



Proyecto Life WaterReuse: Gestión eficiente del agua en industrias con elevada carga orgánica

El proyecto Life WaterReuse ha demostrado ser capaz de eliminar carga orgánica en efluentes, independientemente del origen de la misma, lo que permite reutilizar aguas de proceso con el consiguiente ahorro económico y reducción de la huella hídrica. Se han utilizado tres tecnologías consideradas como mejores técnicas disponibles que logran eliminar totalmente cualquier materia orgánica que contamine el agua. El proceso se complementa con placas solares que generan la energía necesaria para operar el prototipo y que mediante un sistema automático permite reducir a cero la huella de carbono del prototipo.

Palabras clave

Mejores técnicas disponibles, reutilización de agua, membranas, electro-oxidación, fotoquímica, energías renovables, huella de carbono.

LIFE WATERREUSE PROJECT: IMPROVING WATER MANAGEMENT EFFICIENCY AT INDUSTRIES WITH ORGANIC LOAD

Life WaterReuse Project has demonstrated the viability of destroying organic charge present in wastewaters regardless of the origin, allowing the reuse of process water leading to reduction of both costs and hydric footprint. Three techniques considered as best available techniques have been used to totally remove any type of organic matter polluting water. The process includes solar panels which generate energy needed to run the prototype and includes also an automatic system able to reduce to zero the prototype's carbon footprint.

Keywords

Best available techniques, water reuse, membranes, electro-oxidation, photochemistry, renewable energy, carbon footprint.

Pedro Trinidad Cabezas

doctor en Ciencias Químicas,
Destilerías Muñoz Gálvez, S.A.

Pedro Muñoz Gómez

licenciado en Ciencias Químicas,
Destilerías Muñoz Gálvez, S.A.

José Aguirre Jiménez

licenciado en Ciencias Químicas,
Destilerías Muñoz Gálvez, S.A.

Inmaculada Castellar García-Nieto

ingeniera agrónoma,
Destilerías Muñoz Gálvez, S.A.

Manuel Susarte Rogel

licenciado en Ciencias Químicas,
Destilerías Muñoz Gálvez, S.A.

Toñi Pinilla Cortijo

licenciada en Ciencias Químicas,
Destilerías Muñoz Gálvez, S.A.

Luis Miguel Ayuso García

doctor en Ciencias Químicas,
Centro Nacional de la Conserva
y Alimentación



1. INTRODUCCIÓN

En España, el año 2015 se ha cerrado como el más cálido, empatado con 2011, desde que hay datos históricos. 2016 no ha empezado de forma distinta, calificándose el mes de enero de "extremadamente cálido". Además, los valores pluviométricos registrados han sido un 20% menos de lo considerado normal [1]. Este es uno de los efectos del cambio climático en las regiones mediterráneas europeas que, junto con la reducción de las precipitaciones anuales y disminución del caudal anual de los ríos, entre otros, hacen que la cuenca mediterránea, y en concreto el sureste español, se torne hacia un clima casi desértico.

La escasez del agua y las sequías repercuten tanto a nivel medioambiental como a nivel económico. Según la Agencia Europea del Medio Ambiente (AEMA), el ser humano extrae una media del 13% de todos los recursos renovables y accesibles de agua dulce de masas de agua naturales, tanto superficiales como subterráneas [2].

La Unión Europea, consciente de la problemática entorno al agua, estableció la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE, con el fin de desarrollar estrategias de gestión sostenible, aumentar la disponibilidad de este recurso y proteger su calidad para las necesidades de las personas y del medio ambiente.

España, según datos de Eurostat para el periodo 1985-2009, extrajo más del 20% del total de sus recursos hídricos; tratándose de un porcentaje indicativo de estrés hídrico [2]. Centrándose en la industria, los consumos de agua son muy elevados: en el año 2014, el consumo de agua de la industria agroalimentaria (alimentación, bebidas y tabaco) supuso un 34,8% de la consumida por

todo el sector industrial, mientras que en el sector químico y farmacéutico supuso un 20,6% [3].

La gestión del agua industrial y de uso público puede mejorarse mediante procesos de producción más eficientes, dispositivos de ahorro y reutilización, planificaciones urbanas más adecuadas, llegando incluso a reducir el consumo entre un 20 y un 50%, según estudios.

Las políticas medioambientales y de responsabilidad social corporativa de las industrias van encaminadas hacia la reutilización del agua, ya que se trata de una de las principales medidas de ahorro. No obstante, para que el agua pueda ser reutilizada, bien como reincorporación al proceso productivo o a otros auxiliares o bien para minimizar el volumen de efluentes vertidos, debe contar con una calidad adecuada.

2. EL PROYECTO WATERREUSE

El proyecto WaterReuse [4], cuya parte experimental ha finalizado en el último trimestre de 2015, se ha desarrollado con el fin de reutilizar el agua procedente de efluentes con elevada carga orgánica. Ha sido cofinanciado por el programa Life [5], un instrumento financiero europeo de apoyo a los proyectos innovadores de medio ambiente y conservación de la naturaleza.

