

PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN EN LAS AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DEL PAPEL

Abel Malena¹, Bianchi Gustavo^{1,2,3}, Tocci Ana M.^{1,2}

1.- Dirección de Innovación Energética y Ambiental (DIEA) del Instituto Malvinas.

2.- Facultad de Ingeniería. UNLP

3.- CONICET

anamaria.tocci@ing.unlp.edu.ar

1.- Introducción

Actualmente uno de los mayores problemas que enfrentan muchas poblaciones es la contaminación y escases del agua dulce alrededor del mundo. La contaminación y escases afectan a los humanos, fauna, flora y los diferentes seres vivos que pueden vivir en la misma.

Frente a esta problemática mundial en torno al agua, se ha visto la necesidad de desarrollar una serie de estrategias de manejo sustentable de la misma. Sin embargo, es necesario realizar tratamientos a los efluentes. Dentro de las tecnologías tradicionales se encuentran los procesos biológicos y los procesos físico-químicos. Hoy en día existen técnicas basadas en la electroquímica y que actualmente se presenta como una alternativa que ofrecen ventajas competitivas frente a las tradicionales, dentro de esta área se encuentra la electrocoagulación (Bautista 2015).

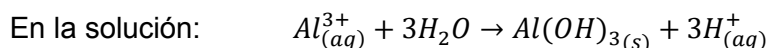
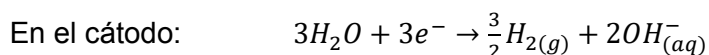
Las aguas residuales de la industria papelera se caracterizan por presentar un elevado contenido de materia orgánica, que se traduce en elevados valores de demanda química de oxígeno (DQO), también presentan concentraciones importantes de fenoles generados en los procesos de blanqueo de la pasta para fabricar papel, contribuyendo a la toxicidad del agua y deben ser eliminados antes de su descarga al medio acuático. (López Grimau, et al.2017). Otro problema son los metales pesados que en cierta proporción repercuten en los seres vivos por su toxicidad provocando alteraciones en los órganos por absorción en los tejidos, enfermedades respiratorias y enfermedades crónicas, daños cerebrales e incluso la muerte, entre estos metales pueden nombrarse el manganeso, que es necesario para la supervivencia de los humanos, pero es también tóxico cuando se encuentra en elevadas concentraciones repercutiendo en el tracto respiratorio y el cerebro.

Por otra parte, el boro también puede ser parte de estos contaminantes cuyos efectos sobre el cuerpo humano son principalmente del tipo hepáticos, renales, neurológicos. La tendencia del boro a acumularse en los tejidos animales y vegetales constituye un riesgo potencial para la salud de aquellos que consuman alimentos o agua con alto contenido de Boro.(Fuente Garcia Soto (2000)). En solución acuosa se lo encuentra presente como ácido bórico y como iones borato, el equilibrio ente estas dos especies depende del pH. A pH bajo, existe en el medio acuoso como ácido bórico no disociado, Por el contrario, el anión se convierte en la especie predominante a altos niveles de pH, ambas especies pueden coexistir como una mezcla de equilibrio a niveles de pH que varían de 7.0 a 11.5 Rioyo et.al (2018).

Para eliminar estos contaminantes se ha tratado las aguas con diferentes métodos físico-químico, como la flotación, la adsorción, la oxidación química, la filtración por membranas o la coagulación-precipitación. En los últimos años la electrocoagulación (EC) ha ido ganando terreno respecto a la coagulación convencional. La (EC) está basada en el hecho de que la estabilidad de los coloides, suspensiones y emulsiones es influenciada por cargas eléctricas. Por lo tanto, si se suministran cargas eléctricas adicionales a las partículas cargadas a través de electrodos apropiados, la superficie de las partículas es neutralizada y entonces varias partículas se combinan en aglomeraciones más grandes y separables. Para la aplicación de

cargas se utilizan electrodos, los mismos suelen ser de aluminio o hierro debido a que son baratos, están fácilmente disponibles y tienen eficacia probada. Yilmaz et.al.(2007)

Las reacciones involucradas son las que se muestran a continuación:



La electrocoagulación ocurre en tres etapas. En la primera, se forma el coagulante por la oxidación del ánodo. En la segunda, se estabilizan los contaminantes de modo que se reducen las fuerzas de separación entre las partículas suspendidas por neutralización de cargas dando lugar a la tercera y última, donde los contaminantes estabilizados se unen formando flóculos o precipitado. Bautista (2015) Yilmaz et.al. (2007).

