

Tratamiento electrolítico y por ozonización de efluentes cítricos

Liza M. Olivera, Malco A. Mackay, Sergio L. Jorrat, Ricardo R. Ferrari y Alejandro R. Álvarez

Dpto. de Ing. de Procesos y Gestión Industrial, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán, Tucumán, Argentina.

Resumen

La producción citrícola genera efluentes líquidos con una elevada carga orgánica, que producen un gran impacto ambiental en la Cuenca Salí-Dulce. Los objetivos de este trabajo fueron analizar si el tratamiento electrolítico reduce la carga orgánica del efluente y examinar la influencia de la naturaleza de los electrodos en la eficiencia del tratamiento electrolítico. Se realizaron ensayos con tres electrodos diferentes para llevar a cabo la oxidación: platino, acero inoxidable y aluminio. Se utilizó el micrométodo publicado en el "Standard Methods for the examination of Water and Wastwaters" en el cual se midió la variación de DQO en función del tiempo para evaluar la eficiencia del tratamiento. Se buscó determinar las condiciones de operación para probar la eficiencia del método por ozonización en la reducción de la carga orgánica, utilizando columnas con distintos rellenos y caudales de ozono. Se pudo observar que el método electrolítico reduce la carga orgánica con los tres electrodos utilizados. En el tratamiento por ozonización, con la columna rellena de granza el resultado no fue positivo y en la columna de mayor tamaño, rellena de esferas de vidrio, se observó que la diferencia entre caudales de producción y pérdida disminuye con el tiempo lo que significaría que el caudal de ozono absorbido es elevado.

Palabras clave: efluente cítrico, electrólisis, ozonólisis.

Electrolytic and Ozonization Treatment of Citrus Wastewater

Abstract

The citrus production generates liquid effluents with high organic load that produce a significant environmental impact in the Salí-Dulce basin. The objectives of this study were to analyze whether the electrolytic treatment reduces the organic load of the effluent and to examine the influence of the nature of the electrodes in the electrolytic treatment efficiency. Tests with three different electrodes were performed for carrying out the oxidation: platinum, stainless steel and aluminum. The micromethod published in "Standard Methods for the Examination of Water and Wastwaters" was used. Thus, the variation of chemical oxygen demand as a function of time to evaluate treatment efficiency was measured. It was sought to determine the operating conditions to test the efficiency of the method by ozonization in reducing the organic load, using columns with different fillers and flows of ozone. It could be observed that the electrolytic method reduces the organic load with the three electrodes used. In the treatment by ozonization with the column filled with pellets the result was not positive and the larger column, filled with glass beads, it was observed that the difference between flow rates of production and loss decreases with time which would mean that the absorbed ozone flow is high.

Keywords: citric effluent, electrolysis, ozonolysis.

Introducción

La República Argentina se ubica como el 8° productor mundial de cítricos, **Marco** (2000). La participación de nuestra producción cítrica con respecto al total mundial es importante en el caso del cultivo de limón.

Dentro de la fruticultura nacional, los cítricos ocupan el primer lugar en volumen de producción. Su cultivo se realiza básicamente en dos grandes regiones: el Litoral y el Noroeste Argentino (NOA).

La citricultura genera alrededor de 150.000 puestos de trabajo y su importancia socioeconómica es muy relevante en varias provincias de dichas regiones. El NOA tiene una producción que representa aproximadamente el 59% de la producción cítrica nacional y el 93% de la producción nacional de limones, siendo Tucumán el líder de la región.