El proyecto, establecido y desarrollado íntegramente en la Región de Murcia, cuenta con dos beneficiarios, por un lado, Destilerías Muñoz Gálvez (www.dmg.es), industria del sector química fina aplicada a esencias y aromas, que ha liderado el proyecto siendo la responsable del diseño, construcción y operación de un prototipo que aborda la depuración de efluentes complejos y la reutilización del agua de proceso en la industria y, por otro lado, como

entidad asociada, el Centro Tecnológico Nacional de la Conserva y la Alimentación (www.ctnc.es), cuya función ha sido transferir la tecnología desarrollada a empresas del sector agroalimentario.

El objetivo primordial del proceso ha sido el desarrollo, validación y diseminación de un sistema sostenible y adecuado para la reutilización de efluentes complejos con elevada carga orgánica, sin diferenciar el tipo de compuesto o naturaleza tóxica y cuyo tratamiento con métodos biológicos convencionales no funciona o tiene una eficacia limitada. Esto es debido a la naturaleza de los efluentes, constituidos mayoritariamente por contaminantes orgánicos refractarios, que hacen prácticamente inviable el tratamiento biológico pudiendo causar daños a la flora microbiana.

Utilizando energías renovables, se ha conseguido reutilizar el 95% del agua tratada, con la eliminación del 100% en sólidos en suspensión totales (SST) y la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) por debajo de los parámetros que son considerados adecuados para su reincorporación al proceso industrial. Además, no solamente se

FIGURA 1. Contenedor que alberga el prototipo WaterReuse.



TABLA 1

VENTAJAS DEL SISTEMA WATERREUSE FRENTE A EDAR BIOLÓGICO

Variable en el efluente	WaterReuse	Tratamiento aerobio
Altas DQO	Puede tratar DQO muy altas	Limitado a DQO medias y bajas, no acepta valores altos
Toxicidad para microorganismos	Insensible a la toxicidad	Sensible a la toxicidad, pudiendo llevar a la muerte de las bacterias y fin del tratamiento
Cambios de caudal y composición	No afectan al sistema	Influyen negativamente pudiendo llevar a la inhibición del tratamiento
Formación de lodos/fangos	Mínimos: solo el rechazo de filtración. Fotoquímico y electro-oxidación no generan	Hasta el 60% de la DQO inicial sale en forma de fango, al que hay que añadirle el agua retenida
Espacio ocupado	Mayoritariamente los tanques con efluente. Membranas y electro-oxidación, muy poco espacio	Grandes tanques de digestión con tiempos de residencia de hasta semanas, especialmente para sustancias refractarias. Tanques de sedimentación grandes y línea de fangos
Automatización/trabajo manual	Automatizable, casi sin trabajo manual	Automatizable pero necesita trabajo manual, especialmente en la zona de fangos
Consumo energético	Minimizado por la generación eléctrica con paneles solares y uso de fotoquímica	Elevado, principalmente en equipos de aireación
Ampliaciones	Muy modular y sencilla, no necesita obras	Necesita obra civil y superficies importantes
Transporte	El sistema de tratamiento es de reducidas dimensiones y puede instalarse en contenedores para su transporte	Construcciones en obra civil permanente. No es posible el transporte de la instalación
Puesta en Marcha y parada	Instantáneas, "apretar un botón"	Largos tiempos (semanas-meses) de crecimiento y adaptación de la flora bacteriana. Si para y muere la flora, hay que iniciar el proceso
Capacidad reutilización del agua	Muy alta, especialmente en DQO, y contenido bacteriano	Necesita de tratamiento terciario
Calidad microbiológica del agua tratada	Virtualmente exenta de bacterias por filtración y destrucción oxidativa	Necesita de tratamiento terciario para cumplir
Huella de carbono	No hay emisión de CO ₂ procedente de respiración celular. Energía usada procedente en parte de paneles solares	Aumenta huella de carbono por el uso de energía eléctrica para aireación, y emisión directa de CO ₂ procedente de respiración celular

TABLA 2

CARACTERIZACIÓN DE FLUENTES. Nota: En el sector golosinas, los datos iniciales son tan elevados porque se hicieron ensayos sin filtrar las aguas previamente. En el sector oleico, los datos corresponden a efluentes de dos procesos muy distintos dentro de la almazara, por eso hay tanta diferencia entre los valores máximos y mínimos de DQO y DBO.

Sector de procedencia del efluente	DQO (ppm)	DBO (ppm)	COT (ppm)	SST (ppm)	Aceites y grasas (ppm)
Lácteos	28.778 - 10.500	20.145	3.472	3.100	1,2
Golosinas*	81.551 - 43.119	38.000 - 22.000	27.215 - 12.100	22.880 - 1.840	-
Encurtidos	37.300 - 9.692	21.500 - 4.650	6.485 - 4.576	2.190 - 480	66 - 26
Oleico*	29.416 - 5.738	14.800 - 3.200	-	6.475 - 550	93 - 2
Química fina	147.200 - 10.700	25.000 - 1.000	33.623 - 2.179	98 - <10	12 - <1



consigue mejorar la gestión hídrica, sino también reducir la huella de carbono, ya que los resultados del proyecto suponen una importante disminución en el consumo de agua y en los costes asociados, disminuyendo a su vez la emisión de gases de efecto invernadero (**Figura 1**).

WaterReuse se ha diseñado utilizando tres de las tecnologías consideradas como 'mejores técnicas disponibles' en los documentos BREF de la Comisión Europea: filtración con membranas (ultrafiltración y nanofiltración), electroquímica y fotocatalisis.

