



Tratamiento y desinfección del agua de lavado de vegetales mediante electro-oxidación. Caso de estudio: agua de lavado de espinacas y lechuga

David Galí Mascarilla ingeniero químico, Centro Tecnológico Leitat
Martí Aliaguilla Cortina licenciado en Ciencias Ambientales, Centro Tecnológico Leitat
Sonia Sanchís Pérez doctora en Ingeniería Química, Centro Tecnológico Leitat
Isabel Forns Agudo licenciada en Biotecnología, Centro Tecnológico Leitat
Anna Serra Clusellas doctora en Ciencias Ambientales, Centro Tecnológico Leitat
F.Xavier Simón Font doctor en Ingeniería Química, Centro Tecnológico Leitat
Ángel Teno licenciado en Biología y máster en Tecnología del Agua, Hidroquímica
Julia García Montaño doctora en Química, Centro Tecnológico Leitat

La actividad agroindustrial en expansión, y en concreto el sector de limpieza y desinfección de productos agroalimentarios, precisa de un consumo muy elevado de agua de alta calidad. El tratamiento de los efluentes de este sector mediante el proceso de electro-oxidación (EO) permite eliminar contaminantes y patógenos presentes en el agua con una gran eficiencia. El presente estudio se centra en las aguas de lavado y desinfección de espinacas y lechuga. Se valida la tecnología de EO a través de la eliminación de materia oxidable y de la capacidad de higienización (eliminación de *Escherichia coli*) hasta alcanzar una calidad de agua que permita su recuperación y reintroducción en el mismo proceso de lavado, con un consumo energético bajo que permita reducir el aporte tanto de agua como de biocidas.

Palabras clave

Electro-oxidación (EO), desinfección, agua de alimentación y bebidas, productos agroalimentarios, especies oxidantes.

Treatment and disinfection of vegetables washing water by electro-oxidation process. Study case: spinach and lettuce washing water

*The agro-industrial food activity is in expansion and particularly the cleaning and disinfection sector of agroalimentary products which requires large amounts of high quality water. The electro-oxidation (EO) treatment of these effluents allows efficient elimination of organic compounds and pathogens. This study is focused in spinach and lettuce washing and disinfection water. The EO technology is validated through oxidable matter removal and sanitation (through *Escherichia coli* removal) up to quality that allows its reuse in the same washing process, consuming low energy and therefore reducing both water and biocides.*

Keywords

Electro-oxidation (EO), disinfection, food and beverage water, agroalimentary products, oxidant species.



1. Introducción

El procesado y preservación de frutas y verduras presenta una de las tasas de crecimiento más elevadas del sector agroalimentario (2,2%) [1], siendo un sector industrial de vital importancia para el suministro seguro de alimentos para la sociedad. Su actividad precisa de grandes consumos de agua fresca de alta calidad y de la adición de productos desinfectantes o biocidas, algunos de los cuales presentan efectos adversos, tanto para el medio ambiente como para los trabajadores y consumidores de dichos productos. Se estima que, dependiendo del subsector o segmento, se puede conseguir entre el 20-50% de reducción del consumo de agua utilizando estrategias de reciclaje y recuperación de aguas [2].

El sector del procesado de fruta y verdura utiliza distintos sistemas de lavado y desinfección de alimentos (inmersión, aspersion, etc.). A menudo se utilizan baños de agua con dosificación de desinfectantes (biocidas). El agua de lavado se purga continuamente, enviando a la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) el agua residual, que contiene, entre otros, materia orgánica, microorganismos, micotoxinas, pesticidas, fitosanitarios, sólidos en suspensión, etc. El baño se restituye periódicamente con agua fresca de alta calidad que necesitará una nueva dosis de desinfectantes para mantener el poder biocida. Esta elevada necesidad de agua y productos químicos puede reducirse a través del tratamiento del efluente mediante el proceso de electro-oxidación (EO) y la reutilización del agua tratada. Además, la aplicación de la tecnología propuesta permite generar *in situ* los compuestos desinfectantes, reduciendo así la cantidad añadida externamente y reduciendo el riesgo asociado a la producción, al trans-

Tabla 1. Potenciales de reducción estándar (E°_{NHE}) de las principales especies oxidantes generadas electroquímicamente.