Los factores que afectan a la electrocoagulación los lista Arango Ruiz (2005) y son:

- **Densidad de corriente:** La misma determina la cantidad de iones Al^{+3} liberados por el electrodo. Esta selección podría realizarse también teniendo en cuenta otros parámetros de operación como el pH y la temperatura.
- **Presencia de NaCl:** La sal aumenta la conductividad del agua residual.
- **pH:** El efecto del mismo se refleja en la eficiencia anódica y se relaciona con la disolución del hidróxido del metal.
- **Temperatura:** Se ha encontrado que la eficiencia en la corriente incrementa inicialmente hasta llegar a 60°C punto donde se hace máxima, para luego disminuir.

2.- Desarrollo y Discusión

El presente trabajo se basa en el análisis de agua de residuo generada por una empresa papelera y la evaluación de la aplicación del método de electrocoagulación para purificación de la misma con fin de cumplir con la regulación de la ley vigente. Se desarrolló el trabajo en la Dirección de Innovación Energética y Ambiental (DIEA) del Instituto Malvinas de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP).

2.a) Método experimental

En el laboratorio, se preparó el reactor electrolítico y se midieron antes y después del proceso de electrocoagulación las siguientes variables: pH, turbidez, alcalinidad, concentración de cloruros, DQO, concentración de fenoles, manganeso, boro, fósforo y dureza. Una vez realizada la primera sedimentación se hicieron diluciones 1:1 y 1:0,5 de la muestra en volúmenes de 500 ml. La electrocoagulación se realizó empleando electrodos de aluminio de alta pureza, de dimensiones 140 x 60 mm, siendo el área sumergida total de 14400 mm² con una separación de 1,5 cm entre ellos el cual se puede apreciar en la figura 1. Se empleó un agitador magnético para el mezclado de la muestra durante el proceso, Figura 2 y el aporte de corriente constante a dichos electrodos fue mediante una fuente de alimentación, la cual se aprecia en la Figura 3. Los parámetros a variar durante los ensayos fueron la corriente, tiempo de tratamiento y pH. Luego, se midió la conductividad de la muestra verificando que sea mayor a 1000µS para que el proceso sea aplicable, de no ser así se le debe agregar NaCl hasta llegar a la conductividad deseada. Al finalizar con la electrocoagulación, se realizó un ajuste de pH con HCl 6 N a valores cercanos al 6,5 (el cual se conoce como valor óptimo) para la formación de la especie coagulante empleando aluminio. Por último, se realizan ensayos de coagulación-floculación química.

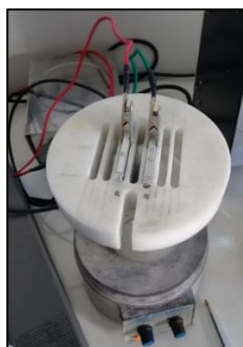


Figura 1: soporte de electrodos



Figura 2: Agitador



Figura 3: Fuente

Luego del tratamiento electroquímico, las muestras se dejaron reposar un tiempo suficiente para la estabilización de las fases y posteriormente se extrajeron muestras del sobrenadante a las cuales se les realizaron las determinaciones de los parámetros correspondientes.

2.b) Analisis

Al efluente en cuestión se lo caracterizó con el fin de identificar las concentraciones de los contaminantes presentes y las condiciones iniciales del mismo. Luego del tratamiento electroquímico del crudo algunos contaminantes disminuyeron en un porcentaje importante, como, por ejemplo, la concentración de Mn disminuyó en un 59,3%, el P un 89,2% y el B en un 51,7% pero están todavía muy lejos de los parámetros de calidad de las descargas límites admisibles según Resolución 336/2003 -Anexo II de la Provincia de Buenos Aires.