Se trata, pues, de un reto tecnológico en un proyecto innovador, que puede suponer un gran avance en el tratamiento de efluentes para las industrias del sector químico y para las del agroalimentario (**Tabla 1**).

3. CARACTERIZACIÓN DE EFLUENTES

Se han tratado efluentes procedentes de diversos sectores industriales, por un lado, de la industria de química fina y, por el otro, de las industrias oleica, láctea, encurtidos y golosinas, estas últimas englobadas

en el sector agroalimentario. Se ha realizado una exhaustiva caracterización inicial de todos ellos (**Tabla 2**). Además, se puede puntualizar que dentro de la misma industria se han encontrado vertidos de características muy diferentes, como es el caso de la industria oleica. En la **Tabla 2** de caracterización de efluentes, se han incluido los valores iniciales más extremos de cada parámetro, no correspondiendo los valores a un mismo ensayo.

De los resultados obtenidos en la caracterización inicial de los efluentes, se pueden concluir los siguientes resultados: en cuanto a la DQO los valores más elevados se han registrado en el sector de química fina (hasta 147.200 ppm), aunque también se han obtenido valores cercanos a las 10.000 ppm. Esto depende de la procedencia del efluente.

En las empresas de golosinas, también los valores de DQO son elevados (43.119-81.551 ppm), observándose que un mismo efluente puede variar mucho su concentración de DQO según se haga una filtración inicial para quitarle las partículas en suspensión o no. Es decir, una parte

muy importante de la DQO se debe a sólidos en suspensión.

Respecto a la demanda biológica de oxígeno (DBO), se han obtenido los valores esperados relacionados con la DQO, manteniéndose la relación DQO/DBO entre 2 y 4. Sin embargo, en algún caso se ha observado que dicha relación asciende hasta aproximadamente 10, lo que indica la baja biodegradabilidad de la carga contaminante.

En cuanto al carbono orgánico total (COT), se ha observado que la relación DQO/COT es una constante dependiente de las especies contaminantes y, al inicio de los tratamientos, oscila entre valores de 2,5 a 4,5 aproximadamente.

Por su parte, los efluentes de la industria de encurtidos presentan una alta conductividad eléctrica (27,70-72,90 mS/cm), siendo muy difíciles de tratar por métodos convencionales (tratamientos biológicos), ya que además, contienen compuestos fenólicos difícilmente biodegradables. Como se evidenciará más adelante, se ha demostrado la idoneidad de estos efluentes para el tratamiento electroquímico.

	pH	Conductividad eléctrica (mS/cm)	Microbiología	Pesticidad y plaguicidas (ppm)	Metales pesados (ppm)	Ecotoxicología (Equitox/m ³)
	3,42	20 - 5	No encontrados	< LDE	No encontrados	10,57
	10,93 - 3,46	3,25 - 1,41	Enterococos Escherichia coli	< LDE	No encontrados	5,1
	4,20 - 3,76	72,90 - 27,70	Clostridium perfringens	Presentes	Zn: 4,21 - 1,41	10,77
	5,86 - 4,70	2,49 - 2,01	Escherichia coli 65.000 - <100 (cfu/100 ml)	< LDE	No encontrados	-
	8,62 - 1,52	14,68 - 1,11	No encontrados	< LDE	No encontrados	8,1

En cuanto a los valores obtenidos en SST, en la industria de química fina son casi despreciables (<10-98 ppm). Por el contrario, en las empresas de golosinas se alcanzan unos valores muy elevados (1.840-22.880 ppm).

Respecto al pH, las industrias que presentan valores más extremos son la de química fina (1,52-8,62) y la de golosinas (3,46-10,93), mientras que los valores más estables los encontramos en encurtidos (3,76-4,20) y oleico (4,70-5,86).

Del resto de parámetros analizados, tales como microbiológicos, toxicológicos, metales pesados y plaguicidas, no se han observado valores significativos, a excepción de algunos valores puntuales que superan los límites establecidos, pero sin mayor trascendencia estadística.

4. DESCRIPCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS UTILIZADAS

4.1. ULTRAFILTRACIÓN Y NANOFILTRACIÓN

Los sistemas de ultrafiltración y nanofiltración se basan en la separación física a tamaño molecular de los contaminantes presentes en el efluente. Para ello, se hace pasar el efluente a través de unas membranas porosas, obteniéndose un permeado libre de sólidos, coloides y moléculas superiores al tamaño del poro de la membrana. En la membrana, la dirección del flujo permeado es perpendicular a la del efluente, minimizando la deposición de sedimentos filtrados y evitando así la obturación de las membranas (**Figura 2**).

4.2. ELECTROOXIDACIÓN

El tratamiento electroquímico supone una solución eficaz para la destrucción de compuestos no ade-

FIGURA 2. Interior contenedor. Tratamiento por membranas y electroquímico.



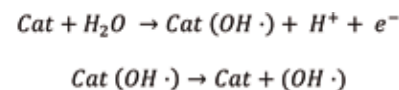
cuados para ser tratados por medios biológicos. Dichos compuestos tienen una DQO recalcitrante, es decir, que se destruye muy lentamente por métodos tradicionales o, incluso, que puede dañar a los microorganismos del medio.