Los efluentes líquidos provenientes de la industrialización a gran escala de productos derivados del limón constituyen actualmente el principal efluente de esta industria. Gran parte de éstos se han venido volcando a ríos u otros cursos de aguas superficiales, y contribuyen de manera sustancial a la contaminación de la cuenca del río Salí-Dulce, cuenca compartida por las provincias de Tucumán y Santiago del Estero, especialmente del embalse "El Frontal". Por otra parte, su tratamiento incompleto en plantas anaeróbicas ha provocado la producción de olores molestos con gran perjuicio a las comunidades vecinas de las plantas, tanto por sus emanaciones como por la proliferación de insectos. Generalmente estos efluentes contienen una elevada carga orgánica con valores de DQO (Demanda Química de Oxígeno) entre 10.000 y 15.000 mg/L de O₂. En la actualidad la mayoría de las plantas industriales cítricas realizan tratamientos con lagunas de estabilización para mejorar la remoción de la carga orgánica, siendo esto poco eficiente.

El tratamiento aplicado se basa en el proceso de electrólisis, el cual provoca un cambio químico en un líquido por intervención de la energía eléctrica. La energía eléctrica se introduce mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre dos elementos conductores llamados electrodos, insertos en el líquido, este debe ser conductor y contener sustancias capaces de oxidarse y/o reducirse. La diferencia de potencial genera un paso neto de corriente eléctrica (electrones) entre los electrodos, con la consiguiente oxidación de algunas especies en la superficie de uno

de los electrodos (ánodo) y la reducción de otras en el otro (cátodo). Los dos electrodos están conectados a una fuente de alimentación de corriente continua, que provoca un transporte de electrones desde uno hasta el otro.

Los métodos electrolíticos han demostrado ser eficientes en el tratamiento de efluentes difíciles de biodegradar debido a su alta carga orgánica.

El primer objetivo de esta investigación es determinar si el tratamiento electrolítico reduce efectivamente la carga orgánica del efluente propuesto. Se procedió en primera instancia con electrodos de platino debido a que es un metal noble, y que existen referencias previas de su eficiencia en tratamientos con vinaza (efluente del procesamiento de la caña de azúcar).

En caso de un resultado exitoso, el segundo objetivo fue continuar el tratamiento probando electrodos de diferentes materiales en lo posible económicos, para así asegurar la viabilidad del método en un posible escalamiento. Estos deben ser resistentes al tratamiento y experimentar una reducción considerable de la carga orgánica.

El ozono es un potente oxidante que demostró ser muy útil en el tratamiento de efluentes industriales difíciles de biodegradar, es por esto que como objetivo final se buscó determinar las condiciones de operación para probar la eficiencia del método por ozonización en la reducción de la carga orgánica del efluente de cítrica, utilizando columnas de relleno con diferentes caudales de ozono y distintos rellenos.

Materiales y métodos

Se analizaron efluentes provenientes de una cítrica tucumana, del periodo de zafra cítrica de abril - mayo de 2010.

Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Se empleó el micro método publicado en el "Standard Methods for the examination of Water and Wastwaters", **APHA** (1991). El reflujó se lleva a cabo en un sistema cerrado formado por un tubo de ensayo (20 ml) con tapa a rosca donde se introducen:

+2 ml de una solución diluida al 9% de la muestra.
+3 ml de una solución de dicromato de potasio 0,25 N.

+5 ml de ácido sulfúrico concentrado con catalizador de sulfato de plata (5,5 g/Kg).

Los tubos se sumergen en un baño termostatzado a 150 °C, durante 2 Hs.

Después de la incubación se determina espectrofotométricamente la concentración de sal crómica formada a una longitud de onda de 600 nm.

La curva de calibración se realizó con patrones de ftalato ácido de potasio con valores de DQO de 500, 1000, 1500 y 2000 mg/L de O₂ (figura 1).

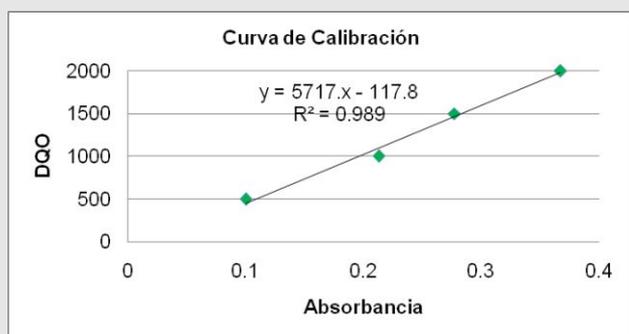


Fig. 1 Curva de calibración.