Especie química	E°_{NHE}
$\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	2,8 V
HClO/Cl_2	1,6 V
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	0,7 V

porte y a la manipulación de reactivos químicos peligrosos.

La EO es un proceso de oxidación avanzada capaz de eliminar microorganismos y materia orgánica, incluyendo compuestos tóxicos y/o no biodegradables, como por ejemplo pesticidas y fármacos, entre otros. El proceso de oxidación puede ser directo (por la acción de la carga eléctrica) o indirecto (mediante la elec-

tro-generación de especies altamente oxidantes, destacando el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), ácido hipocloroso (HClO), hipoclorito (ClO^-), peróxido de hidrogeno (H_2O_2), ozono (O_3), persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), perfosfatos, ferrato, etc.[3]. Estas especies poseen capacidad biocida y de degradación de materia orgánica debido a los altos valores de sus potenciales de oxidación (ver **Tabla 1**).

El uso de electrodos de elevado sobrepotencial de oxígeno favorece la generación electroquímica *in-situ* de radicales hidroxilo a partir de la oxidación del agua (ver **Figura 1**). El radical hidroxilo es la segunda especie química con mayor poder oxidante ($E^{\circ}_{NHE}(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,8 \text{ V}$) después del flúor y, por lo tanto, posee una gran capacidad de degradación de la materia oxidable. Además, en presencia de cloruro (Cl^-) se produ-

Figura 1. Principales reacciones del proceso de electro-oxidación: (a) oxidación parcial del agua en el ánodo (generación de $\cdot\text{OH}$); (b) reducción del agua a H_2 en el cátodo.

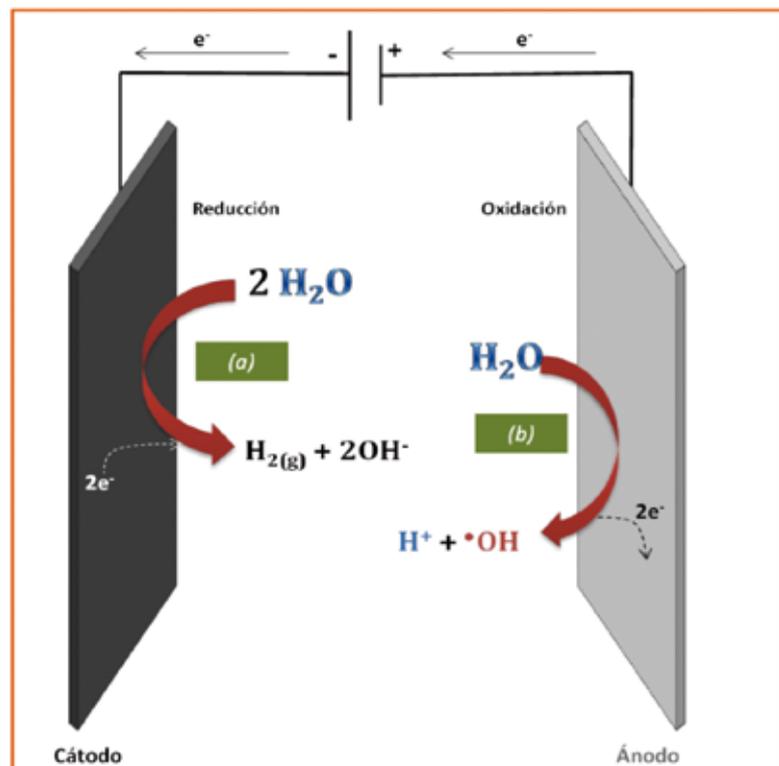


Figura 2.

Destrucción de la membrana celular de una célula de *Saccharomyces* tratada con campos eléctricos (vía de ataque directa) [5].



cen reacciones de oxidación en el ánodo que dan lugar a la formación de hipoclorito. A pH ligeramente ácido, como es el caso del agua real tratada, este hipoclorito forma ácido hipocloroso, ambas especies altamente oxidantes y biocidas.