La técnica se basa en el poder oxidante que se genera en el ánodo de una celda electroquímica. En la celda se aplica una diferencia de potencial entre ánodo y cátodo y se hace pasar una cantidad de corriente determinada sobre un efluente que debe ser conductor (electrolito). Debido al fuerte poder oxidante logrado en el ánodo, se produce la oxidación directa de los compuestos orgánicos presentes, que es además acompañada con la generación de radicales hidroxilo, que a su vez reaccionan con la materia orgánica oxidándola y pasando por reacciones intermedias hasta su mineralización total en forma de carbonatos y, con ello, a la completa eliminación del contaminante orgánico.

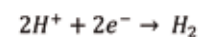
El ánodo está formado por un metal estable en las condiciones de reacción y recubierto de un catalizador con un alto sobrepotencial a la

producción de oxígeno. A su vez, en el cátodo se produce la reducción del agua, generándose hidrógeno, susceptible de ser aprovechado.

A continuación se muestran las reacciones producidas en los dos electrodos: ánodo (**Reacción 1**) y cátodo (**Reacción 2**):



Reacción 1

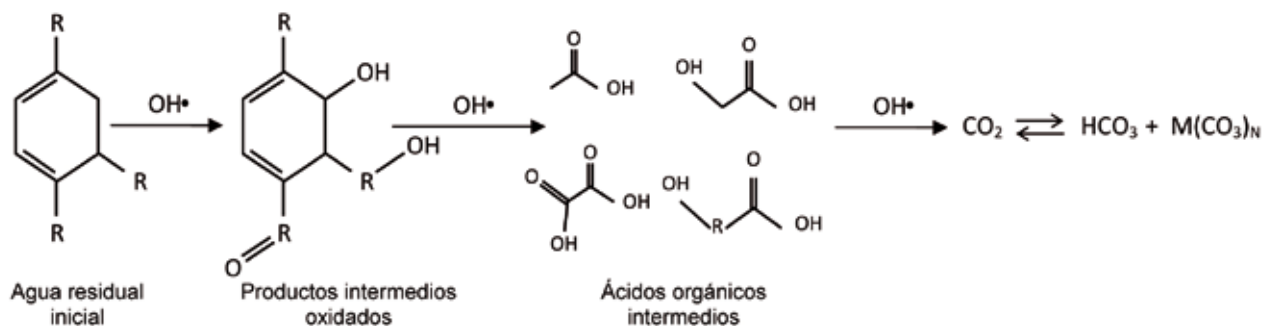


Reacción 2

Los radicales hidroxilo formados en el ánodo actúan como oxidantes según mecanismos de reacción semejantes a los de la **Figura 3**. Esta **Figura 3** muestra el mecanismo de reacción en la oxidación electroquímica por medio de radicales hidroxilo. Se muestran varios pasos de reacción, cada vez en estado de oxidación más avanzado. Como uno de los intermedios se pasa siempre por ácidos carboxílicos como último paso antes de la mineralización total



FIGURA 3. Esquema teórico de reacción de oxidación electroquímica con pasos intermedios.



hasta el equilibrio carbonato/bicarbonato/dióxido de carbono.

En ensayos realizados utilizando como trazador interno propilenglicol, se ha corroborado la hipótesis anterior, ya que en las fases intermedias se han detectado ácidos orgánicos y, más concretamente, se ha revelado la presencia de ácido acético mediante cromatografía de gases. El ácido acético ha sido detectado como intermedio de reacción en todos los ensayos en los que se ha buscado la presencia de intermedios de reacción, independientemente de la naturaleza del contaminante inicial. Se entiende así que el ácido acético es un intermedio habitual en la cadena de degradación por oxidación electroquímica de contaminantes de naturaleza orgánica.

4.3. FOTOCATÁLISIS

La fotocatalisis, al igual que el tratamiento electroquímico, es otro tipo de los llamados procesos de oxidación avanzada (POA), basados en la formación de radicales hidroxilo para destruir la materia orgánica contaminante. En este caso, se utiliza un semiconductor como catalizador fotosensible que activado por la luz solar hace que se generen los radicales hidroxilo que modificarán químicamente los contaminantes, convirtiéndolos en sustancias más biodegradables o logrando la mine-

ralización de los mismos. El catalizador utilizado es el dióxido de titanio (TiO_2), ya que sus propiedades, lo hacen idóneo a tal fin. Es muy activo para la fotocatalisis, relativamente barato, resistente a la corrosión e inerte química y biológicamente (Figura 4).

5. CONDICIONES DE OPERACIÓN

Todas las señales de proceso del prototipo WaterReuse están conectadas a un PLC (*Programmable Logical Control*), que es capaz de controlar automáticamente el sistema. Mientras que los puntos de consigna se pueden fijar mediante un dispositivo tipo Scada (*Supervisory Control and Data Acquisition*). Además, mediante los controladores PID (Control Proporcional Integral Derivativo), se

consigue la operación automática y la consecución de puntos óptimos de operación, incluyéndose la posibilidad de operar bajo huella de carbono 'neutra' (automatismo que conoce la energía generada por las placas solares y aplica esa misma potencia al tratamiento utilizado). El prototipo cuenta con un analizador en continuo de carbono orgánico total (COT), mientras que el resto de parámetros analíticos, DBO, DQO, pH, conductividad, turbidez, etc., han sido analizados en el laboratorio a partir de muestras discretas (Figura 5).