Determinación de color

Para evaluar la decoloración del efluente durante el tratamiento se midió la absorbancia a 420 nm, seleccionando esta longitud debido al color amarillento de la muestra, de la dilución de la muestra antes y después del tratamiento.

Tratamiento de la muestra

Usando tratamiento electrolítico, se realizaron ensayos con tres electrodos diferentes para llevar a cabo la oxidación electrolítica del efluente: platino, acero inoxidable y aluminio, y se midió la variación de DQO en función del tiempo para evaluar la eficiencia del tratamiento. También se midió el color en función del tiempo. Cada ensayo electrolítico se realizó por triplicado. Antes y después de cada electrólisis se pesaron los electrodos para evaluar si los mismos eran atacados por el efluente durante el tratamiento.

Para el tratamiento con ozono se trabajó primero con una columna de 25 cm de longitud y 2,5 cm de diámetro rellena de granza; y luego con una columna

de 130 cm de longitud y 10 cm de diámetro, rellena de esferas de vidrio, en ambas los flujos de efluente y de ozono circulan en contracorriente. Se midieron y se compararon los caudales de producción y pérdida de ozono.

Resultados

Tratamiento electrolítico

Electrodo de Platino

Se llevó a cabo la electrólisis de un volumen inicial de 120 ml de muestra en las siguientes condiciones:

+Corriente: 0,1 A y Tensión: 8,3 V

Se emplearon dos electrodos de platino siendo el ánodo una malla cilíndrica, para conseguir una mayor superficie de contacto entre el electrodo y la muestra, ya que en este electrodo se produce el desprendimiento de oxígeno. Se tomaron muestras de 2 ml en los tiempos: 0 Hs, 3 Hs, 6 Hs, 12 Hs, y 24 Hs, para su posterior análisis y dilución.

En la figura 2 se muestra la reducción de la DQO en función del tiempo de electrólisis, en las condiciones mencionadas.



Fig. 2 DQO vs tiempo para el tratamiento electrolítico con el electrodo de platino.

En la figura 3 se muestra la decoloración del efluente en función del tiempo del tratamiento electrolítico.



Fig. 3 Absorbancia a 420 nanómetros en función del tiempo de tratamiento electrolytico.

Electrodo de Acero Inoxidable

Volumen inicial de 260 ml:

+ Corriente inicial: 0,1 A y Tensión: 8,1 V

El electrodo de acero inoxidable consistía en dos cilindros concéntricos, uno de los cilindros funciona como ánodo y el otro como cátodo. Se tomaron muestras de 3 ml en los tiempos 0 Hs, 3 Hs y 6 Hs, y muestras de 4 ml en los tiempos 9 Hs, 12 Hs y 24 Hs. Estas se diluyeron y analizaron.

En la figura 4 se observa la variación de la DQO en función del tiempo de tratamiento.

Se observó una reducción de la DQO del 70% con este electrodo, el problema que se presentó fue la aparición de un precipitado a medida que se avanzaba en el tratamiento electrolytico, que podría tratarse de una sal insoluble de hierro, ya que al analizar dicho precipitado se encontró un alto contenido de hierro.



Fig. 4 DQO vs tiempo para el tratamiento electrolytico con el electrodo de acero inoxidable.

Electrodo de Aluminio

Volumen inicial de 130 ml:

+ Corriente inicial: 0,6 A y Tensión: 8,6 V

El electrodo de aluminio consistía en dos cilindros concéntricos. Se tomaron muestras de 3 ml en los tiempos 0 Hs, 3 Hs, 6 Hs, 9 Hs, 12 Hs y 24 Hs. Estas se diluyeron y analizaron.

La figura 5 muestra la evolución de la DQO en función del tiempo.



