

04-019

Life Cycle Assessment for the selection of electrodes in the electrocoagulation of waste water of the paper industry

Víctor López Grimau; Beatriz Amante García; Lluç Canals Casals

Universitat Politècnica de Catalunya;

The electrocoagulation is an electrochemical technique of waste water treatment based on the generation of coagulant in situ. Sacrificial anodes of Iron or Aluminium are used to produce Fe^{3+} or Al^{3+} , which act as coagulants of the organic matter present in the waste water.

Electrocoagulation shows some advantages in front of conventional coagulation by addition of salts, such as the easier control of the dosage, no need to store chemicals and less production of sludge. However, the anode must be replaced as it is consumed.

Electrocoagulation has exhibited high effectiveness in the treatment of waste water from the paper industry. Results of COD removal higher than 80% are obtained whereas phenols and colour are eliminated in more than 90%. The electrocoagulation technique uses Iron or Aluminium electrodes. Thus, in this work the methodology of Life Cycle Assessment is applied to select the most suitable electrode material to treat effluents from the paper industry. In this sense, some factors are taken into account such as the environmental impact of the electrode production, the consumption of materials or the electrical consumption of the treatment.

Keywords: Electrocoagulation; anode of iron; anode of aluminium; waste water; paper industry

Análisis de ciclo de vida para la selección de electrodos en la electrocoagulación de aguas residuales de la industria papelera

La electrocoagulación es una técnica electroquímica de tratamiento de aguas residuales basada en la generación in situ del coagulante. Se utilizan ánodos sacrificables de Hierro o de Aluminio dando lugar a cationes Fe^{3+} o Al^{3+} que actúan como coagulantes de los compuestos orgánicos presentes en el agua residual.

La electrocoagulación presenta importantes ventajas en frente de la coagulación convencional con adición de sales, tales como su mejor control de la dosificación, no requiere del almacenamiento de reactivos y genera menor cantidad de fangos. Por contra, el ánodo debe ser sustituido una vez consumido.

La electrocoagulación se ha mostrado efectiva en el tratamiento de aguas residuales de la industria papelera, obteniéndose reducciones de DQO superiores al 80%, eliminación de fenoles y color superiores al 90%. La electrocoagulación se puede llevar a cabo con electrodos de Hierro o de Aluminio, así en este trabajo se aplica la metodología del Análisis de Ciclo de Vida para seleccionar el material electródico más adecuado para tratar efluentes de la industria papelera. Así se tendrán en cuenta factores como el impacto ambiental en la producción de los electrodos, el consumo de materiales o el consumo eléctrico del tratamiento.

Palabras clave: Electrocoagulación; ánodo de hierro; ánodo de aluminio; agua residual; industria papelera

Correspondencia: Víctor López Grimau (victor.lopez-grimau@upc.edu)



Este obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional. <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

1. Introducción

En la producción de papel y pasta de papel es indispensable el uso de agua. En la Unión Europea, las industrias del sector han pasado de consumir 49 litros de agua por kilo de papel producido en los años 70 a los 9 litros de agua por kilo consumidos actualmente (Jung et. al., 2014). Sin embargo, el sector papelero continúa siendo uno de los principales consumidores industriales de agua.

Las aguas residuales de la industria papelera se caracterizan por presentar un elevado contenido de materia orgánica, que se traduce en elevados valores de demanda química de oxígeno (DQO) y demanda bioquímica de oxígeno (DBO) (Pokhrel & Viraraghavan, 2004). Por otro lado, presentan concentraciones importantes de fenoles generados en los procesos de blanqueo de la pasta para fabricar papel. Los fenoles contribuyen significativamente a la toxicidad del agua residual de la industria papelera (Kulkarni & Kaware, 2013). De manera que deben ser eliminados hasta valores por debajo de los límites de vertido legales antes de su descarga al medio acuático. En España el Reglamento de Dominio Público Hidráulico limita la descarga de aguas residuales a cauce público a 160 mg/l de DQO y 0,5 mg/l de Fenol (Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo, 1986).