El primer paso en el proceso sería una filtración preparativa con el fin de evitar que sólidos en suspensión superiores a $10 \mu\text{m}$ pasen a los distintos tratamientos. Tras ella, el

FIGURA 4. Detalle de la fotocatalisis.



FIGURA 5. Vista de las placas solares que alimentan el prototipo.



efluente es conducido a una de las cuatro líneas de tratamiento (ultrafiltración, nanofiltración, electroquímico y fotocatalisis), según el tipo de efluente y grado de contaminación del mismo, pudiendo trabajar de forma aislada e independiente. Cada línea está dotada de un tanque con sistema de recirculación, bomba, sistema de refrigeración por intercambiador de calor, así como mediciones en continuo de paráme-

tros de caudal, temperatura, presión y control de carga orgánica total, mediante un analizador en línea de COT (carbono orgánico total).

En la ultrafiltración y nanofiltración el sistema se ha operado en circuito cerrado, logrando un ahorro energético importante. En las filtraciones por membranas se ha mantenido constante el caudal de permeado, gracias a la actuación sobre una válvula controlada por un PID, permitiendo la variación de la presión transmembrana.

Los parámetros claves en estos tratamientos son el caudal real permeado, la presión transmembrana aplicada y la temperatura, controlándose sus valores y registrándose en todos los ensayos.

Por su parte, el reactor fotoquímico se ha operado siempre de forma estática, es decir, sin variar la orientación ni inclinación del equipo respecto del sol. Únicamente ha sido conectado en condiciones lumínicas muy favorables, con el fin de captar la máxima radiación solar. Además, y para evitar una disminución de la

oxidación por falta de O₂ disuelto en agua, se ha aportado aire al sistema.

En cuanto al tratamiento electroquímico, se ha operado en condiciones galvanostáticas, es decir, a intensidad constante. Los principales valores registrados han sido voltajes, intensidades y temperatura de operación. En los ensayos con distintos efluentes, se han variado las densidades de corriente y, al igual que en todos los tratamientos, la temperatura ha sido controlada mediante un intercambiador de calor.

6. RESULTADOS

Tras los ensayos realizados se ha observado que el tratamiento con membranas puede reducir la DQO de un efluente, medida como grado de contaminación, entre un 20 y un 67%. Además, es capaz de eliminar totalmente los SST y de reducir la turbidez hasta valores muy bajos, en torno a 1 NTU. El tamaño de las moléculas contaminantes del efluente es la variable clave en la eficacia del tratamiento, ya que este sistema se basa en la separa-

Sector de procedencia del efluente	DQO inicial (ppm)	DQO final (ppm)	Reducción DQO (%)	Permeado membranas DQO (ppm)	Energía consumida en membranas (kWh/kg DQO)	H ₂ (kg/m ³)	Energía consumida en electroquímico (kWh/kg DQO)	Energía consumida total (kWh/kg DQO)
Golosinas (2)	60.800	106	99,83	50.400	2,64	4,77	32,47	35,11
Encurtidos (2)	14.200	135	99,05	12.000	12,50	2,35	27,75	40,25
Oleico (1)	22.900	0	100	9.500	2,05	1,80	73,01	75,07
Oleico (2)	13.200	574	95,65	4.390	3,12	0,80	39,99	43,11
Química fina (1)	54.100	21	99,96	28.200	2,22	1,00	29,72	31,94
Química fina (5)	61.200	1,2	99,99	45.600	4,56	3,32	37,80	42,36
Química fina (11)	77.500	117	99,85	60.800	4,20	3,84	22,68	26,88
Química fina (18)	147.200	83	99,94	124.000	2,86	5,92	9,66	12,52
Química fina (20)	60.300	72	99,88	N/A	N/A	1,57	17,56	17,56
Química fina (21)	81.200	212	99,74	N/A	N/A	4,12	26,74	26,74



ción de partículas según el tamaño de poro de la membrana. Además, el ensuciamiento o incrustaciones de las membranas, aunque hacen que aumente la presión transmembrana, no hacen perder eficacia en la separación (Tabla 3).

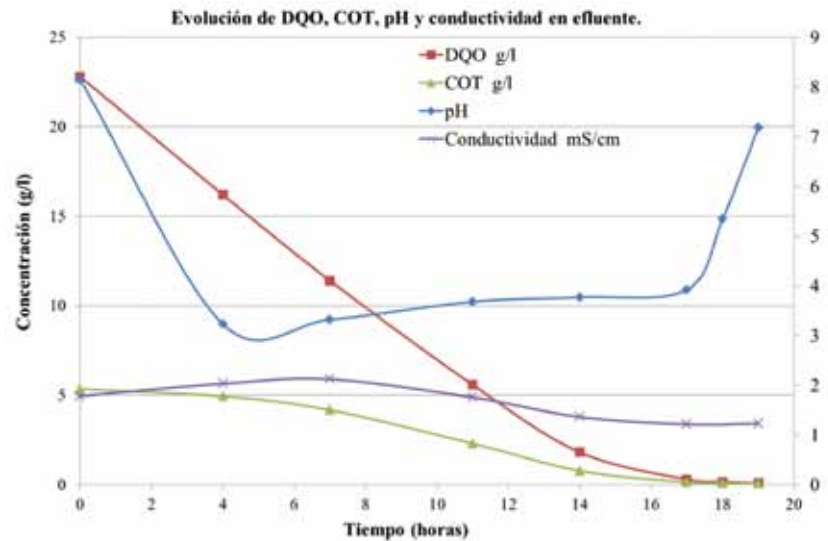
De los resultados obtenidos se deduce que no se puede tratar el efluente únicamente mediante membranas, ya que el nivel de contaminación residual es superior a los parámetros de vertido y, por tanto, debe complementarse con otro tratamiento más eficaz a bajas concentraciones de DQO. Desde el punto de vista económico, se puede considerar el tratamiento con membranas un excelente pretratamiento para la electrooxidación.