Fig. 5 DQO vs tiempo para el tratamiento electrolytico con el electrodo de aluminio.

El método electrolytico reduce la carga orgánica y el color del efluente en todos los ensayos realizados. Se decidió probar el tratamiento con los electrodos de acero y aluminio debido a que estos son mucho más económicos que el electrodo de platino. La ventaja de este último radica en que no es atacado por el efluente y como no se produce espuma el tratamiento resulta más sencillo.

Para el caso de los electrodos de acero inoxidable y de aluminio durante el tratamiento la muestra produjo demasiada espuma haciendo que una determinación de color no fuera útil debido a que a simple vista se observaba que el color no había cambiado. Para ambos electrodos la reducción de la DQO es elevada.

Con el electrodo de acero inoxidable se produjo una reducción de DQO del 70%, pero con la aparición de precipitado de Fe debido posiblemente a la reacción de algún compuesto del efluente con el electrodo ayudado por la corriente del tratamiento, además se produjo el ataque del electrodo por parte del efluente

debido al bajo pH de este, aproximadamente 3. Este ataque corrosivo fue muy evidente debido a las condiciones de desgaste que presentaba el electrodo en la superficie después del tratamiento.

Con el electrodo de aluminio se produjo la mayor reducción de la DQO (89%). Este electrodo no presentó pérdida de peso apreciable después de haber sido usado en varias ocasiones, lo que mostraría que no es atacado por el efluente.

Tratamiento por ozonización

En el tratamiento por ozonización, con la columna rellena de granza el resultado no fue positivo dado que la diferencia entre los caudales de ozono producido y perdido fue prácticamente nula lo que indicaría una baja absorción de ozono. La tabla 1 muestra los resultados obtenidos.

+ Volumen inicial 200 ml, tiempo de tratamiento de 5 Hs.

Tabla 1: Diferencia entre caudales producido y perdido para columna de 25 cm

Tiempo (Hs)	Producción mgO3/min	Pérdidas mgO3/min	Producción-Pérdidas
0	5,58	4,26	1,32
2	5,55	5,49	0,06
5	6,3	5,4	0,9

Con la columna de mayor tamaño, rellena de esferas de vidrio y con un caudal de ozono igual a 2,25 L/min la diferencia entre caudales de producción y pérdida disminuye con el tiempo lo que podría indicar que el ozono es absorbido. La tabla 2 muestra dichos resultados.

+ Volumen inicial 450 ml, tiempo de tratamiento 6 Hs.

Tabla 2: Diferencia entre caudales producido y perdido

Tiempo (Hs)	Producción mgO3/min	Pérdidas mgO3/min	Producción-Pérdidas
0	5,4	1,05	4,35
2	5,28	2,55	2,73
4	5,16	4,05	1,11
6	5,4	5,34	0,06

Cuando se trabajó con un caudal de 1 L/min, también en la columna rellena de esferas de vidrio, las diferencias son en promedio mayores y constantes en el tiempo. Esto daría indicios de que el caudal de ozono producido no es lo suficientemente elevado para su absorción por el efluente. La tabla 3 muestra los resultados.

+ Volumen inicial 400ml, tiempo de tratamiento 8 Hs.

Tabla 3: Diferencia entre caudales producido y perdido

Tiempo (Hs)	Producción mgO3/min	Pérdidas mgO3/min	Producción-Pérdidas
0	6,15	0,45	5,7
1	6,3	0,75	5,55
2	6,45	1,5	4,95
3	7,5	2,46	5,04
4	6,75	2,4	4,35
5	6,3	2,82	3,48
6	7,2	2,79	4,41
8	6,3	2,34	3,96

Conclusiones

Ambos métodos resultaron efectivos para reducir la carga orgánica de la vinaza, y se observó una importante decoloración del efluente.

En el futuro se continuará evaluando ambos métodos en pos de mejorar las condiciones de trabajo, se probará una combinación de ambos y se diagnosticará su factibilidad técnica a escala piloto.