Para poder cumplir con esos límites, ya tradicionalmente las aguas residuales de la industria papelera se han tratado por diferentes métodos físico-químicos, tales como la flotación (Wenta & Hartmen, 2002), la adsorción (Shawwa et. al., 2000), la oxidación química (Perez et.al., 2002), la filtración por membranas (Merrill et. al., 2001) o la coagulación-precipitación (Tong et. al., 1999). De entre ellos, la coagulación-floculación se ha ido imponiendo gracias a su menor coste y al hecho de que aparte de ser efectiva en la reducción de la carga orgánica del efluente también permite eliminar el color de los efluentes (Rohella et.al., 2001).

En los últimos años la electrocoagulación (EC) ha ido ganando terreno respecto a la coagulación convencional con adición de sales, ya que presenta importantes ventajas, tales como un mejor control de la dosificación, no requiere del almacenamiento de reactivos y genera menor cantidad de fangos. La EC es una técnica electroquímica de tratamiento de aguas residuales basada en la generación in situ del coagulante. Se utilizan ánodos sacrificables de Hierro o de Aluminio dando lugar a cationes Fe^{3+} o Al^{3+} que hacen precipitar los compuestos orgánicos presentes en el agua residual (Katal & Pahlavanzadeh, 2011). Por contra, el ánodo debe ser sustituido una vez consumido (Moussa et.al., 2017) y además tiene un consumo eléctrico adicional.

En el presente trabajo exploraremos ambas posibilidades de ánodo y veremos la influencia sobre el medioambiente, factor clave en nuestros días.

2. Objetivos

El primer objetivo de este estudio es evaluar a escala de laboratorio la eficiencia de un tratamiento de electrocoagulación en la depuración de aguas residuales procedentes de la industria papelera. Para ello utilizaremos electrodos de Hierro y Aluminio y determinaremos el porcentaje de eliminación de DQO y de fenoles, como parámetros más característicos de éstas aguas.

Seguidamente, con el objetivo de seleccionar el material electrodico más adecuado para tratar efluentes de la industria papelera entre las dos opciones mencionadas y teniendo en cuenta también su eficiencia, este trabajo aplica la metodología del Análisis de Ciclo de Vida (ACV) para medir el impacto ambiental del uso de una u otra alternativa. Esto nos permitirá concluir con la opción más adecuada.

3. Metodología

Este estudio presenta, en primera instancia, el tipo de agua a tratar para, posteriormente, valorar la eficiencia de los distintos sistemas utilizados para su tratamiento y acaba con el ACV.

3.1 Caracterización del agua residual de la industria papelera

El tratamiento de electrocoagulación se lleva a cabo sobre aguas residuales procedentes de una industria dedicada a la producción de cartón reciclado. La Tabla 1 presenta los valores de los principales parámetros contaminantes que caracterizan el agua residual de este estudio.

Tabla 1. Características del agua residual de la industria papelera

Parámetro	Valor
pH	6.4
Conductividad (mS/cm)	12.7
DQO (mg/l)	1,700
Fenol (mg/l)	34
TOC (mg/l)	910

3.2 Condiciones del tratamiento de electrocoagulación del agua residual

Cómo muestra la Tabla 2 de forma resumida, el dispositivo experimental trata un pequeño volumen de agua (1.5l) en un reactor durante media hora bajo una leve agitación. Para fomentar la electrocoagulación, el reactor electroquímico donde se llevan a cabo los ensayos de electrocoagulación dispone de electrodos sacrificables de hierro o de aluminio, estos electrodos los referenciamos como Fe-Fe y como Al-Al, respectivamente.

Tabla 2. Condiciones del tratamiento electroquímico

Condiciones tratamiento EC	Valor
Volumen agua tratada (l)	1.5
Agitación	200 rpm
Superficie electrodos (cm ²)	80
Tiempo (h)	0.5
Voltage (V)	5.6
Intensidad (A)	5.6

Una vez realizados los ensayos de electrocoagulación del agua residual con los dos materiales electródicos (Fe-Fe y Al-Al), se determinan los valores de eliminación de DQO y de Fenol y se monitorizan los consumos eléctricos y los consumos de electrodos.