El tratamiento fotoquímico ha demostrado ser muy lento en comparación con los otros procesos, tanto de membranas como electroquímico, por lo que la idea inicial de acoplarlo en serie no sería posible al generar un superávit constante de efluente a tratar en el reactor. Tal y como se menciona en la bibliografía, este tratamiento es más adecuado para bajas concentraciones iniciales de DQO (del orden de cientos de ppm), frente a los niveles que se encuentran en los efluentes reales. La ventaja de este sistema es básicamente su bajo coste operativo.

En cuanto al tratamiento electroquímico, se ha demostrado que es muy eficaz en la descontaminación de efluentes, consiguiéndose valores residuales virtualmente nulos de DQO. El sistema es una herramienta muy eficaz en la destrucción de cualquier contaminante en cualquier concentración.

En la Figura 6 se muestra un ensayo típico de electro-oxidación en el cual se aprecia una caída lineal de la concentración frente al tiempo en

FIGURA 6. Evolución de DQO, COT, pH y conductividad frente a tiempo.



casi todo el transcurso del ensayo. El pH evoluciona inicialmente hacia valores de mayor acidez debido a la formación de especies intermedias con carácter ácido como se ha mostrado anteriormente. Este pH bajo se mantiene durante gran parte de la electrólisis debido al equilibrio que se mantiene entre el ácido formado a partir de la oxidación del efluente inicial y el ácido mineralizado, que posteriormente desaparece por el equilibrio ácido carbónico-bicarbonato-carbonatos, dependiente del pH. Al final de la electrólisis, cuando ya no queda apenas contaminante inicial, los ácidos intermedios no se reponen y estos van siendo mineralizados a carbonato aumentando finalmente el pH del efluente, hasta un valor de pH entre 7 y 8.

Analizando la DQO en la Figura 6, se distinguen dos zonas: una primera claramente lineal, y el decrecimiento cada vez con menos pendiente en la segunda. La primera zona, de máxima eficacia, se denomina de transferencia de carga y en ella toda la corriente es empleada en la reacción principal. En esta zona la concentración de sustancia electro-

lizable es suficiente para reaccionar con toda la intensidad disponible en los electrodos. Mientras, en la zona de decaimiento exponencial negativo, el control es por transferencia de materia, esto es, no existe en los electrodos suficiente sustancia electrolizable para reaccionar con toda la corriente suministrada, por lo cual se produce una reducción tanto de la eficacia como de la velocidad de destrucción del contaminante.

La primera zona lineal, puede ser modelada por la ecuación:

$$DQO = DQO_0(1 - at)$$

siendo a un parámetro igual al cociente entre el producto del área de electrodo y la constante de transferencia de masa y el volumen del electrolito:

$$a = Ak_m/V_r$$

La zona exponencial negativa ha sido modelada como:

$$DQO_t = \alpha DQO_0 \exp\left(-at + \frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$$

siendo α el cociente entre la intensidad real aplicada y la intensidad límite, definida esta última como:

$$I_L = nFk_m DQO$$

donde n es el número de electrones de la reacción de oxidación del efluente.

En la **Tabla 4** se compara la destrucción estandarizada de dipropilenglicol bajo tres condiciones de operación diferentes. Se observa que de media para todo el tratamiento el ahorro de energía puede ser desde el 36% hasta el 69%.

Considerando los tres ensayos en su totalidad, puede observarse, como en términos relativos, la mayor velocidad de tratamiento se logra aplicando la mayor densidad de corriente (1.500 A/m²), triplicándose su cinética. Con combinación de densidades de corriente según el ensayo 10 (750-375 A/m²), se logra disminuir el consumo eléctrico un 36,61%, ralentizando el tratamiento.

Si se considera exclusivamente la primera zona, las velocidades de tratamiento para los tres efluentes son parecidas en todos los casos, mientras que el consumo (normalizado por kg de DQO destruida) es inferior entre un 24,74% y un 69,56% frente a la media del tratamiento aplicando 1.500 A/m². Esto confirma la ineficiencia eléctrica del sistema siempre dentro de la zona dos de tratamiento. Finalmente, comparando los valores de velocidad de tratamiento en la zona dos, se ve que disminuyen enormemente (por ejemplo, -1,51 frente a -0,74) y prácticamente la velocidad se reduce a la mitad en términos relativos, mientras que el consumo se dispara. Esto se aprecia claramente al comparar los datos de consumo de la zona uno con la zona dos.

En la **Figura 7** se muestra un ensayo en el que se ha utilizado un trazador, propilenglicol, para seguir el valor concreto de la concentración del contaminante.

El motivo de seleccionar el propilenglicol como trazador ha sido que se trata de una sustancia no tóxica, comercial, fácilmente disponible, de uso habitual en este sector de actividad y que, además, puede ser cuantificado por cromatografía de gases como un único pico.