Bibliografía

Barbieri, N. P. y Ferrari, R. R. (2010) Tratamiento Electrolítico de Vinaza: Caracterización y Escalamiento del Reactor. En: *Cuartas Jornadas de Jóvenes Investigadores UNT – CONICET*, Tucumán, Argentina.

Régis, G., Ederio, D. y Bidoia, B. (2005) *Electrolytic treatment applied to the industrial effluent containing persistent wastes monitored by Bartha respirometric assays*, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48:2, pp. 55-60.

Subsecretaría de Promoción del Desarrollo Sustentable, Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable (2007) *Cuenca Salí Dulce, Dirección Nacional de Gestión del Desarrollo Sustentable*. Disponible en: <http://medioambiente.gov.ar/archivos/web/UPLCS/File/Cuenca%20Sal%20Dulce%20-%20Informe%20a%20Dic%202007.pdf> (6/11/10).

Vijayaraghavan, K., Ahmad, D. and Lesa, R. (2003) Electrolytic Treatment of Beer Brewery Wastewater, *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*, 88:5, pp. 437-441.

Referencia Bibliográfica

American Public Health Association 17th Edition (1991) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, USA*.

Marco, G. M. (2000) *Programa Nacional de Investigaciones Frutales, Concordia* (Entre Ríos): INTA, Estación Experimental Agropecuaria Concordia. Disponible en: <http://www.inta.gov.ar/concordia/investiga/programa/investiga/citricos.htm#Principio-Citricos> (6/11/10).

Agradecimientos

Este trabajo de investigación se encuentra dentro del proyecto "Evaluación de Impacto Ambiental: Aportes para la formulación de políticas públicas de desarrollo en Tucumán (Argentina)" y es posible gracias a la financiación del CIUNT a través de su Programa de Becas Estudiantiles de Investigación.

Este trabajo comenzó a realizarse en Marzo del 2010 y continúa llevándose a cabo en la actualidad, en el Laboratorio de la Cátedra de Química Analítica II perteneciente al Departamento de Ingeniería de Procesos y Gestión Industrial de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la Universidad Nacional de Tucumán.

Sergio Luis Jorrat

Ingeniero Químico, egresado de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la UNT. Profesor Adjunto de Química Analítica I y II. Realiza trabajos de investigación en el área de tratamiento de efluentes industriales y de procesamiento de alimentos, e in-tegra el Proyecto del CIUNT "Revalorización de las producciones primarias – incorporación de valor agregado".

Alejandro Raúl Álvarez

Ingeniero Químico, egresado de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la UNT. Profesor Adjunto de Química Analítica I y II. Realiza trabajos de investigación en el área de tratamiento de efluentes industriales y de caracterización de alimentos, e integra el Proyecto del CIUNT 26/E416. "Industrialización y caracterización de productos obtenidos de cultivos de la región".

Ricardo René Ferrari

Doctor en Ingeniería Química. Ingeniero Químico, egresado de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la UNT. Ingeniero Laboral. Profesor Adjunto a Cargo de las Cátedras "Ingeniería Ambiental e Higiene y Seguridad del Trabajo" y "Evaluación de Impacto y Gestión Ambiental". Director del Proyecto CIUNT "Evaluación de Impacto Ambiental: Aportes para la formulación de políticas públicas de desarrollo en Tucumán (Argentina)".

Malco Alejandro Mackay

Estudiante de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la UNT. Realiza trabajos de investigación en el área de tratamiento de efluentes industriales. Becario del CIUNT con el trabajo "Tratamiento por ozonización de efluentes cítricos".

Liza María Soledad Olivera

Estudiante de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la UNT. Realiza trabajos de investigación en el área de tratamiento de efluentes industriales. Becaria del CIUNT con el trabajo "Tratamiento electrolítico de efluentes cítricos".



cet

REVISTA DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERIA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y TECNOLOGÍA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMÁN
facet
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y TECNOLOGÍA

Publicación registrada en
latindex