3.3 Metodología del Análisis de Ciclo de Vida (ACV)

La evaluación de impacto ambiental del tratamiento electroquímico de aguas residuales de la industria papelera se lleva a cabo siguiendo la metodología de Análisis de Ciclo de Vida recogida en las normas españolas UNE-EN ISO 14040 y UNE-EN ISO 14044 (Asociación Española de Normalización, AENOR, 2006). La metodología ACV se basa en la determinación de los consumos de energía y de recursos durante la extracción de materiales, la manufactura de productos, el uso y finalmente el desmantelamiento. Se ha utilizado la base de datos Ecoinvent 9 para recopilar un inventario completo. El análisis de inventario se ha llevado a cabo con el software de ACV Simapro. La metodología aplicada para calcular el impacto ambiental es la ReCiPe Endpoint (E/A) Europe.

La metodología ACV se utiliza para comparar los impactos ambientales del uso de electrodos de hierro y de aluminio con el objetivo de seleccionar los electrodos con menor impacto ambiental. En el análisis de consumos de materiales se considera que tanto los electrodos de hierro como los electrodos de aluminio se fabrican a partir de material reciclado (*Iron and Aluminum scrap*). Respecto al consumo eléctrico del reactor de electrocoagulación se tiene en cuenta el mix eléctrico español. El impacto ambiental derivado del consumo eléctrico en España se compara con los impactos que se tendrían en Noruega y Alemania, ya que son respectivamente los países de la Unión Europea con el mix eléctrico con mayor y menor peso de fuentes renovables.

Se elige dos unidades funcionales diferentes sobre de las que obtendrán los valores de impacto: eliminación de 1 kg de DQO y de 1 g de Fenol presentes en las aguas residuales de la industria papelera. La DQO es un parámetro general que nos indica la contaminación orgánica global del agua residual. Por otro lado, el Fenol es un contaminante orgánico específico y muy característico de las aguas residuales generadas por la industria papelera.

4. Resultados

Partiendo de los objetivos que nos marcábamos en el presente trabajo, esta sección está dividida en dos partes, una primera que presenta los resultados de los ensayos experimentales con los dos ánodos en pruebas y posteriormente se presenta los resultados derivados del ACV.

4.1 Obtención de resultados experimentales

De los ensayos experimentales se obtienen los consumos y el rendimiento de la EC según el tipo de electrodo que se utiliza. La Tabla 3 resume dichos resultados donde se puede observar como los electrodos de hierro ofrecen una mayor eficiencia que los electrodos de aluminio tanto en la eliminación de DQO como en la eliminación de fenol. Los ensayos de electrocoagulación se llevaron a cabo a las mismas condiciones de intensidad y voltaje y durante el mismo tiempo (30 minutos) lo que comporta el mismo consumo eléctrico. Respecto al consumo de materiales los electrodos de aluminio se consumen en mayor cantidad que los electrodos de hierro para tratar la misma cantidad de agua.

Tabla 3. Resultados de electrocoagulación con electrodos de hierro (Fe-Fe) y aluminio (Al-Al).

Material electrodos	Resultados de electrocoagulación			
	Eliminación DQO (%)	Eliminación Fenol (%)	Consumo eléctrico (kWh/m ³)	Consumo material (kg/m ³)
Fe-Fe	85	95	10.45	1.4
Al-Al	75	85	10.45	2.1

Los valores de consumo eléctrico y consumo de materiales se expresan a continuación en función de las dos unidades funcionales (kg de DQO y g de Fenol). Se tienen en cuenta los valores iniciales de DQO y Fenol y los porcentajes de eliminación obtenidos con los electrodos de hierro y los electrodos de aluminio (Tabla 4):

Tabla 4. Consumo eléctrico y consumo de materiales respecto de las dos unidades funcionales (kg de DQO y g de Fenol).

Material electrodos	Consumo eléctrico		Consumo material	
	kWh/kg DQO	kWh/g Fenol	kg /kg DQO	kg /g Fenol
Fe-Fe	7.23	0.32	0.97	43
Al-Al	8.20	0.36	1.65	73

En la Tabla 4 se puede comprobar como el uso de electrodos de hierro comporta un menor consumo eléctrico (11% menor) y de material (41% menor) que el uso de electrodos de aluminio, tanto para la eliminación de DQO como para la eliminación de fenol. Esto explica la mayor eficiencia en la aplicación de EC con electrodos de hierro, identificada en la Tabla 3 al tratar el agua con la misma cantidad de corriente.