La **Figura 7** muestra también cómo la destrucción del contaminante inicial se produce a la vez que aparece el intermedio ácido acético, que finalmente es también mineralizado. De hecho el contaminante inicial, propilenglicol en nuestro caso, es prácticamente eliminado en aproximadamente un cuarto del tiempo necesario para eliminar toda la DQO del efluente. Por lo tanto, el ácido acético formado junto con menores cantidades de otros intermedios son la única contribución a la DQO desde aproximadamente los tres últimos cuartos del tratamiento. Desde el punto de vista de modelización del comportamiento de la DQO frente al tiempo, y con el fin de

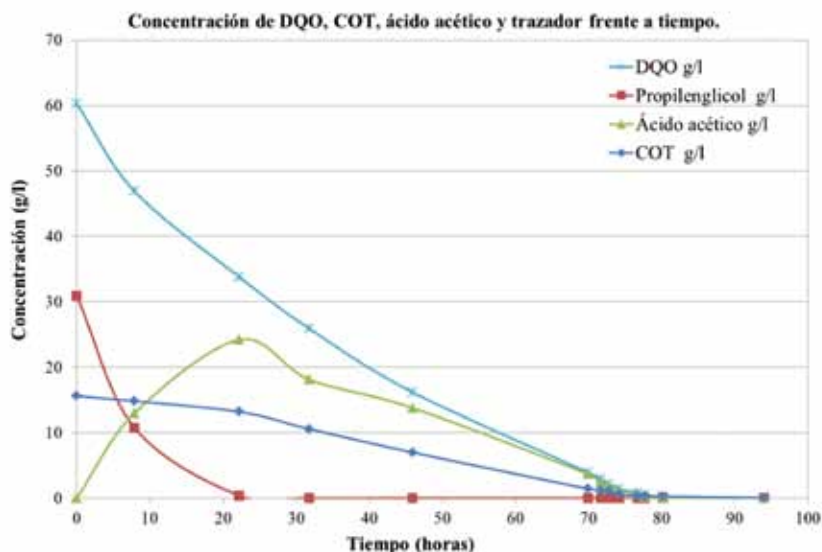
TABLA 4

VELOCIDAD DE TRATAMIENTO Y CONSUMOS PARA DIFERENTES DENSIDADES DE CORRIENTE EN TRES ENSAYOS (RESTO DE PARÁMETROS NORMALIZADOS)

Efluente	Velocidad ($\Delta DQO/\Delta t$)	Densidad corriente (A/m ²)	Consumo (kWh/kg DQO)	Variación consumo (%)	Observaciones
Media para todo el ensayo					
8	-1,05	1.500 y 750	33,09	19,66	En el total del tratamiento
9	-1,51	1.500	41,19	Referencia	En el total del tratamiento
10	-0,49	750 y 375	26,11	36,61	En el total del tratamiento
Solo considerando zona I					
8	-1,64	1.500	27,12	34,16	Considerando solo la parte lineal Zona I
9	-1,67	1.500	31,00	24,74	Considerando solo la parte lineal Zona I
10	-1,59	750	12,54	69,56	Considerando solo la parte lineal Zona I
Solo considerando zona II					
8	-0,39	750	41,65	41,71	Tramo final del ensayo Zona II
9	-0,74	1.500	71,45	Referencia	Tramo final del ensayo Zona II
10	-0,19	375	54,27	24,04	Tramo final del ensayo Zona II



FIGURA 7. Concentración de DQO, COT, ácido acético y trazador frente a tiempo.



obtener ecuaciones que sirvan para el diseño de instalaciones y el cálculo de conversiones esperadas, se ha parametrizado el sistema haciendo uso de la conocida teoría de control de carga y de transporte de materia [6].

En la **Tabla 3** de resultados se han incluido valores de consumos energéticos por unidad de masa de DQO eliminada. Es importante tener en cuenta que los datos mostrados son para conversiones muy altas y valores residuales muy bajos, incluida la total eliminación, y que los rendimientos a bajas concentraciones de DQO disminuyen sensiblemente frente a los altos rendimientos observados en el inicio del tratamiento con DQO más altas.

En el tratamiento electroquímico se ha observado la total eliminación de DBO, toxicidad y microbiología, incluso desde el inicio del tratamiento.

Un aspecto interesante a tener en cuenta es la producción de hidrógeno, como reacción paralela, debido a su posible impacto en la reducción de costes. En este proyecto no está prevista la utilización del hidrógeno

generado, pero sí su cálculo usando las leyes de Faraday. La **Tabla 3** incluye este cálculo y, como puede observarse, las cantidades generadas de hidrógeno son significativas por unidad de volumen tratado y sin duda, es un valor a considerar en la reducción de costes, tanto como vector energético como posible uso como reactivo. Los valores han sido normalizados para la producción de hidrógeno sólo en la zona uno, debido a que en la zona dos las diferencias entre condiciones experimentales son significativas y llevaría a valores no fácilmente extrapolables. El valor expresado en la **Tabla 3** es realmente un valor conservador de cantidad de hidrógeno producido.

A modo de resumen, en la **Tabla 5** se muestran los valores obtenidos de los indicadores de proceso más relevantes y la tecnología implicada para conseguirlos.

