

Tratamiento de aguas residuales industriales mediante reactores anaerobios de alta eficacia

Monsalvo V.M.*, García-Mancha N., López J., Puyol D., Mohedano A.F., Rodríguez J.J.

Sección de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid. Francisco Tomás y Valiente, 7, 28049 – Madrid, Madrid.

(*) victor.monsalvo@uam.es

Resumen

Los reactores de manto de lodo granular expandido (EGSB) presenta un gran potencial en el tratamiento de aguas con diferente carga contaminante, gran adaptabilidad a diferentes temperaturas de operación, incluso por debajo de 10°C, así como tolerancia a algunos compuestos tóxicos. Este trabajo evalúa la viabilidad del reactor EGSB para la degradación de compuestos tóxicos como pesticidas y compuestos policlorados y aguas residuales difícilmente biodegradables. Se ha logrado eliminar completamente pentaclorofenol (PCP) durante el tratamiento de aguas de baja carga mediante un EGSB operado en condiciones psicófilicas, aplicando cargas de hasta 16 mgPCP/L·d. En el tratamiento mesófilico de efluentes que contienen una mezcla de pesticidas comerciales (MCPA, imidacloprid y dimetoato) se eliminó alrededor de un 85% de los compuestos citados. El tratamiento de aguas de alta carga procedentes del lavado de envases de herbicidas eliminó un 33% de DQO a 35°C, mientras que a 55°C la degradación de DQO y la producción de metano aumentó un 35 y 11%, respectivamente. Las aguas procedentes del reciclado de aceites industriales usados (UIO) se trataron a temperatura ambiente obteniéndose una eliminación del 70% de la DQO aplicando una carga de hasta 5,5 kgDQO/m³·d. El aumento de temperatura a 35°C permitió mantener dicha eficacia tratando 10 kgDQO/m³·d.

Abstract

Expanded granular sludge bed (EGSB) reactor has been widely applied for the treatment of wastewaters with different strength. This system is characterized by a high adaptability to different operation temperatures, even down to 10°C, as well as its high tolerance to some toxic compounds. This work evaluates the feasibility of EGSB reactor to treat toxic compounds like pesticides and polychlorinated compounds, as well as hardly biodegradable wastewaters. Pentachlorophenol (PCP) present in low strength wastewater was completely removed in a EGSB reactor operated under psychrophilic conditions, treating loads up to 16 mgPCP/L·d. The mesophilic treatment of an effluent containing a mixture of pesticides (MCPA, imidacloprid and dimethoate) led to a 85% removal efficiency of the targets. The treatment of high strength wastewater resulted from the herbicides containing deposits washing, led to a COD removal efficiency of 33 operating at 35°C. COD removal efficiency and methane yield increased by a 35 and 11%, respectively, working at 55°C. The effluent from the UIO recycling were effectively treated at room temperature, achieving a COD removal of 70% and a methane production of 0.55 gCH₄-COD/gCOD when treating an organic loading rate (OLR) of 5.5 kgCOD/m³·d. The efficiency of the system remained constant when treating an OLR of 10 kgCOD/m³·d at 35°C.

1. Introducción

El avance experimentado por la tecnología anaerobia hace que se perfila como una alternativa para el tratamiento de aguas residuales económica y medioambientalmente atractiva debido a la baja producción de lodos, capacidad para tratar cargas orgánicas elevadas, producción energética y tolerancia a ciertos compuestos tóxicos. En concreto los reactores anaerobios granulares de lecho expandido (en inglés EGSB, expanded granular sludge bed) ofrecen un gran potencial por su capacidad para tratar aguas con elevada carga orgánica y caudales elevados, aguas de baja carga, incluso

aguas ácidas de baja carga en condiciones psicrófilas (4-10°C), así como aguas residuales que contienen compuestos tóxicos y/o inhibitorios (Lettinga, 2010). La directiva 2013/39/UE recoge una lista de compuestos prioritarios que se caracterizan por ser tóxicos y/o persistentes, entre los que se encuentran los herbicidas. Las principales causas por las que estos llegan a las aguas es por su empleo como práctica rutinaria en la agricultura, lavado de contenedores y equipos de dosificación y aguas procedentes del lavado de frutas y hortalizas. Entre los herbicidas recogidos en la Directiva se encuentra el pentaclorofenol (PCP), el cual puede ser parcialmente degradado en condiciones anaerobias mediante dechloración reductiva, dando lugar a compuestos menos clorados (Wu et al., 1993). Uno de los herbicidas más empleados en la última década es el ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (MCPA). El imidacloprid, es el insecticida neonicotinoide más vendido y se considera como posible sustituto del dimetoato, insecticida organofosfatado. Existe escasa información acerca del tratamiento anaerobio de estos compuestos, aunque se han empleado tecnologías anaerobias para la degradación de herbicidas como el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (Celis et al. 2008).