4.2 Análisis de Ciclo de Vida (ACV)

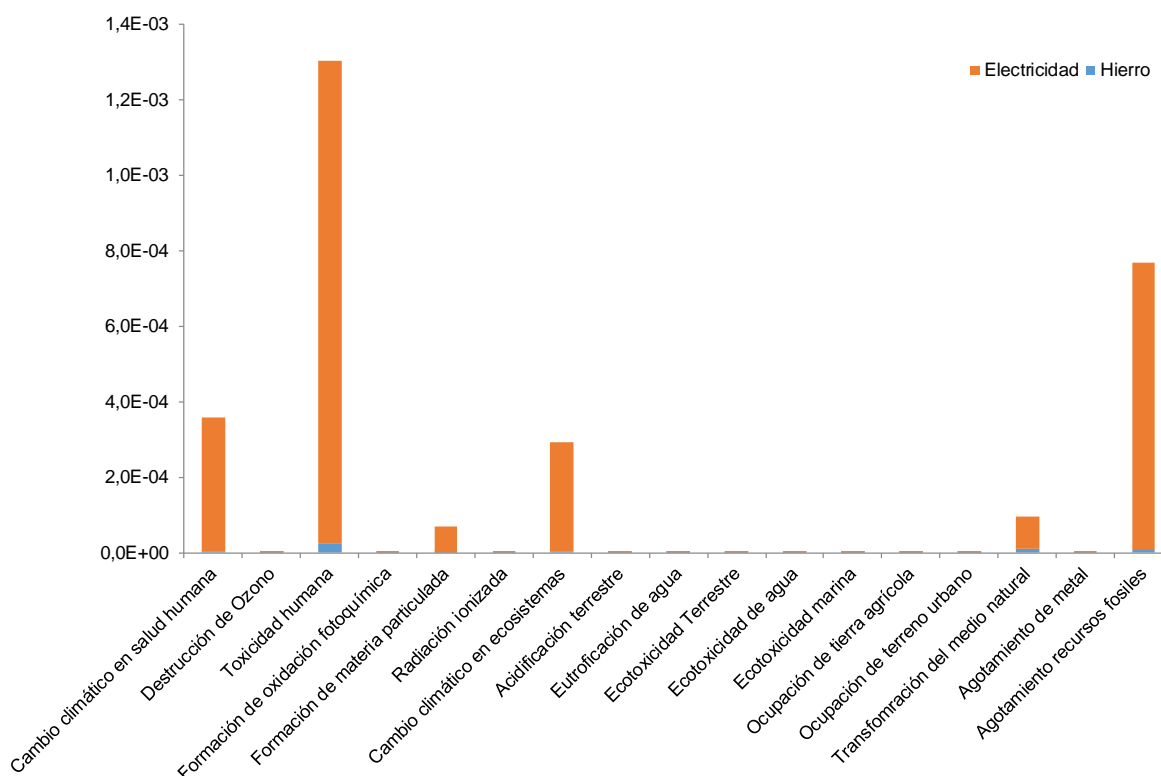
Los valores de consumo eléctrico y de consumo de materiales recogidos en la Tabla 4 sirven como datos de partida para evaluar el impacto ambiental del tratamiento de electrocoagulación con los dos tipos de electrodos utilizados. En la Tabla 5 se indican las unidades correspondientes a cada una de las categorías de impacto estudiadas.

Tabla 5. Unidades de las categorías de impacto representadas en la normalización

Categoría de impacto	Unidades	Categoría de impacto	Unidades
Climate change	kg CO2 eq/yr	freshwater ecotoxicity	kg 1,4-DB eq/yr
Ozone depletion	kg CFC-11 eq/yr	marine ecotoxicity	kg 1,4-DB eq/yr
terrestrial acidification	kg SO2 eq/yr	ionising radiation	kg U235 eq/yr
freshwater eutrophication	kg P eq/yr	agricultural land occupation	m ² a/yr
marine eutrophication	kg N eq/yr	urban land occupation	m ² a/yr
human toxicity	kg 1,4-DB eq/yr	natural land transformation	m ² /yr
photochemical oxidant formation	kg NMVOC/yr	water depletion	m ³ /yr
particulate matter formation	kg PM10 eq/yr	metal depletion	kg Fe eq/yr
terrestrial ecotoxicity	kg 1,4-DB eq/yr	fossil depletion	kg oil eq/p/yr