La eliminación de los microorganismos y patógenos mediante EO se debe, por una parte, a que las descargas eléctricas aplicadas pueden provocar daños en las membranas celulares (**Figura 2**) y en los órganos internos de los microorganismos [4] y, por otra, al ataque producido por las especies altamente oxidantes generadas durante el tratamiento. La electro-oxidación se considera una tecnología efectiva, versátil, innovadora, fácilmente manejable, ambientalmente sostenible, energéticamente eficiente y segura, ya que evita el uso de reactivos químicos peligrosos [3]. Esto, junto al hecho de que la electro-oxidación sea una tecnología con una gran capacidad

Tabla 2. Caracterización inicial de las aguas: espinacas 1, espinacas 2 y lechuga.

Parámetro	Unidades	Caracterización de las aguas originales		
		Espinacas 1	Espinacas 2	Lechuga
DQO	mg O ₂ /L	44	230	910
Turbidez	NTU	48	207	31
pH	-	6,95	5,78	5,67
Conductividad	mS/cm	0,34	1,30	1,70

de desinfección y degradación de compuestos orgánicos, postula esta tecnología como una gran candidata para paliar la problemática del elevado consumo de agua de dicho sector.

La EO permite el reciclaje y la reintroducción de agua en el proceso de lavado mediante la reducción de los principales parámetros de contaminación (microorganismos y carga en materia oxidable) hasta niveles de calidad que permita reciclarla en el proceso de lavado. En este contexto, el objetivo del estudio es evaluar la capacidad de la EO para el tratamiento y la recuperación de efluentes del lavado de espinacas y lechuga mediante la validación del potencial de higienización y la capacidad de oxidación de la materia de distintos tipos de contaminantes, empleando para ello un efluente real de este sector industrial.

2. Materiales y métodos

El presente estudio evalúa el potencial de depuración e higienización de la tecnología de electro-oxidación en tres tipologías de aguas que provienen del lavado de verduras. En concreto, se han utilizado aguas reales procedentes del lavado de espinacas (2 tipos) y del lavado de lechuga, cuyas características se muestran en la **Tabla 2**. Para ello, las aguas seleccionadas se han dopado con *E. coli* ($2,7 \cdot 10^5 - 3,9 \cdot 10^5$ CFU/mL), analizando la concentración de dicha bacteria tras diferentes tiempos de contacto después del tratamiento de EO ($t = 0, 1$ y 24 h). Finalmente, se ha estudiado la posibilidad de adición de NaCl (3 g/L NaCl) con el objetivo de incrementar la generación de especies biocidas de larga vida.

2.1. Celda electroquímica

El estudio se ha llevado a cabo em-

Figura 3. Celda de electro-oxidación de Leitai: (a) diseño 3D de la celda; (b) detalle de los distintos elementos que forman la celda; y (c) foto de la celda.

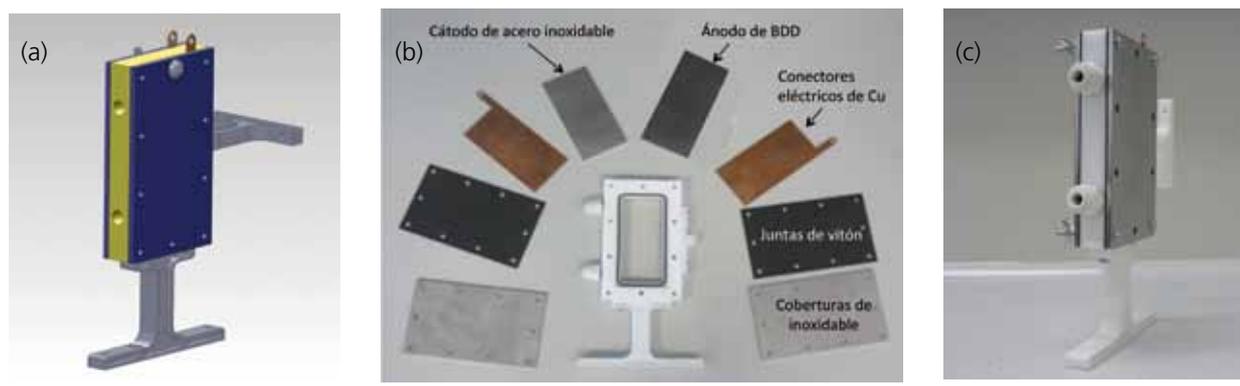




Tabla 3. Características de la celda electroquímica utilizada.

