



DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA OLEÍCOLA

INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales procedentes de instalaciones industriales contienen compuestos orgánicos e inorgánicos de índole diversa. A diferencia de las aguas residuales domésticas, los efluentes industriales contienen con frecuencia sustancias que no se eliminan por un tratamiento convencional, bien por encontrarse en concentraciones elevadas o bien por su naturaleza química. Muchos de los compuestos orgánicos e inorgánicos que se han identificado en aguas residuales industriales son objeto de regulación especial debido a su toxicidad o a sus efectos biológicos a largo plazo.

Como bien es conocido, las empresas del sector almazareo producen cantidades importantes de aguas residuales, lo que exige a las mismas empezar seriamente a adoptar medidas para minimizar este problema depurando sus efluentes. En la *figura 1* podemos observar las distintas etapas de que consta el proceso de producción de aceite de oliva en continuo en el siguiente diagrama.

Durante muchos años, en la producción del aceite de oliva se ha utilizado el sistema clásico de prensa para llevar a cabo la separación del aceite de la pulpa. Sin embargo, en la mayoría de países productores de aceite de oliva este sistema clásico ha sido desbancado por un sistema más moderno de centrifugación. Este sistema por un lado al ser en continuo permite un mayor rendimiento de la extracción, pero por otro ha dado lugar a un incremento de los efluentes contaminantes.

El sistema actual de producción de aceite de oliva, denominado de dos fases, genera dos efluentes de aguas residuales, las aguas del lavado de las aceitunas y las aguas del lavado o centrifugación vertical del aceite. A partir de la prohibición del vertido de aguas residuales procedentes de las almazaras en los ríos y cauces públicos en 1981, se impulsó la construcción de balsas de almacenamiento y evaporación como medida para dar salida a los más 1 millón de m³ que se generan anualmente. No obstante esta medida se ha demostrado ineficiente debido a la pequeña capacidad de evaporación de estas balsas, así como su deficiente construcción y estado de conservación y producción de malos olores y peligro de filtraciones.

En las aguas residuales generadas en el sistema de dos fases destaca la presencia de compuestos polifenólicos. Una de las características de estos compuestos orgánicos es su persistencia debido a su dificultad de degradación en condiciones ambientales normales.



En concentraciones moderadas suelen ser tóxicos para la fauna y la flora acuática. Por ello, las aguas residuales de estas industrias se degradan con mucha dificultad por procesos biológicos, tanto aerobios como anaerobios.