En la Figura 1 se presentan los impactos ambientales normalizados relativos al uso de electrodos de hierro (Fe-Fe) para eliminar 1 kg de DQO del agua residual. Los valores normalizados corresponden a las unidades presentadas en la Tabla 5. En la Figura 1 podemos observar como el tratamiento con electrodos de hierro tiene un impacto relevante en seis categorías: Cambio climático en salud humana, Toxicidad humana, Formación de material particulado, Cambio climático en ecosistemas, transformación del terreno y agotamiento de combustible fósil. Estos impactos son producidos de manera muy mayoritaria por el consumo de electricidad (fracción naranja), mientras que la contribución al impacto ambiental del uso de hierro reciclado (fracción azul) es prácticamente imperceptible en comparación con la contribución relativa al uso de electricidad.

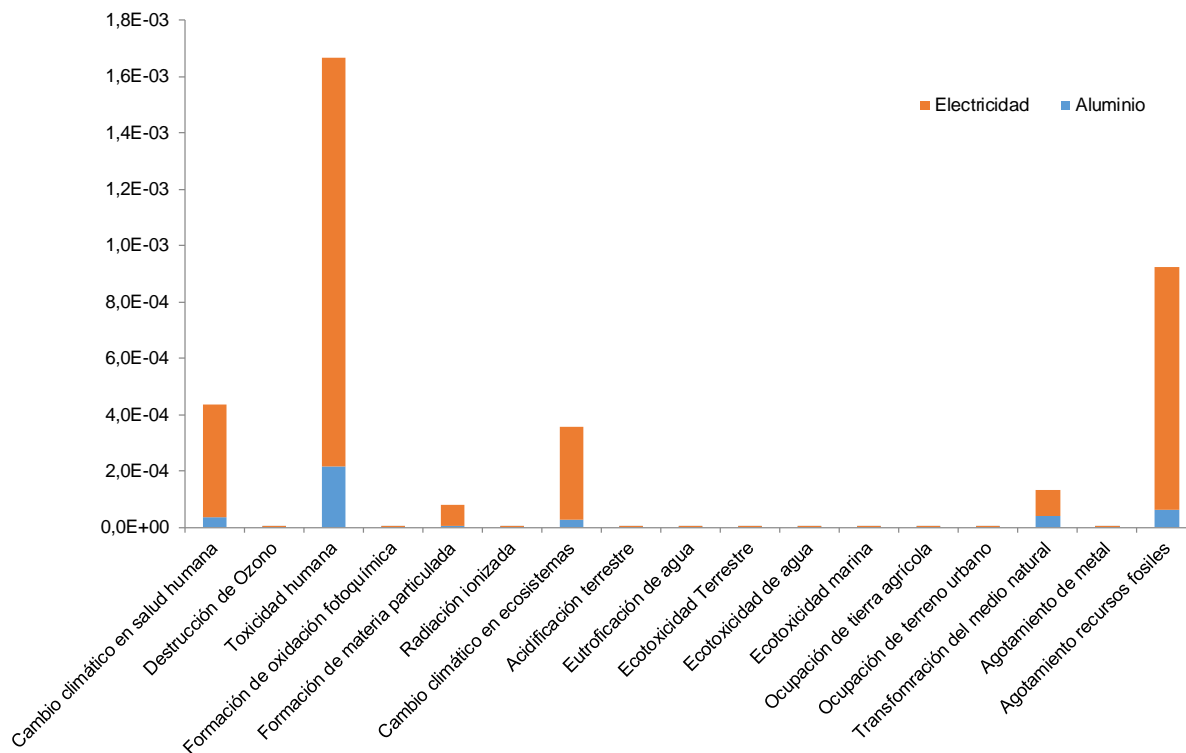
Figura 1: Impacto ambiental normalizado del tratamiento de electrocoagulación con electrodos de hierro (unidad funcional: 1kg de DQO)



En la Figura 2 se presentan los impactos ambientales normalizados relativos al uso de electrodos de aluminio (Al-Al) para eliminar 1 kg de DQO del agua residual. En el caso del uso de electrodos de aluminio la contribución al impacto relativa al uso del material (fracción azul) es superior al caso del hierro.

