamiento de un efluente procedente de la industria agroalimentaria utilizando un reactor biológico aeróbico de lecho fijo (RLF) combinado con un tratamiento mediante fotocátalisis solar con TiO₂ inmovilizado.

M. Jiménez¹, M. Ignacio Maldonado^{1,4*}, I. Oller^{1,4}, A. Agüera^{2,4}, A. Hernández-Ramírez³.

*Corresponding author. E-mail: mignacio.maldonado@psa.es

(1) Plataforma Solar de Almería-CIEMAT Ctra. de Senés Km. 4, 04200 Tabernas, Almería, España.

(2) Grupo de investigación de residuos de plaguicidas, Universidad de Almería, 04120 Almería, España.

(3) Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad s/n, Cd. Universitaria. San Nicolás de los Garza, NL.C.P.66400, México.

(4) CIESOL. Centro de Investigación en Energía Solar, conjunto UAL-CIEMAT, 04120 Almería, España.

Resumen

Diferentes pesticidas han sido detectados a bajas concentraciones (μgL^{-1} , ngL^{-1}) en efluentes de industrias agroalimentarias, el tiabendazol (TBZ), imazalil (IMZ) y el acetamiprid (ACT). En el presente trabajo se propone una configuración de reactor biológico aerobio de lecho fijo (RLF) combinado con un proceso de fotocátalisis solar con TiO₂ inmovilizado en esferas de vidrio como tratamiento terciario con el fin de aumentar la calidad del efluente.

Abstrac

The thiabendazole (TBZ), imazalil (IMZ) and (ACP) have been found in traces level in effluents of agroalimentary industry. In this work, we investigate the effectiveness of the application of an advanced biologic treatment by using immobilized biomass reactor (IBR) combined with a solar tertiary treatment by using TiO₂ supported on glass beads at solar pilot plant scale.

1. Introducción

Algunas industrias agroalimentarias cuentan con tratamientos biológicos convencionales para el tratamiento de sus aguas de vertido, sin embargo, dichos procesos biológicos resultan ser ineficientes en el sentido de que se han detectado diferentes pesticidas a bajas concentraciones (μgL^{-1} , ngL^{-1}) en el efluente, entre ellos caben destacar como los de mayor concentración y los más persistentes, el tiabendazol (TBZ), imazalil (IMZ) y el acetamiprid (ACT). Estos pesticidas son utilizados para el cultivo, almacenamiento y preservación de la materia prima (frutas, verduras, etc.) (Agüera et al. 2013). Diversos estudios han demostrado que la combinación de un tratamiento biológico con un tratamiento químico aumenta la calidad de los efluentes industriales. En el presente trabajo se propone una configuración de reactor biológico aerobio de lecho fijo (RLF) con fotocátalisis solar con TiO₂ inmovilizado en esferas de vidrio como tratamiento terciario con el fin de aumentar la calidad del efluente.

2. Materiales y métodos

Imazalil (99.8%), tiabendazol (99.9%), acetamiprid (99.9%), acetonitrilo (grado HPLC). El resto de los reactivos fueron de grado analítico. Se utilizó agua grado Milli Q para la preparación de las disoluciones.

2.2 Preparación del Catalizador.

La síntesis del catalizador fue realizada mediante la técnica sol-gel (Sirisuk et al., 1999). Primero se acidificó 1.8 L de agua destilada con ácido nítrico (Panreac) y se mantuvo en agitación magnética constante, a continuación se le añadieron 148 mL de

Ti(OPri)⁴ (Fluka). Después la solución se mantiene en agitación continua durante ~24 h. hasta completar la peptización. Una vez que se ha llevado a cabo la peptización se prepara una disolución de 20 mgL⁻¹ de polietilenglicol y se añade al isopropóxido de titanio (sol) con continua agitación magnética. Posteriormente al sol se le ajusta el pH a 1.9 – 2.0. Finalmente, se añaden 10 g L⁻¹ de TiO₂ Evonik P-25 manteniendo la agitación y se procede a realizar el recubrimiento de las esferas de vidrio (6 mm φ) mediante la técnica dip-coating. Una vez que las esferas han sido recubiertas se llevan a secar a 110° C durante 90 min, y por último se llevan a calcinar a una temperatura de 400° C durante 5 h.