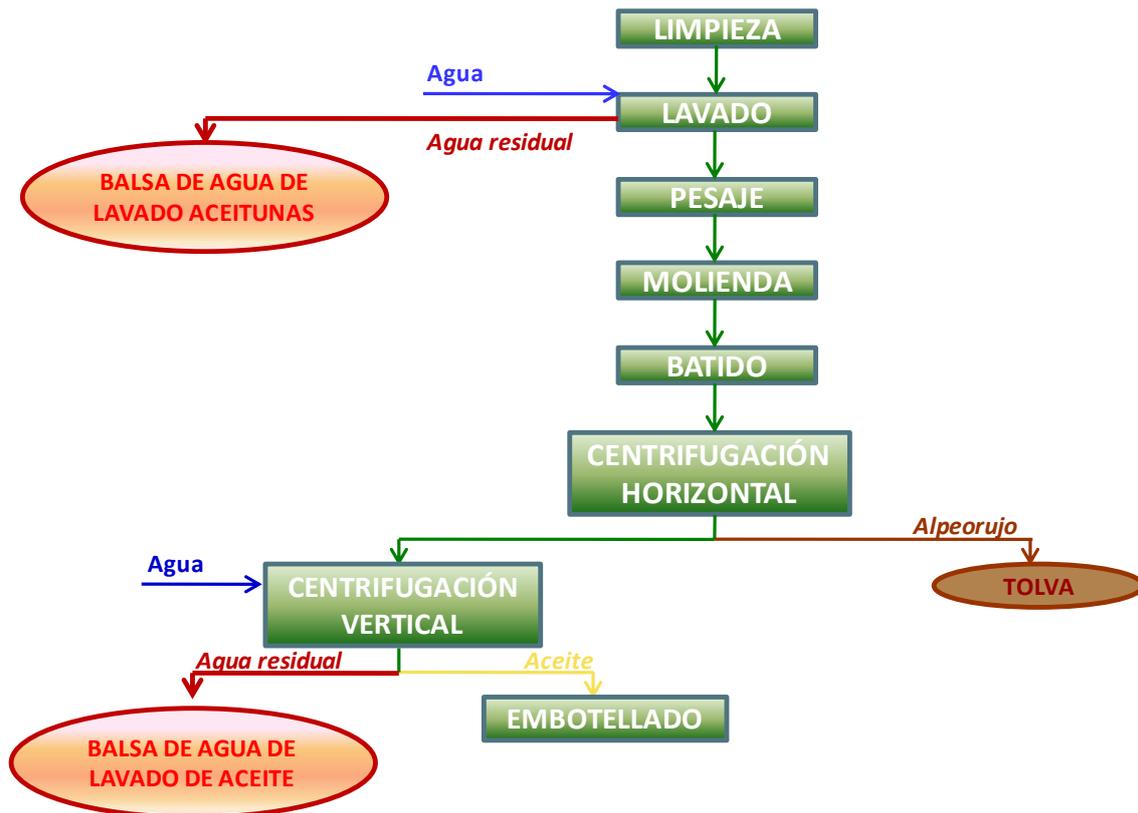


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de producción en continuo de aceite de oliva.

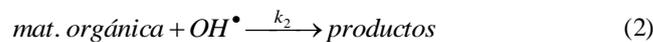
FUNDAMENTO TEÓRICO

Una alternativa viable para la depuración de estas aguas y aguas de características análogas son los procesos de oxidación química avanzada. La oxidación química es una operación del tratamiento terciario cuyo principal objetivo es la eliminación de los compuestos no biodegradables. Dentro de los agentes oxidantes merece especial mención el peróxido de hidrógeno, entre cuyas ventajas cabe destacar que se trata de una sustancia económica en comparación con otros oxidantes, de fácil manejo, total solubilidad en agua y que no genera subproductos tóxicos o coloreados.



Sin embargo, su poder oxidante sobre los compuestos orgánicos no es muy elevado, siendo conveniente utilizarlo de forma conjunta con otros oxidantes (radiación ultravioleta, ozono) o en presencia de catalizadores, como ciertas sales metálicas, entre las que destacan las de hierro.

El proceso de Fenton es un proceso de oxidación química avanzada consistente en la adición de peróxido de hidrógeno (oxidante) y cloruro férrico (catalizador). El peróxido de hidrógeno en presencia de las sales férricas da lugar a la formación de radicales hidroxilo (OH^\bullet) que interaccionan con los compuestos orgánicos del medio, degradándolos. Esto se lleva a cabo en un tanque agitado.



Posteriormente, en un segundo tanque también agitado, se procede a la coagulación-floculación de la materia inorgánica coloidal por medio de la adición de disolución de hidróxido de sodio y coagulante-floculante, recuperando de este modo también el catalizador.

En una tercera etapa, los lodos de hierro y la materia coloidal terminan sedimentando en un decantador lamelar. Los lodos del fondo del decantador, ricos en catalizador, se recirculan al primer tanque para reutilizarlos en la etapa de oxidación.

El agua ya depurada sobrenadante pasa por rebose a un sistema final de filtración a través del propio hueso de aceituna para la eliminación de compuestos disueltos como cloruros, sodio y hierro, quedando un agua perfectamente apta para su uso para riego. Podemos observar el diagrama de flujo del proceso de depuración completo en la *figura 2*.