Si comparamos los resultados de las Figuras 1 y 2 podemos comprobar como el tratamiento con electrodos de hierro tiene un menor impacto ambiental respecto al tratamiento con electrodos de aluminio. Cabe destacar un impacto del 22% menor en la categoría de toxicidad humana, un 18% en cambio climático o del 17% en agotamiento de recursos fósiles.

Figura 2: Impacto ambiental normalizado del tratamiento de electrocoagulación con electrodos de aluminio (unidad funcional: 1kg de DQO)

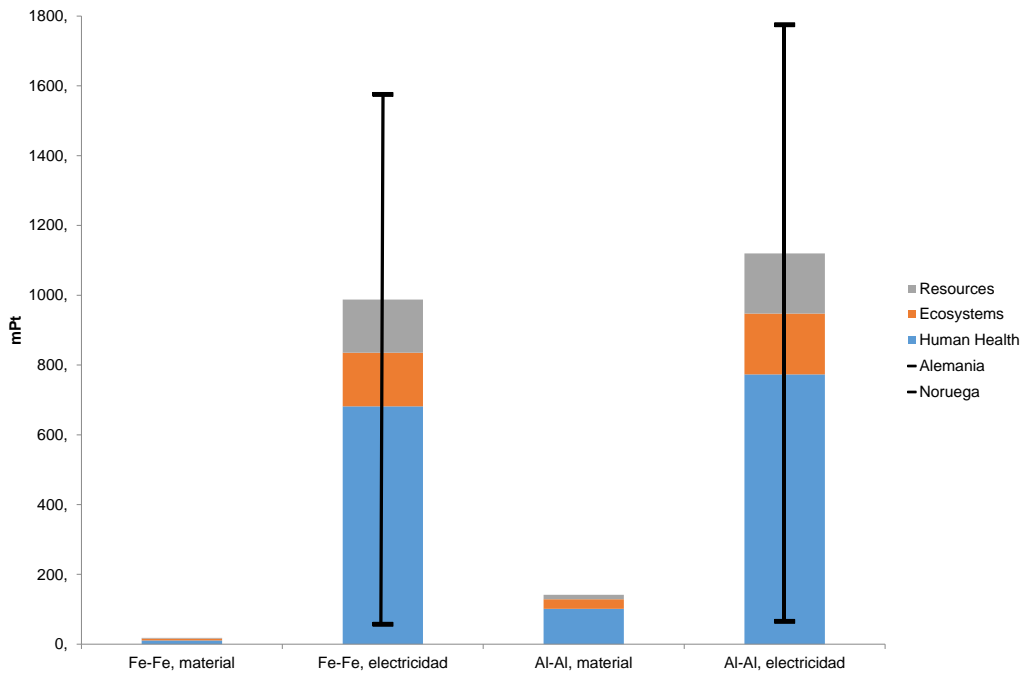


En la Figura 3 se comparan los tratamientos con hierro y con aluminio para eliminar DQO. Se presentan los impactos ambientales agrupados en tres grandes categorías de impacto: Recursos, Ecosistemas y Salud humana y calculados con las mismas unidades (mPt) según la ponderación definida por el ReCiPe Endpoint (E/A) de manera que los resultados son comparables entre ellos. Para los dos tipos de electrodos podemos observar como el impacto ambiental global producido por el consumo eléctrico es muy superior al impacto ambiental producido por el consumo de materiales. Esta desproporción se debe por un lado a que el consumo eléctrico tiene en cuenta el mix eléctrico español, donde la aportación de fuentes no renovables es del 60% (Red Eléctrica de España, REE, 2016). Por otro lado, el consumo de materiales es bajo ya que se lleva a cabo con electrodos sacrificables producidos a partir de materiales reciclados.

Respecto a los tres grupos de impactos, el grupo relativo a salud humana representa el 70% del impacto total mientras que los grupos de ecosistemas y recursos suponen un 15% cada uno.