2.3 Experimentos fotocatalíticos en la planta piloto solar CPC.

El TiO₂ inmovilizado en esferas de vidrio fue usado como tratamiento terciario usando una planta piloto solar CPC. La planta piloto solar cuenta con 16 tubos de vidrio Duran[®], de los cuales se usaron solo dos tubos (28.45 mm O.D). La planta CPC está montado en una plataforma con una inclinación de 37° (latitud local). El área iluminada por tubo es de 0.125 m², el volumen total fue de 8 L y el volumen irradiado por tubo fue de 0.400 L, una vez que los tubos ha sido llenado con las esferas impregnadas con TiO₂ el flujo de la bomba fue de 2.5 L min⁻¹. En todos los casos, no se ajustó el pH y se procedió de la siguiente manera: primero se homogeneizó el efluente con una agitación turbulenta y en obscuridad. Una vez homogenizado el efluente, se procedió a descubrir el CPC para iniciar las reacciones fotocatalíticas, el tiempo total de reacción fue de 240 min.

2.4 Caracterización del agua de la industria agroalimentaria.

El agua residual industrial proviene de una industria agroalimentaria de procesamiento de cítricos y hortalizas, esta planta se ubica en la provincia de Almería al sur-este de España. El agua residual de la planta tenía un pH entre 4.57-6.77, conductividad 2.32 – 4.98 mS/cm, turbidez 2.32 – 4.98 NTU, carbono orgánico total (COT) 1186 – 2380 mgL⁻¹, demanda química de oxígeno 2382 – 4650 mg. O₂ L⁻¹, NH₄⁺ 0.5-11.6 mgL⁻¹, nitrógeno total (NT) 3.5 – 163.2 mg L⁻¹, SO₄²⁻ 593.2-3067.6 mg L⁻¹, Cl⁻ 285.3-596.7 mg L⁻¹, Mg²⁺ 95.5-160.3 mg L⁻¹, sólidos totales suspendidos 0.82-1.46 gL⁻¹.

2.5 Métodos analíticos

La concentración de los contaminantes tanto en el influente, como en el efluente del RLF, se determinó mediante cromatografía líquida usando un HPLC serie 1200 (Agilent Technologies) equipado con una columna C-18 fase reversa (Zorbax Eclipse XDB-C18, 1.8 μm, 4.6 x 5.0 mm). La fase móvil fue con gradiente a un flujo de 0.5 mL min⁻¹. El HPLC está acoplado a un espectrómetro de masas de la marca QTRAP[®] 5500. Las muestras fueron pre-concentradas antes de ser inyectadas en el equipo HPLC mediante extracción en fase sólida SPE con cartuchos Oasis HLB (divinilbenzeno/N-vinilpirrolidona copolimero) (extracción en fase sólida (SPE)). El carbono orgánico total (COT) y el nitrógeno total (NT) se midieron mediante un equipo Shimadzu TOC-V-CSN equipado con un módulo de nitrógeno (TNM-1) y un automuestreador (ASI-V). Aniones y ácidos carboxílicos de bajo peso molecular se cuantificaron mediante cromatografía iónica usando un cromatógrafo Metrohm 872, mientras que para los cationes se utilizó un cromatógrafo Metrohm 850 Professional.