En lo que respecta al tratamiento electroquímico de las diluciones del crudo, se realizaron ensayos variando la corriente y el tiempo de electrocoagulación. En el Gráfico 1 se puede observar la variación en la concentración de B en función de la corriente y el tiempo de electrocoagulación, los mejores resultados se obtuvieron para la dilución 1:1 con una corriente de 1A durante 10 minutos o una corriente de 2A durante 5 minutos. Con dichas variantes se estaría casi alcanzando el límite permitido de 2 ppm para descarga en cuerpos de agua superficiales.

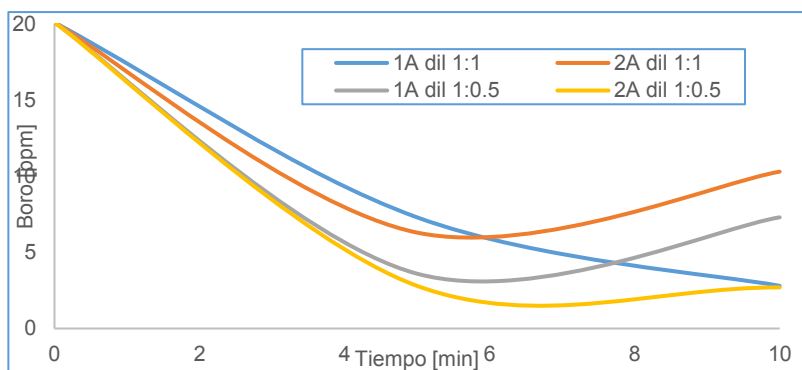


Gráfico 1: variación de la [B] con diluciones y a diferentes corrientes y tiempos

En cuanto al Mn tanto con la dilución 1:1 como con la 1:0,5 se alcanzó el límite permitido luego de la EC. En el caso del fosforo con una corriente de 1A durante 10 minutos se logra alcanzar 2ppm. Y en el caso de los fenoles también se alcanza el límite permitido con una corriente de 1A a partir de los 5 minutos de EC.

En el gráfico 2 podemos ver como varían estos contaminantes en el tiempo de EC manteniendo constante la corriente para una dilución 1:0,5.

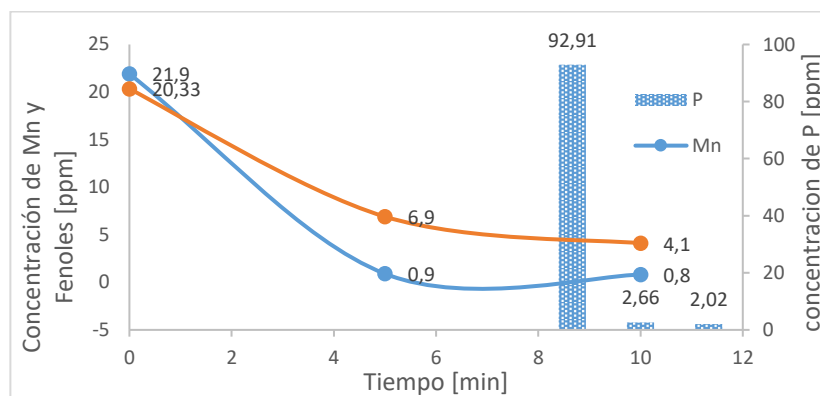


Gráfico 2: Variación de las concentraciones de Mn, P y Fenoles con el tiempo de EC para una dilución 1:0,5 y una corriente de 2 A

En general, con una dilución 1:0,5 logramos acercarnos a los niveles admisibles de los parámetros permitidos. Lo que no hemos logrado es disminuir el DQO más que un 15% del nivel inicial, estando muy lejos del valor permitido para la descarga. Quizás sería conveniente realizar una electro oxidación luego de la EC. Podemos comparar los valores obtenidos para diferentes parámetros en la Tabla 1 para una dilución 1:1 con una corriente de 1 A y de 2 A durante 5 y 10 minutos de electrocoagulación.