7. CONCLUSIONES

El sistema WaterReuse ha demostrado que es especialmente adecuado para tratar efluentes con altas concentraciones de contaminan-

tes tóxicos o químicos refractarios, donde los tratamientos biológicos convencionales no pueden trabajar bien por características inadecuadas del efluente o bien por toxicidad del mismo. Se evidencia que se pueden tratar aguas con altas conductividades, siendo el proceso incluso más eficiente en estos casos.

Con la combinación del uso de los distintos tratamientos se ha logrado una completa eliminación de SST, DQO, DBO y ecotoxicidad en los efluentes tratados. Se ha observado, en ensayos realizados con trazador interno, que aproximadamente a mitad del tratamiento desaparece el contaminante inicial, pero, sin embargo, los niveles de DQO siguen estando elevados. Se concluye, que esto es debido a la aparición de ácidos orgánicos, como por ejemplo el ácido acético, formados en las etapas intermedias del proceso de destrucción de la materia orgánica hasta su mineralización. Por tanto, llegados al punto donde el contaminante principal ha sido eliminado y teniendo en cuenta la biodegradabilidad de los ácidos orgánicos, esta técnica podría utilizarse además como pretratamiento de otros más convencionales que no son válidos al inicio del proceso de depuración.

Además, el sistema está totalmente automatizado y las puestas en marcha y paradas son instantáneas sin perjudicar el procedimiento que se esté llevando a cabo, en contraposición a los sistemas biológicos en los que una parada del sistema puede desencadenar daños irreversibles en la flora microbiana existente.

Otro atributo es la modularidad y reducidas dimensiones del prototipo, adaptándose a las necesidades operativas y técnicas según los volúmenes de tratamiento de cada industria.

TABLA 5

INDICADORES DE PROCESO Y VALORES MÁS CARACTERÍSTICOS DEL SISTEMA

Indicador	Dato	Tecnología	Observación
Reducción DQO	Entre el 20 y el 70% del inicial	Membranas	El % de reducción es muy dependiente de la naturaleza del efluente
Reducción SST	Eliminación total	Membranas	Tamaño de poro de membranas inferior al requerido en la prueba normalizada de SST
Reducción DQO	Constante 9,38 gDQO/h	Fotoquímica	Del orden de 10 veces más lenta que las otras tecnologías. A parte que solo es utilizable en horas de irradiación solar
Reducción DQO	Eliminación total	Electroquímica	Eliminación total de la DQO independiente de DQO inicial o final requerida. Independiente del tipo de sustancia sea tóxica, o no, compatible con alta salinidad
Reducción DBO	Proporcional a la DQO	Membranas	No se altera la relación DQO/DBO
Reducción DBO	Proporcional a la DQO	Fotoquímica	No se altera la relación DQO/DBO
Reducción DBO	Eliminación total	Electroquímica	La relación DQO/DBO va reduciéndose durante el tratamiento
Eliminación microbiología	Eliminación total	Membranas	Por filtración
Eliminación microbiología	Eliminación total	Electroquímica	Por oxidación
% de reutilización de agua	95%	Membranas	5% rechazo de membranas
% de reutilización de agua	100%	Fotoquímica	No existe rechazo
% de reutilización de agua	100%	Electroquímica	No existe rechazo
Consumo	1,35 - 8 kWh/kg DQO	Membranas	Para los casos más típicos
Consumo	10 - 58 kWh/kg DQO	Electroquímica	Para los casos más típicos
Huella de carbono	0,5 - 2,96 kgCO ₂ /kg DQO	Membranas	Nota: sin considerar aporte de placas solares ni energía de red certificada renovable
Huella de carbono	3,7 - 21,46 kgCO ₂ /kg DQO	Electroquímica	Nota: sin considerar aporte de placas solares ni energía de red certificada renovable
Huella de carbono	0 kgCO ₂ /kg DQO	WaterReuse	Huella de carbono cero por uso de paneles solares y energía de red certificada origen renovable
Producción de hidrógeno	1,35 - 3,84 kgH ₂ /m ³	Electroquímica	Para los casos más típicos

El tratamiento tiene la ventaja de no necesitar la adición de reactivos ni aditivos ni generar lodos. Aunque, se trata de un sistema intenso en lo referente al consumo eléctrico, el uso de energías renovables mediante la utilización de una planta solar, y en un posible desarrollo posterior, mediante el uso del hidrógeno, hace que se disminuya considerablemente la huella de carbono.

Si se compara con otros tratamientos, WaterReuse tiene la ventaja de ser un tratamiento universal, mientras que otras tecnologías, como por ejemplo la biológica, tienen un gran número de situaciones en las que no es aplicable o no es la tecnología más eficiente. WaterReuse es, pues un sistema medioambientalmente sostenible.

Bibliografía

- [1] Agencia Española de Meteorología. <http://aemet.es>.
- [2] Agencia Europea de Medioambiente. El Medio Ambiente en Europa: estado y perspectivas 2015.
- [3] Ine. Encuesta Industrial de Empresas, Año 2014. <http://www.ine.es/>
- [4] Proyecto WaterReuse. <http://www.waterreuse.eu/index.php/es/Web>.
- [5] Programa Life. [http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/Programa Life](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/Programa%20Life).
- [6] Walsh, F.C. (1993). A first course in electrochemical engineering. The Electrochemical Consultancy, Romsey, UK. 