2.5 Tratamiento Biológico RLF

EL reactor biológico de lecho fijo consiste en un reactor biológico compuesto por un reactor de lecho fijo cónico 20 L con un 90% de su volumen total ocupado por los soportes K1 AnoxKaldes (diámetro = 9,1 mm; área superficial = 500 m² m⁻³, y la densidad = 0,95 kg dm⁻³), un tanque de recepción cónica (200 L) y un tanque de decantación (40 L) para recibir el efluente tratado cuando se opera en modo continuo. El reactor RLF cuenta con sistema automatizado para el ajuste de pH. La

concentración del oxígeno disuelto se mantuvo por arriba de $1 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ mediante difusores de aire. Los soportes del sistema RLF fueron colonizados por fangos activos procedentes de la planta EDAR de “El Toyo”. Estos fangos se dejaron recirculando hasta que los sólidos totales estaban entre $0.0 - 0.2 \text{ g L}^{-1}$. La aclimatación de los fangos se realizó añadiendo diluciones de las aguas residuales procedentes de la industria agroalimentaria mezclada con el efluente de la EDAR del “El Toyo”. La concentración de la carga orgánica inicial de alimentación fue de 100 mgL^{-1} , esta etapa duró tres meses operando en modo discontinuo. Después, se recogieron varios lotes de las aguas residuales industriales bio-tratadas para aplicar un tratamiento terciario fotocatalítico solar. Mediante el modo de operación en discontinuo se obtuvo la capacidad máxima de tratamiento con la finalidad de operar en el sistema RLF en modo continuo. Se estableció un flujo inicial de alimentación de 1 mL min^{-1} , posteriormente el flujo se aumentaba periódicamente una vez que el volumen de salida era doble del volumen total de reactor. Por último, se recogió el efluente del RLF en modo de operación en continuo para aplicar un tratamiento terciario fotocatalítica solar para la eliminación completa de los restantes plaguicidas.

3. Resultados y discusión.

La tabla 1 muestra los resultados obtenidos en el tratamiento del influente del agua de industrial. La eliminación del carbono orgánico total en modo discontinuo fue de un 90-98% en un tiempo de 72-120 h. Un 50 % del COT al inicio del tratamiento era consumido rápidamente por los microorganismos presentes en la biomasa. Klimiuk E. y cols. atribuyen una oxidación inicial de la materia orgánica rápida debido al consumo de materia rápidamente biodegradable, y posteriormente se ralentiza por la presencia de compuestos orgánicos no biodegradables (Klimuk et al., 2006) Con respecto a la velocidad máxima de tratamiento del reactor biológico fue de $0.44 \text{ mg of COT h}^{-1} \text{ L}^{-1}$, mientras que la velocidad máxima de tratamiento del nitrógeno total fue de $0.02 \text{ mg of TN h}^{-1} \text{ L}^{-1}$. En base a esta información se estableció un flujo inicial de alimentación de 1 mL min^{-1} para operar en modo continuo.

Tabla 1. Comparación de los parámetros fisicoquímicos de los efluentes por medio del RLF.

	Efluente modo discontinuo	Efluente modo continuo
pH	7.57	7.48
Conductividad (mS/cm)	3.63	4.78
Turbidez (NTU)	10	12
COT (mg L^{-1})	28	23.20
DQO (mg L^{-1})	90	63
Nitrito (mg L^{-1})	4.70	3.90
Nitrato (mg L^{-1})	0	4.32
Amonio (mg L^{-1})	19.70	13
Total Nitrógeno (mg L^{-1})	19.50	15
Sulfato (mg L^{-1})	241.60	660
Cloruro (mg L^{-1})	856	272.48
Magnesio (mg L^{-1})	101.40	80.44
Sólidos Totales Suspendidos (gL^{-1})	< LD	< LD
LD: Limite de detección		

La figura 1 muestra el comportamiento del COT y NT con respecto al aumento del flujo de alimentación. El flujo de alimentación era cambiado una vez que se sustituía el doble del volumen total del reactor RLF. El flujo máximo de alimentación fue de 4 mL min^{-1} , ya que como se observa en la figura 1, al aumentar el flujo de alimentación a 4.4 mL min^{-1} , la cantidad de carbono eliminado era constante pero el NT comenzó a acumularse.