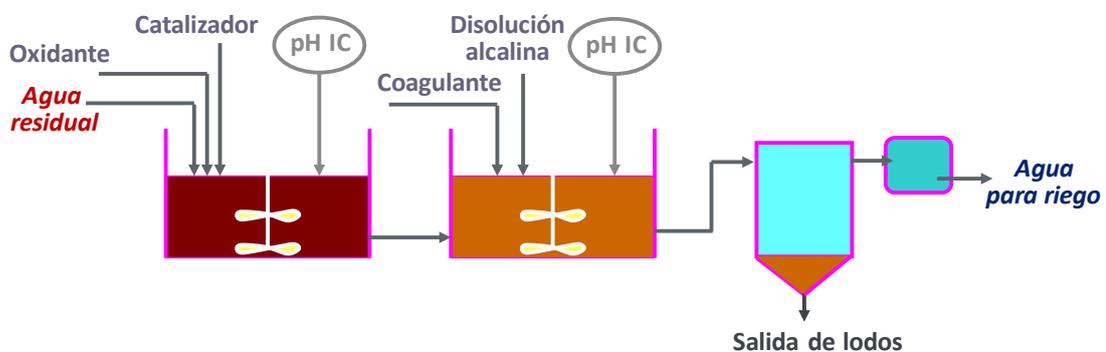


Figura 2. Diagrama de flujo de la planta depuradora a escala piloto.



OBJETIVO DE LA PRÁCTICA

- Indicar y conocer los residuos que se generan en la industria oleícola y la necesidad de su gestión.
- Conocer el proceso actual de producción del aceite de oliva mediante la exposición de un vídeo donde se muestran las distintas etapas en una almazara.
- Comprender las etapas del proceso de Fenton y reproducción a escala de laboratorio de la etapa de oxidación.
- Calcular el rendimiento de la depuración de las aguas residuales de la industria oleícola mediante la medida de la reducción de la concentración de fenoles totales (método colorimétrico).
- Realización de balances de materia sencillos.

OBJETIVO DE LA PRÁCTICA

- Cloruro férrico (FeCl_3) 30% (p/v).
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) 30% (v/v).
- Hidróxido de sodio (NaOH, lentejas).
- Coagulante-floculante aniónico comercial.
- 4-aminoantipirina.
- Probetas 100 mL.
- Matraces Erlenmeyer de 1 L.
- Agitadores.
- Pipetas 10 mL y peras para pipetas.
- Espectrofotómetro y cubetas de espectrofotómetro.

METODOLOGÍA Y DESARROLLO

Reacción de oxidación (Fenton)

Se lleva a cabo la etapa de oxidación del proceso Fenton a escala de laboratorio. Para ello disponemos en un reactor (matraz Erlenmeyer) de 1 L de capacidad. Proporcionamos agitación mediante un agitador magnético con un imán en su interior para la homogenización del agua.



Figura 3. Es quema del reactor experimental.

Una vez introducida el volumen de agua residual en el reactor (0,5 L de agua residual), se agrega la cantidad de cloruro férrico establecida (FeCl_3 aprox. 10 mL al 30% p/v) y a continuación la de peróxido de hidrógeno (H_2O_2 aprox. 200 mL al 5% v/v), manteniéndose una agitación del orden de 60 r.p.m. y tomándose este momento como tiempo cero de la reacción.

Durante el transcurso del experimento se toman muestras a intervalos regulares durante las tres horas aproximadamente de operación.

Medida de la concentración fenólica

Para la determinación de la concentración total de compuestos fenólicos se emplea el método para análisis de agua de vertidos industriales, UNE 77-053-83. Se basa en el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina. Los compuestos fenólicos reaccionan con la 4-aminoantipirina en presencia de ferrocianuro potásico para formar un compuesto coloreado (antipirina) que es susceptible de medida fotométrica directa a una longitud de onda de 475 nm. Se emplean 10 ml de muestra y se le adicionan los reactivos, dejando 10 minutos en reposo (tiempo de reacción), tras lo cual la muestra presenta un color rojo cuya absorbancia se lee en el espectrofotómetro (longitud de onda de 475 nm).