Características de la celda electroquímica			
Material	ánodo	-	BDD/Si
	cátodo	-	Acero Inox 316
Distancia entre electrodos		mm	1,0
Tipo de electrodos		-	Monopolares
Superficie anódica = catódica		cm ²	140
Volumen activo celda		cm ³	14
Tiempo de retención en celda (t _r) para un caudal Q [L/h]		s	50,4/Q

pleando una celda electroquímica prototipo (**Figura 3**), diseñada y construida en el Centro Tecnológico Leitat, que consta de una cámara de agua con un cátodo de acero inoxidable y un ánodo de diamante dopado con boro (BDD), uno de los materiales conocidos con mayor sobrepotencial de oxígeno (aproximadamente 1 V superior al potencial redox estándar de la reacción de evolución de agua a hidrógeno). Las características de la celda se recogen en la **Tabla 3**.

2.2. Métodos analíticos

Los análisis de *E. coli* se han realizado de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 9308-1:2001, con el objetivo de evaluar el efecto de las especies oxidantes electrogeneradas tras largos tiempos de contacto y demostrar el grado de erradicación de la bacteria. La DQO se ha analizado empleando kits comerciales de DQO (Hach Lange). Las especies oxidantes genera-

das se han analizado mediante iodometría, por valoración con tiosulfato sódico en medio ácido con previa adición de ioduro potásico, y cuantificadas en forma de cloro.

3. Resultados

3.1. Higienización y consumo eléctrico en celda EO

En pruebas anteriores al caso de estudio articulado, se estudió el efecto de la densidad de corriente eléctrica (*j*) y del tiempo de retención hidráulico en la celda EO (t_r) sobre la eficacia y eficiencia del tratamiento para la eliminación de DQO, turbidez y patógenos. Se determinó como mejores condiciones experimentadas para un agua industrial real de lavado de espinacas una *j* = 28 mA/cm² y un t_r = 5,9 s; condiciones de operación seleccionadas para ser aplicadas en las aguas del presente estudio.

La **Tabla 4** muestra los resultados obtenidos con distintas aguas indus-

triales reales del sector del lavado de verduras (espinacas1; espinacas2; y lechuga). Los resultados muestran un elevado éxito en eficacia y eficiencia energética para la higienización, logrando en las tres aguas eliminaciones de *E. coli* iguales o superiores al 99,9% a tiempos inmediatos después de haber aplicado el proceso de desinfección. A pesar de no haber detectado crecimiento bacteriano, no se habla de 100% de eliminación a causa del valor límite de detección (LD) del método analítico). Aún así en las tres aguas no se detecta crecimiento de la bacteria tras 24 h del tratamiento, hecho que es de significativa importancia pues demuestra que se mantiene la desinfección de dicha agua, como mínimo, de 1 día. Se podría estimar que en los tres casos se erradican por completo las colonias de *E. coli* puesto que la supervivencia de una sola unidad formadora de colonias de *E. coli* viable/mL (en condiciones óptimas de crecimiento y a causa de su elevada tasa de división celular) tardaría tan solo 5 h y 30 minutos en restablecer una población de 3,9·10⁵ CFU/mL (concentración inicial antes del tratamiento). Estos cálculos se basan en el modelo exponencial típico del crecimiento bacteriano [6].