Las aguas residuales procedentes del reciclado de aceites industriales usados (UIO) contienen naftaleno, derivados bencénicos y tolueno, compuestos incluidos en la lista de sustancias prioritarias. Estas aguas se caracterizan por contener una elevada carga orgánica, lo que las hace susceptibles de ser tratadas bajo condiciones anaerobias. Dichas aguas han sido eficazmente tratadas mediante un sistema combinado de oxidación avanzada y un biorreactor secuencial discontinuo (Monsalvo et al., 2013). Sin embargo, el tratamiento anaerobio de las mismas no ha sido suficientemente estudiado.

En el presente trabajo se estudió la degradación mediante reactores EGSB de herbicidas: pentaclorofenol (PCP) y ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (MCPA), insecticidas (imidacloprid y dimetoato) así como el tratamiento de efluentes industriales procedentes del lavado de envases de herbicidas y del reciclado de aceites industriales usados.

2. Materiales y métodos

2.1. Compuestos y composición de las aguas residuales

Los compuestos objeto de estudio de los diferentes ensayos son: PCP, Couraze (20% w/v imidacloprid), un herbicida selectivo (60% w/v MCPA) y Danadim (40% w/v dimetoato). Se trató un influente sintético complejo (Monsalvo et al., 2014) al que se añadió PCP (5-50 mg/L). En el estudio sobre la degradación de pesticidas, estos se incorporaron en distintas fracciones del carbono orgánico total (COT) del 20 (días 0-95), 30 (días 95-300) y 40% (días 300-420). El agua residual procedente del lavado de envases que contienen herbicidas se caracteriza por una alta DQO (38 g/L). Estas aguas contienen metamitrona, t-butilazina, procloraz, ioxinil octanoato, clorpirifos y MCPP. El agua residual procedente del reciclado de aceites industriales usados también contiene una alta DQO (107±47 gDQO/L) y como componente mayoritario se detectó el etilen-glicol con una concentración en torno a 27,6 ± 0,9 g/L.

2.2. Ensayos de biodegradabilidad e inhibición

Para los ensayos de biodegradabilidad e inhibición anaerobia se siguió la metodología empleada en trabajos anteriores (Monsalvo et al. (2014). Para estudiar la biodegradabilidad y la toxicidad aerobia del agua residual que contiene herbicidas y de los efluentes resultantes del tratamiento anaerobio de los mismos a diferentes temperaturas se siguió el procedimiento propuesto por Polo et al. (2011).

2.3. Reactor EGSB

Se empleó un reactor anaerobio tipo EGSB inoculado con 100 gSV/L de lodo granular (Monsalvo et al., 2014). Durante el tratamiento del PCP se emplearon las siguientes condiciones de operación: TRH = 1 d, T = 17-28 °C, velocidad ascensional (v_a) = 1-4 m/h, PCP = 0-50 mg/L y OLR = 1,75 gDQO/L·d. Para el ensayo con mezclas de pesticidas las condiciones de operación fueron las siguientes: TRH = 1 d, T = 35 °C, v_a = 2,5 m/h, MCPA = 57,7-100 mg/L, imidacloprid = 19,4-38,7 mg/L, dimetoato = 24,8-49,7 mg/L y OLR = 1,75 gDQO/L·d. El reactor EGSB empleado para el tratamiento del agua residual procedente del lavado de envases de herbicidas operó con un TRH = 1 d, T = 35 y 55 °C, v_a = 2,5 m/h, y OLR = 4-2 gDQO/L·d. Las aguas residuales resultantes del reciclado de UIO se trataron con un TRH = 1,6-6 d, T = 19±2 y 35 °C, v_a = 2,5 m/h, y OLR = 0,5-10,5 gDQO/L·d.

2.4. Métodos analíticos

La determinación de la DQO, SST y SSV se llevaron a cabo siguiendo el APHA Standard Methods (APHA, 2005). El COT se cuantificó con un analizador de COT Shimadzu TOC-VCPH/CPN. PCP, MCPA, imidacloprid y dimetoato fueron cuantificados mediante HPLC con detector UV, para la cuantificación de ciclohexanona se utilizó un CG/FID. El ácido acético, etilenglicol, propilenglicol y etanol se determinaron mediante HPLC/IR. La caracterización de la composición de las aguas residuales procedentes del lavado de envases de pesticidas y del reciclado de UIO se llevó a cabo mediante un HPLC/DAD y CG/MS, respectivamente.