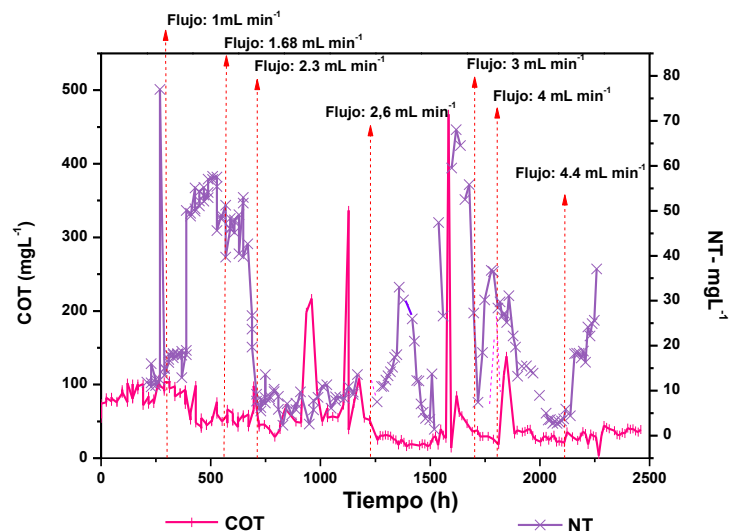


Figura 1. Tratamiento del influente del agua residual industrial en modo continuo.

La tabla 2 muestra la concentración de los plaguicidas en el tanque de alimentación al inicio y final de tratamiento por RLF en ambos modos de operación. Como se observa la concentración de los plaguicidas IMZ y TBZ disminuyó después del tratamiento biológico con RLF, excepto el ACP.

El efluente en ambos modos de operación fue tratado con TiO_2 soportado en esferas de vidrio, la tabla 2 muestra que tanto el ACT y TBZ no son degradados, sin embargo el IMZ se degrada un 12 % en un tiempo de 240 min. de irradiación cuando el efluente proviene del modo discontinuo y un 40 % en un tiempo de 240 min de irradiación cuando proviene del modo de operación continuo.

Tabla 2. Plaguicidas encontrados en el agua residual industrial, en los efluentes de RLF y tratamiento fotocatalítico.						
	Tratamiento con RLF en modo discontinuo ng L^{-1}			Tratamiento con RLF en modo continuo ng L^{-1}		
	TA	TS	T- TiO_2 - S	TA	TS	T- TiO_2 - S
ACT	24.14	60.92*	52.61	60.20*	67.79	52.61
TBZ	47.51	35.00	35.00	475.09	130.00	130.00
IMZ	371.60	200.00	160.00	434.40	348.50	200.00

TA= Tanque de Alimentación, TS= Tanque de salida, T- TiO_2 -S= Tratamiento con TiO_2 soportado en esferas de vidrio. * Probable acumulación en el RLF

4. Conclusión

El tratamiento biológico con reactor de lecho fijo resultó ser un tratamiento eficiente para la regeneración de aguas residuales industriales, sin embargo es necesario la aplicación de un tratamiento terciario para la eliminación eficiente de los contaminantes orgánicos a baja concentración. El tratamiento fotocatalítico con TiO_2 soportado en esferas de vidrio no resultó ser eficiente para la eliminación de estos contaminantes orgánicos a baja concentración.

Referencias

1. Agüera A, Sirtori C, Esteban B, Cabrera A, Carra I, Sánchez JAP, Identification of biorecalcitrant micropollutants in food industry. Removal alternatives and characterization of generated transformation products, proc. Micropol&Ecoazard, Zurich pp136 Abstract IWA-11603 (2013).
2. Sirisuk A, Hill C. G, Anderson M. A, Photocatalytic degradation of ethylene over thin films of titania supported on glass rings, Catal. Today M. A y 54 (1999) 159.
3. Klimiuk E, Kulikowska D, Organics removal from landfill leachate and activated sludge production in SBR reactors, Waste Manage. Res. 26 (2006) 1140-1147.