La higienización a largo tiempo de contacto se consigue gracias a las especies oxidantes de vida larga generadas electroquímicamente (H₂O₂, ClO⁻, HClO, persulfatos...), que prosiguen en el agua tratada

Tabla 4. Porcentaje de eliminación de *E. coli* y consumo eléctrico de la celda electroquímica (condiciones de operación: *j* = 28 mA/cm²; t_r = 5,9 s).

Tipología de agua tratada	Concentración inicial de <i>E. coli</i> (dopada)	Eliminación de <i>E. coli</i> a diferentes tiempos de contacto después del tratamiento EO			Consumo eléctrico asociado a la celda EO
	CFU/mL	Inmediatamente	1 hora	24 horas	kWh/m ³
Espinacas 1	3,9 · 10 ⁵	≥ 99,9%	≥ 99,9%	≥ 99,9%	5,21
Espinacas 2	2,7 · 10 ⁵	≥ 99,9%	≥ 99,9%	≥ 99,9%	2,12
Lechuga	2,7 · 10 ⁵	≥ 99,9%	≥ 99,9%	≥ 99,9%	2,01

atacando los microorganismos incluso después del tratamiento electroquímico. Este hecho ofrece la posibilidad de controlar la concentración de especies oxidantes en el agua a modo de biocida residual y permite automatizar el proceso de desinfección gracias a la posibilidad de instalar automatismos de control y actuación en el proceso.

Los consumos eléctricos asociados a la celda electroquímica del tratamiento de las diferentes aguas se mantienen entre 2,0 y 5,2 kWh/m³. Los valores habitualmente aceptados para la recuperación de aguas tratadas suele situarse entre 1,0 y 2,5 kWh/m³ según los datos bibliográficos [7]. No obstante, pese a que el consumo eléctrico es superior, el balance económico del tratamiento electroquímico es más rentable que el proceso actual (ver apartado 4). También cabe destacar que, a una escala superior, algunos parámetros del diseño de celda se optimizarían, pudiendo reducir así el consumo eléctrico de la celda electroquímica.

El tratamiento actual para la desinfección de espinacas y lechugas precisa de dosis de cloro muy elevadas, de entre 75 y 200 mg/L de cloro [8]. La concentración de especies oxidantes remanentes en el agua después del tratamiento electroquímico se sitúa entre 6 y 9 mg/L de cloro, lo que muestra que la EO es capaz de tener una gran eficacia de higienización incluso sin precisar de concentraciones tan elevadas de oxidantes. No obstante, como el objetivo es desinfectar el alimento, esto no exime de tener que dosificar biocida, ya que la EO permite depurar e higienizar el agua pero el oxidante residual no garantiza la desinfección de la verdura.

Asimismo, se han llevado a cabo experimentos adicionales del proceso de EO añadiendo NaCl en el agua

Tabla 5. Caracterización final de las aguas: espinacas 1, espinacas 2 y lechuga (condiciones de operación, $j = 28 \text{ mA/cm}^2$ y $t_r = 5,9 \text{ s}$).

Parámetro	Unidades	Espinacas 1	Espinacas 2	Lechuga
DQO	mg O ₂ /L	28	148	171
	Reducción	35%	36%	81%
Turbidez	NTU	3	97	30
	Reducción	94%	53%	3%
pH	-	7,11	6,00	5,54
Conductividad	mS/cm	0,39	1,31	1,68
Residual de especies oxidantes	mg/L de Cl ₂	-	6,1	8,9
Consumo energético	kWh/m ³	5,21	2,12	2,01
Coste energético (celda EO)	€/m ³	0,23	0,09	0,09

a tratar (3 g/L NaCl), con el objetivo de aportar cloruros en el agua para aumentar la concentración de hipoclorito generado en la celda electroquímica y evaluar la mejora en la eficacia y la eficiencia. En este caso, el consumo energético aplicado a la celda electroquímica para obtener una eficacia del 99,9% de eliminación de la *E. coli* se reduce aproximadamente en un 80%, siendo un tratamiento más eficiente.

3.2. Eliminación de contaminantes y recuperación del agua

La **Tabla 5** muestra la caracterización final obtenida para las distintas aguas del sector de limpieza y desinfección de verduras utilizadas en la investigación, después de aplicar el proceso de EO bajo las condiciones de operación seleccionadas ($j = 28 \text{ mA/cm}^2$ y $t_r = 5,9 \text{ s}$).