3. Resultados y discusión

Durante el tratamiento de PCP en condiciones psicro-medofílicas se observó un aumento de la concentración de PCP en el efluente debido al efecto tóxico sobre las arqueas metanogénicas, especialmente sobre las acetoclásticas. No obstante, se consiguió tratar una carga de PNP de hasta 16 mg/L·d. Los ensayos de biodegradabilidad del resto de pesticidas muestran que el MCPA no es biodegradable, mientras que el resto de compuestos son parcialmente biodegradables. No se observó ningún efecto tóxico del MCPA y la ciclohexanona sobre la metanogénesis (acetoclástica e hidrogenotrófica), mientras que el imidacloprid y el dimetoato sólo afectan a la actividad acetoclástica, mostrando valores de IC_{50} de 474 y 367 mg/L, respectivamente. Durante el tratamiento en el reactor se alcanzaron eliminaciones de los compuestos del 85%, una eficacia de eliminación de DQO del 65% y una baja producción de CH_4 de 0.25 g CH_4 -DQO/gDQO.

En el tratamiento de efluentes procedentes del lavado de envases de herbicidas se alcanzaron eficacias de eliminación de DQO del 33 y 44% durante el tratamiento a 35°C y 55°C, respectivamente. Sin embargo, la actividad metanogénica acetoclástica de la biomasa se vio severamente afectada. El aumento de la temperatura permitió mejorar la producción de metano un 35%. Los estudios respirométricos de los efluentes resultantes del proceso anaerobio mesofílico mostraron una biodegradabilidad aerobia del 60%. La operación del EGSB en condiciones termofílicas no mejoró su biodegradabilidad pero la toxicidad fue tres veces menor.

El agua procedente del reciclado de UIO es parcialmente biodegradable a 35°C, incluso se observó un aumento de la actividad metanogénica para bajas cargas, lo que permitió aplicar una OLR de hasta 5,5 gDQO/Ld a 19°C. El aumento de OLR hasta 10,5 gDQO/Ld redujo la eliminación de DQO, siendo necesario un aumento de la T a 32°C, alcanzando una eficacia de eliminación de DQO del 70% y un rendimiento metanogénico del 30%.

4. Conclusiones

En el presente trabajo se ha comprobado la gran versatilidad del tratamiento anaerobio y del reactor EGSB, para el tratamiento de compuestos y aguas residuales de diferente naturaleza empleando diferentes condiciones de operación. Por lo que puede concluirse que:

- El sistema EGSB es apto para el tratamiento de aguas residuales con diferente carga orgánica, incluso para aquellas con una DQO inferior a 2000 mg/L.
- La eliminación de compuestos considerados difícilmente biodegradables, como los pesticidas, puede llevarse a cabo eficazmente en reactores EGSB.
- El tratamiento anaerobio de aguas que contengan compuestos tóxicos y/o difícilmente biodegradables puede llevarse a cabo a bajas temperaturas. No obstante, el aumento de la misma mejora la eficacia del sistema.
- Las arqueas metanogénicas hidrogenotróficas son más resistentes a la presencia de compuestos tóxicos, observando una mayor inhibición sobre la metanogénesis acetoclástica.

5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer la financiación recibida a través de proyectos financiados por la Comunidad de Madrid (S-2009/AMB-1588). N. Garcia-Mancha desea agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad su beca de investigación.

6. Bibliografía

Lettinga G. (2010). The route of anaerobic waste (water) treatment toward global acceptance. In: Fang Herbert HP, editor. Environmental anaerobic technology: applications and new developments(pp. 1-15). London: Imperial College Press.

Wu, W.M., Bhatnagar, L., Zeikus, J.G., 1993. Performance of anaerobic granules for degradation of pentachlorophenol. *Appl. Environ. Microbiol.* 59, 389–397.

Celis, E., Elefsiniotis, P. & Singhal, N. 2008. Biodegradation of agricultural herbicides in sequencing batch reactors under aerobic or anaerobic conditions. *Water Research* 42 (12), 3218–3224.

Monsalvo, V.M., Bautista, P., Mohedano, A.F., Rodríguez, J.J. 2013. Procedimiento para tratar aguas residuales que comprende oxidación Fenton y oxidación biológica. PCT/ES2013/070807.

Monsalvo, V.M., Garcia-Mancha, N., Puyol, D., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J. (2014). Anaerobic biodegradability of mixtures of pesticides in an expanded granular sludge bed reactor.

Polo A.M., Tobajas M., Sanchis S., Mohedano A.F., Rodriguez J.J. 2011 Comparison of experimental methods for determination of toxicity and biodegradability of xenobiotic compounds. *Biodegradation* 22(4), 751-761

American Public Health Association. 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. APHA-AWWA-WEF, Washington, D.C.