	Crudo sin EC	1A 5 min	1A 10 min	2A 5 min	2A 10 min	(1)	(2)
Al (ppm)	0,37	1,72	0,12	1,79	0,69	≤ 5	≤ 5
Turbidez (NTU)	208,00	0,03		0,88	0,04		
Mn (ppm)	21,90	1,1	1,2	0,9	1,1	≤ 1	≤ 1
Boro (ppm)	20,10	7,3	2,8	6,3		≤ 2	≤ 2
DQO (ppm)	1119,50	933	957	951	928	≤ 700	≤ 700
Fenoles (ppm)	18,92	0,23	0,47	1,49	0,31	≤ 2	≤ 0,5
Fosforo (ppm)	92,91	5,88	2,7	2,01	1,17	≤ 10	≤ 10
Dureza (ppm)	260,62	160	181	145	140		

Tabla 1: Comparación de parámetros evaluados para una dilución 1:1 a diferentes tiempos y diferentes corrientes

(1) Autoridad de aguas de la Pcia de Bs As RESOLUCION N° 336/2003 Tipo de vertido Colectora cloacal

(2) Autoridad de cuenca Matanza Riachuelo ACUMAR Tipo de vertido Colectora cloacal

2.c) Electrocoagulación y pH

Se llevó a cabo una segunda ronda de experimentos, para ver el efecto de la EC sobre diferentes parámetros con modificación del pH. En todos los casos la EC se realizó a 1 A durante 10 minutos sobre el agua cruda. El pH se ajustó con NaOH en los valores 5,7,9 y 11. Podemos apreciar en los gráficos los resultados de estas variables a medida que se aumentaba la alcalinidad de la solución. Los valores de pH permitidos para el vertido cloacal (1) PH entre 7-10 según (2) entre 5,5-10