La tecnología permite eliminar entre el 53% y el 81% de la DQO inicial con unos consumos energéticos entre 2,0 y 5,2 kWh/m³. Respecto a la turbidez, los resultados son dispersos, siendo la máxima eliminación en el agua de espinacas 2, con un 86%.

Estos resultados, junto con los de higienización, validan la tecnología

para la depuración y recuperación del agua dentro del mismo proceso. Con las calidades del agua obtenida se estiman reducciones posibles superiores al 50%, valor que coincide con la bibliografía [2].

4. Ventajas del sistema electroquímico y potenciales aplicaciones

La oxidación electroquímica orientada a la higienización y tratamiento de aguas de proceso para su recuperación es una tecnología aplicable a distintos sectores industriales en los que se utilizan flujos acuosos para el lavado y desinfección de productos, circuitos, instalaciones o superficies. En estos casos, se aconseja la realización de estudios de optimización para verificar la eficiencia de la tecnología, la eficacia de higienización, la capacidad de recuperación del agua y el coste económico.

La EO es una tecnología que permite reducir el aporte de agua y permite reducir el consumo de productos químicos desinfectantes (por ejemplo biocidas). Esto significa que permite ahorrar tanto en costes directos como en costes indirectos asociados a su uso, transporte y almacenaje. La **Figura 4** muestra el coste económico



del tratamiento de la desinfección de agua de espinacas (espinacas 1) actual teniendo en cuenta un residual de cloro de 75 mg/L y se compara con el coste que tendría la introducción de la EO (sin y con 3 g/L NaCl). Nótese que en estos balances no se incluyen costes de equipos auxiliares, mantenimientos y amortizaciones, ni costes en la adecuación del agua fresca.

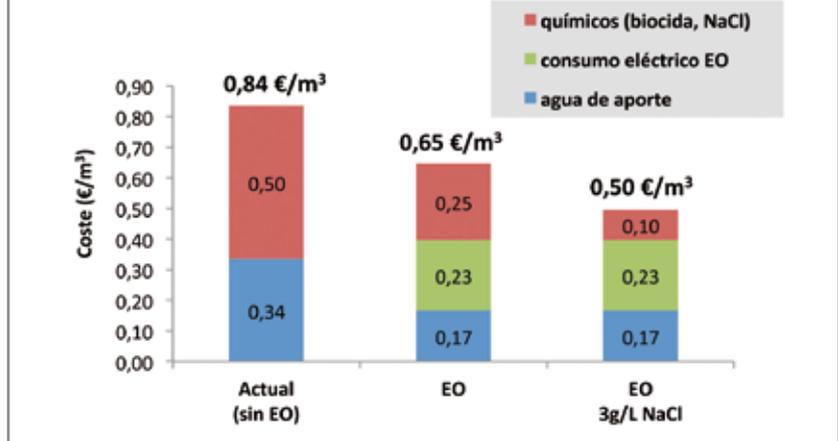
El análisis económico muestra que el coste económico actual (sin EO) es de 0,84 €/m³ y está compuesto del coste que tiene propiamente el agua de aporte (coste agua [9] = 0,34 €/m³) más el coste de desinfectante. Con la introducción de la EO el coste se puede reducir un 23% (0,65 €/m³) gracias una reducción del 50% del consumo de agua [2] y de desinfectante a pesar de que se deba tener en cuenta el coste eléctrico (coste eléctrico[10] = 0,044 €/kWh). Asimismo, el coste se puede reducir hasta el 40% (0,50 €/m³) con la adición de NaCl. La adición de sal permite eliminar la dosificación de biocida, manteniendo los mismos consumos, eléctrico y de agua de aporte, que en la EO sin sal, ya que el desinfectante es generado electroquímicamente.