CÁLCULOS

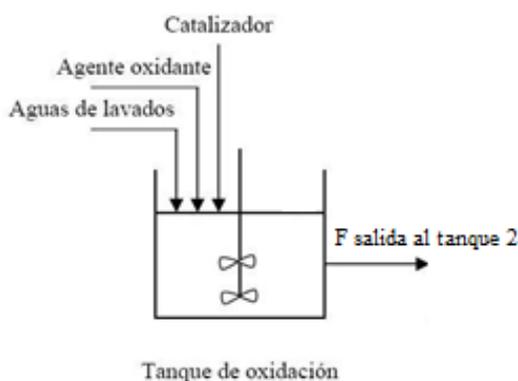
- 1) Disponemos de H_2O_2 en un bote al 30%. Calcular el volumen de oxidante al 30% que es necesario adicionar para que la concentración en el tanque de oxidación sea la deseada (200 mL al 5% v/v).
- 2) A continuación se adjunta una tabla de concentración fenólica frente a absorbancia (a 475 nm) obtenida a partir de disolución patrón. Representar gráficamente y obtener la recta patrón para el cálculo de la concentración de fenoles totales.



Fenol (ppm)	0	0,025	0,05	0,5	1	2	3	4	5
Abs (475 nm)	0,085	0,088	0,09	0,143	0,193	0,289	0,387	0,471	0,568

Recta patrón de fenoles totales.

- Se quiere calcular el porcentaje de eliminación de fenoles totales que se consigue en la etapa de oxidación (Fenton) para lo cual se toman dos muestras, una del agua previa a la etapa de oxidación (agua residual del lavado de aceitunas y aceite) y otra al final de la misma. Se realiza la valoración tal como se describe en el apartado *medida de la concentración fenólica* y se mide la absorbancia a 475 nm. Se obtiene una absorbancia de $Abs = 0,201$ para el agua tratada. Sabiendo que la concentración en la muestra inicial es de 41 ppm, calcular el rendimiento en % de eliminación de la concentración de fenoles totales conseguida en la etapa de oxidación. Hacer uso de la recta patrón obtenida en el apartado anterior.
- Si los caudales de entrada al reactor de oxidación (tanque 1) son respectivamente 50 mL/min de agua residual, 10 mL/min de oxidante y 12 mL/min de catalizador, realizar el balance de materia para calcular el caudal a la salida del mismo. Tendremos en cuenta que $\sum F_i \text{ entrada} = \sum F_i \text{ salida}$ siendo F caudales en mL/min.



CUESTIONES

- ¿Llevarías a cabo un mismo proceso de depuración para un agua residual de origen industrial que para una de origen urbano? ¿Por qué?



- 2) ¿Qué dos *efluentes líquidos residuales* se generan en la producción de aceite de oliva por el sistema ecológico actual por centrifugación de dos fases?
- 3) Enumera las etapas principales del proceso de fabricación del aceite de oliva desde el momento de la recepción de la aceituna en la almazara. Representálas en un diagrama de flujo.
- 4) ¿Qué compuestos característicos de estas aguas residuales son los responsables de su fitotoxicidad?
- 5) ¿A qué nivel de tratamiento corresponde la oxidación química avanzada?
- 6) ¿Qué otros oxidantes aparte del peróxido de hidrógeno conoces que se podrían emplear para degradar la materia orgánica por medio de un proceso de oxidación química avanzada?
- 7) ¿Qué compuesto químico empleamos como catalizador de la reacción de Fenton y qué finalidad tiene?
- 8) ¿En qué etapa del proceso se recupera el catalizador?
- 9) Enumera las 4 etapas principales del proceso de depuración descrito para estas aguas.
- 10) ¿Qué objetivos consideras que se persiguen con la depuración de estas aguas?