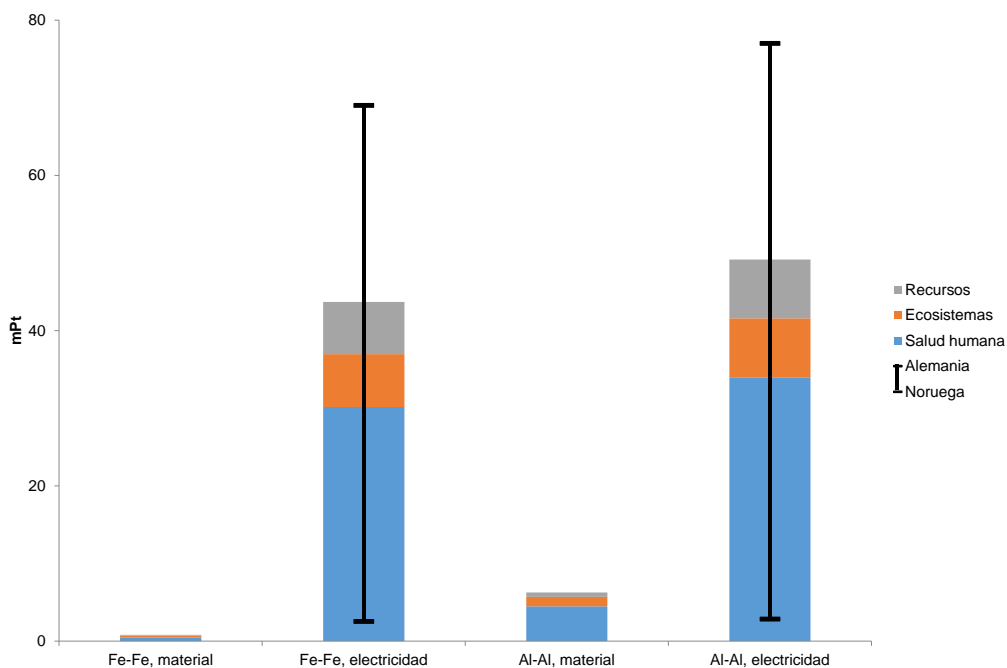
Si comparamos los valores de impacto en mPt de los dos electrodos. El impacto asociado al consumo eléctrico es un 11% superior para los electrodos de hierro que para los electrodos de aluminio. Este porcentaje se corresponde con el mayor consumo eléctrico de los electrodos de aluminio que también es de un 11%. En cambio, el impacto asociado al consumo de materiales es 8 veces superior para el aluminio que para el hierro, mientras su consumo es únicamente de un 41% superior.

Figura 3: Comparación del impacto ambiental del uso de electrodos de hierro y de aluminio. Puntuación única. Agrupación de impactos (unidad funcional: 1kg de DQO)



En la Figura 4 se comparan los impactos agrupados y calculados con puntuación única en mPt de los tratamientos con hierro y con aluminio para eliminar fenol. Se confirma el elevado impacto ambiental relacionado con el consumo eléctrico del tratamiento de electrocoagulación y un menor impacto asociado al consumo de materiales. También se comprueba un impacto asociado al uso de aluminio 8 veces mayor al impacto derivado del uso de hierro.

Figura 4: Comparación del impacto ambiental del uso de electrodos de hierro y de aluminio. Puntuación única. Agrupación de impactos (unidad funcional: 1g de Fenol)



Cabe notar que los resultados obtenidos podrían diferir ostensiblemente si utilizásemos el mix energético de otros países. Así en las Figuras 3 y 4 se han añadido los valores de impacto agrupados que tendríamos si tomáramos el mix eléctrico de Noruega y el mix eléctrico de Alemania. El impacto ambiental debido al consumo eléctrico es 14 veces inferior en Noruega que en España ya que este país tiene el mix eléctrico con mayor aportación de fuentes renovables. Por el contrario, El impacto ambiental provocado por el consumo eléctrico en Alemania sería un 60% superior al de España ya que es un país con mucho peso de fuentes no renovables. Estos resultados se corresponden con trabajos previos centrados en las emisiones de CO₂ debidas a la producción eléctrica en Europa, Así, Canals Casals et al. (2016) indican que España está un poco por debajo de la media Europea, encabezada por Noruega con unas emisiones por kWh producido 14 veces inferiores al Mix Español o 27 veces menores al alemán. Esto es un indicio de que, efectivamente, el impacto ambiental global cambiará según los sistemas de generación de electricidad, aunque en cualquier caso seguirán siendo siempre mayores utilizando electrodos de aluminio por su mayor desgaste, menor eficiencia y mayor impacto de recuperación de material.