Además, la minimización del uso de biocidas reduce el impacto que puede tener sobre los trabajadores, instalaciones, medio ambiente y calidad final del producto alimentario, reduciendo el riesgo de sobredosificación y minimizando la generación de residuos tóxicos y peligrosos a gestionar y los efectos negativos sobre el medio ambiente.

5. Conclusiones

Mediante la investigación realizada en las instalaciones del Centro Tecnológico Leitat se verifica que la tecnología de EO, aplicada a un efluente real del sector del lavado de verduras, es una tecnología con una alta efica-

Figura 4. Coste económico del proceso de lavado y desinfección (agua espinacas 1) actual (sin EO, agua de aporte con 75 mg/L de cloro); EO ($j = 28 \text{ mA/cm}^2$; $t_r = 5,9 \text{ s}$ y reducción del 50% del agua de aporte con 75 mg/L de cloro); y EO ($j = 91 \text{ mA/cm}^2$; $t_r = 5,9 \text{ s}$; 3 g/L NaCl, y reducción del 50% agua aporte y sin necesidad de dosificación de desinfectante).



cia y eficiencia en la eliminación de carga contaminante y en la higienización. Se estima que se alcanza la eliminación total de una carga de $\sim 10^5$ CFU/mL de *E. coli* y una reducción porcentual de DQO superior al 50% operando a una densidad de corriente (j) de 28 mA/cm² y un tiempo de retención (t_r) de 5,9 s. Además, se ha demostrado que el efluente permanece sin recrecimiento de *E. coli* después de un día de ser tratada.

El consumo eléctrico del tratamiento del agua del lavado de espinacas y de lechuga se sitúa en 2,0-5,2 kWh/m³.

Según el estudio económico comparativo realizado, la incorporación de la EO en el tratamiento de estas aguas permite unas reducciones del coste económico del tratamiento de un 23% a un 40% situándose entre 0,50-0,65 €/m³. El ahorro económico proviene de la reducción tanto en el agua de aporte como en la reducción del uso de desinfectantes ya que estos son generados electroquímicamente.

Se concluye que la electro-oxidación es una tecnología factible y viable con un gran potencial de apli-

cación en el sector de alimentación y bebida. Asimismo, en otros sectores y procesos con elevados consumos de agua, la electro-oxidación también puede ser una alternativa factible. Entre estos cabe destacar el sector químico y farmacéutico, el sector hospitalario, en instalaciones y circuitos de refrigeración, etc.

Bibliografía

- [1] Eurostat (2009). European Business: facts and figures. Chap. 3: Food, beverages and tobacco.
- [2] Ölmez, H. (2009). Potential alternative disinfection methods for organic fresh-cut industry for minimizing water consumption and environmental impact. LWT - Food Science and Technology, vol. 42, núm. 3, págs. 686-693.
- [3] Martínez, C.A.; Brillas, E. (2009). Applied catalysis. B. Environmental, vol. 87, núm.3-4, págs. 105-145.
- [4] Teissie, N.E. (2002). Bioelectrochemistry, vol. 55, págs. 107-112.
- [5] Barbosa-Cánovas, G.V.; Pothakamura, U.R.; Palou, E.; Swanson, B.G. (1999). Conservación no térmica de alimentos. 288 págs.
- [6] Kumar, P; Libchaber, A. (2013). Pressure and temperature dependence of growth and morphology of *Escherichia coli*: experiments and stochastic model. Biophys J., vol. 105, núm. 3, págs. 783-793.
- [7] Maestu, J. Oficina de Naciones Unidas de apoyo al Decenio Internacional para la Acción 'El agua, fuente de vida' 2005-2015. El agua y la energía: retos y oportunidades. Conama 2015, Madrid.
- [8] Programa de Inocuidad Alimentaria. Manual técnico de desinfección poscosecha. Comité Estatal de Sanidad Vegetal de Baja California.
- [9] Factura del agua para suministros comerciales/industriales año 2014. Factura comercial-industrial v. 2 2/2. Aigües de Barcelona.
- [10] Institut Català de l'Energia (ICAEN). Hoja informativa de los precios de la energía, núm. 468, 16 de octubre de 2015.