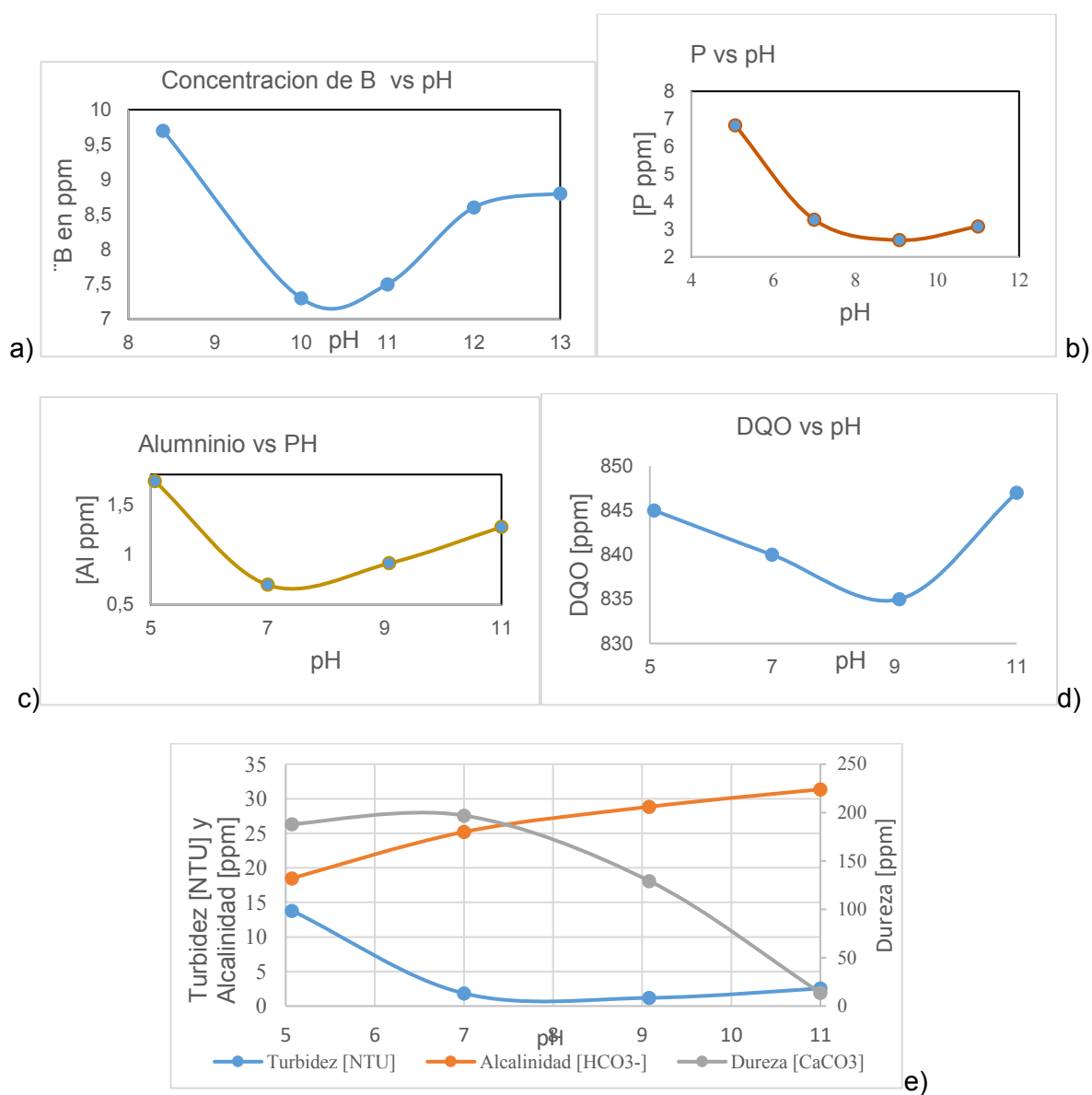


Gráfico 3: variación de variables con el pH

Como podemos ver en los gráficos algunas variables varían con el pH, tanto el B como el P (grafico 3 a y b) se encuentran favorecidos con el aumento de este, el Al (gráfico 3 c) en cambio vimos que si bien la menor cantidad se encuentra a pH cercanos a 7 no estaría mal trabajar a valores entre 8 y 9 que mejorarían las demás variables que hemos medido. El DQO resulto con valores muy altos y aumentar la alcalinidad de la solución solo hizo que disminuyera un 1 % (gráfico 3 d) por lo tanto el aumento de pH no tiene influencia en la disminución de DQO. En cuanto a la turbidez y dureza vemos que disminuye y como era de esperarse la alcalinidad aumenta al aumentar el PH.

3.- Conclusiones

Los resultados que arrojan las mediciones presentan algunas anomalías, pero es muy difícil cuando se trabaja con sistemas reales que las muestras sean homogéneas. Las diluciones se eligieron en función de lograr los mejores resultados sin superar los valores que podrían utilizarse en una empresa.

Algunos de los parámetros no alcanzan a cumplir con los índices de calidad de las descargas a un cuerpo de agua superficial, pero se reduce mucho el porcentaje de los mismos. Es necesario encontrar la relación de variables que mejores estos parámetros.

En conclusión, queda reflejado que el empleo de técnicas electroquímicas arroja resultados satisfactorios para el tratamiento de efluentes de la industria papelera y el gran potencial que éstas presentan en comparación a los tratamientos tradicionales actualmente empleados.

4.- Bibliografía

Arango Ruiz, Álvaro (2005) *La electrocoagulación: una alternativa para el tratamiento de aguas residuales*. Revista Lasallista de Investigación [en línea]. 2005, 2 (1), 49-56 [fecha de Consulta 22 de septiembre de 2020]. ISSN: 1794-4449. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=69520109>

De la Fuente Garcia Soto Maria del Mar (2000) Fuente García-Soto, María del Mar de la (2000). *Diseño y desarrollo de un sistema de tratamiento para la eliminación de boro en vertidos industriales*. Tesis (Doctoral), E.T.S.I. Industriales (UPM). Disponible en: <http://oa.upm.es/155/>

Javier Rioyo, Vasantha Aravinthan, Jochen Bundschuh, Mark Lynch (2018) *Pretratamiento de ablandamiento de pH alto para la eliminación de boro en sistemas de desalinización interior*. Separation and Purification Technology 205(2018) 308-316. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.05.030>

Patricia Morales Bautista (2015). *Tratamiento de agua residual por biodiesel por electrocoagulación*. Tesis. Instituto Politecnico Nacional Mexico D.F

Víctor López Grimau; Beatriz Amante García; Lluc Canals Casals. *Análisis de ciclo de vida para la selección de electrodos en la electrocoagulación de aguas residuales de la industria papelera*. 21th International Congress on Project Management and Engineering Cádiz, 12th - 14th July 2017

Yilmaz AE, Boncukcuoğlu R, Kocakerim MM. *A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing solution*. J Hazard Mater. 2007 Oct 22;149(2):475-81. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.018. Epub 2007 Apr 8. PMID: 17524554.