5. Conclusiones

La electrocoagulación es una técnica eficiente para depurar aguas residuales procedentes de la industria papelera.

El tratamiento con electrodos de hierro alcanza eliminaciones de DQO y fenol superiores a los resultados con electrodos de aluminio, mientras que comporta un consumo eléctrico un 11% menor y un consumo de materiales un 41% menor.

Los electrodos de hierro suponen una alternativa de menor impacto ambiental respecto del uso de electrodos de aluminio, ya que el impacto relativo al consumo eléctrico es un 11% menor y el impacto relativo al uso de materiales es 8 veces menor para el hierro reciclado que para el aluminio reciclado.

El impacto ambiental derivado del consumo eléctrico depende en gran medida del mix eléctrico lo que confirma la importancia de aumentar la aportación de fuentes renovables en la generación eléctrica.

6. Referencias

- AENOR (2006). Gestión Ambiental. Análisis de ciclo de vida. Principios y marco de referencia (ISO 14040:2006).
- AENOR (2006). Gestión Ambiental. Análisis de ciclo de vida. Requisitos y directrices (ISO 14040:2006).
- Canals Casals, L., Martinez-Lasarte, E., Amante García, B., & Nieto, N. (2016). Sustainability analysis of the electric vehicle use in Europe for CO₂ emissions reduction. *Journal of Cleaner Production*, 127, 425-437.
- España. Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, *Boletín Oficial del Estado*, 30 de abril de 1986, núm. 103, pp. 15500-15537.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>
- Jung, H., Kappen, J., Hesse, A., & Götz, B. (2014). Wasserumfrage 2013, Wochenblatt für Papierfabrikation. *Aktuelle Papier-Rundschau*, 9, 537-539.
- Katal, R., & Pahlavanzadeh, H. (2011) Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater. *Desalination*, 265, 199-205.
- Kulkarni, S., & Kaware, J.P. (2013). Review on Research for Removal of Phenol from Wastewater. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 3 (4), 1-5.

- Merrill, D.T., Maltby, C.V., Kahmark, K., Gerhardt, M., & Melecer H. (2001). Evaluating treatment process to reduce metals concentrations in pulp and paper mill wastewaters to extremely low values. *Tappi Journal*, 84(4), 52.
- Moussa, D. T., El-Naas, M. H., Nasser, M., & Al-Marri. M. J. (2017) A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*, 186, 24-41.
- Perez, M., Torrades, F., Domenech, X., & Peral, J. (2002). Removal of organic contaminants in pulp effluents by AOPs: an economic study. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 525– 32.
- Pokhrel, D. & Viraraghavan, T. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater-a review. *Science of the Total Environment*, 333, 37-58.
- REE (2016). Informe del sistema eléctrico español 2015. Disponible en: <http://www.ree.es/es/sala-de-prensa/notas-de-prensa/2016/06/red-electrica-publica-el-informe-del-sistema-electrico-2015>
- Rohella, R.S., Choudhury, S., Manthan, M., & Murthy, J.S. (2001). Removal of colour and turbidity in pulp and paper mill effluents using polyelectrolytes. *Indian Journal of Environmental Health*, 43(4), 159–63.
- Shawwa, A.R., Smith, D.W., & Segó, D.C. (2001). Color and chlorinated organics removal from pulp wastewater using activated petroleum coke. *Water Research*, 35(3),745 - 749.
- Tong, Z., Wada, S., Takao, Y., Yamagishi, T., Hiroyasu, I., Tamatsu K. (1999) Treatment of bleaching wastewater from pulp-paper plants in China using enzymes and coagulants. *Journal of Environmental Science*, 11(4), 480-484.
- Wenta, B., & Hartmen, B. (2002). Dissolved air flotation system improves wastewater treatment at Glatfelter. *Pulp Paper*, 76(3), 43-47.