

## **Tratamiento de efluentes líquidos agroindustriales**

### **Agro-industrial wastewater treatment**

A. Scian<sup>a</sup>, G. Suarez<sup>a</sup>, E. Moyas<sup>a</sup> y **M.B. Lombardi<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CIC-CONICET La Plata, Argentina.* lombardib@cetmic.unlp.edu.ar

#### **Resumen**

La contaminación de los cursos de agua originada por el uso de agroquímicos es un tema de interés mundial y de la Argentina en particular. El uso de éstos en la agricultura es el método más común para el control de la sanidad de la fruta. El uso de agroquímicos en plantas industriales o sea en ámbitos acotados, permite un fácil acceso al control de la contaminación mediante el correspondiente tratamiento de los efluentes para evitar así que éstos lleguen a los cursos de agua<sup>1,2</sup>.

En el presente trabajo se realizó la simulación de efluentes según los datos relevados en agroindustrias de conservación y acondicionamiento de fruta. Tomando las concentraciones máximas de vertido, se simularon los efluentes y se evaluó la adsorción en un material arcilloso, bentonita, como método de tratamiento.

Por tratarse de un estudio de aplicación directa a la industria, se trabajó con los agroquímicos comerciales, como es el caso de carbendazim, captan, etoxiquina, difenilamina, metilazinfos.

La dificultad radicó en:

a) la compleja matriz que presentan los efluentes, dado que los mismos se componen de más de un principio activo y numerosos excipientes, los que como adsorbatos, compiten en los fenómenos de adsorción y/o bloquean los sitios activos, disminuyendo la eficiencia de la retención.

b) la floculación del sistema adsorbato-adsorbente, para lo cual se trabajó con una amplia variedad de floculantes comerciales tales como poliácridamidas aniónicas en un rango de concentración 0,1- 600 ppm, poliaminas cuaternarias catiónicas en un rango de concentración 1-10 ppm, sal inorgánica en un rango de concentración 0,1-1%; permitiendo optimizar la separación sólido-líquido, lograr transparencia en el sobrenadante y una relativa compactación del sólido.

Puede concluirse que se logró optimizar el tratamiento en dos etapas en serie:

- Primera etapa: se produce la adsorción con una concentración de adsorbente de 15 g/l en de un tiempo de contacto de 90 minutos y luego se realiza la primera floculación.
- Segunda etapa: con el sobrenadante de la etapa anterior se produce la segunda y última floculación.

La evaluación del efluente final presenta en todos los casos una reducción significativa de los agroquímicos en un rango de 70-100 % según el compuesto.

**Palabras clave:** adsorción, efluentes líquidos, agroquímicos, bentonita

#### **Introducción**

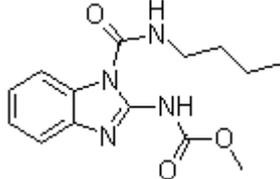
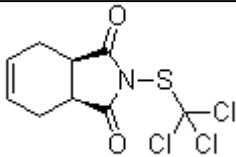
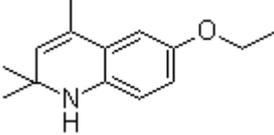
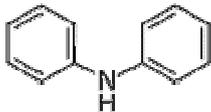
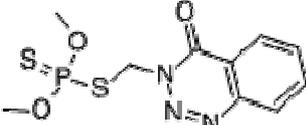
El tratamiento de la contaminación de los cursos de agua se dificulta por su extensión, por ello es de gran interés evitar que los efluentes contaminados lleguen a ellos. Entonces, cobra importancia el tratamiento de efluentes a las salidas de las plantas industriales. En particular, las plantas agroindustriales o agroindustrias

utilizan para el control de la sanidad de la fruta productos agroquímicos y en sus efluentes se encuentran concentraciones de los mismos<sup>1,2</sup>.

Los productos agroquímicos relevados en los efluentes de agroindustrias del Alto valle de Río Negro y Neuquén de la República Argentina se presentan en la tabla 1. Se acotó su relevamiento a aquellos de uso más frecuente y cuya concentración en los efluentes es significativa por superar los niveles de descarga admitidos internacionalmente.

Los principios activos de cada agroquímico son: metil azinfos, carbaryl, benomil/carbendazim, difenilamina, captan, etoxiquina en el orden en el que se presenta, teniendo diversos nombres comerciales. La estructura y características de cada uno de estos principios activos se presentan en la tabla 1, así como la concentración de descarga en efluentes agroindustriales.

**Tabla 1.** Concentración de descarga de agroquímicos en efluentes agroindustriales

Agroquímico	Nº CAS	Familia química	Uso	Concentración de descarga (ppm)	Fórmula química
benomil/ carbendazim	17804-35-2	carbamato	Fungicida	0,04-34	
captan	133-06-2	ftalamida	Fungicida	0,01-114	
etoxiquina	91-53-2	Eter derivado de la Quinolina	Antioxidante	1-180	
difenilamina	122-39-4	difenilamina	Antioxidante	42-162	
Metil azinfos	86-50-0	Órgano-fosorado	Insecticida	2-86	

Se observa una compleja matriz de adsorción, por los numerosos adsorbatos (principios activos) y amplia variedad de excipientes que componen las formulaciones de los agroquímicos. Esto vislumbra un desafío en el tratamiento ya que los adsorbatos compiten en los fenómenos de adsorción y/o bloquean los sitios activos, disminuyendo la eficiencia de la retención.

## Materiales y métodos

### Caracterización del adsorbato y adsorbente.

#### Adsorbato: simulación del efluente

Se simularon efluentes representativos de los numerosos efluentes relevados en las agroindustrias, que presentan diversidad de agroquímicos y concentraciones de los mismos. La formulación del efluente se realizó con los productos agroquímicos comerciales y luego, se cuantificó por cromatografía en el Centro de investigación y asistencia técnica a la industria agroalimentaria (CIATI) siendo el resultado el de la tabla 2.

**Tabla 2.** Concentraciones de agroquímicos en el efluente simulado

Agroquímico	Efluente simulado (ppm)
Captan	14,70
Carbendazim	11,93
Difenilamina	158,40
Etoxiquina	58,00

#### Adsorbente : caracterización de la bentonita

La bentonita utilizada proveniente de la Norpatagonia Argentina se seleccionó y caracterizó en trabajos previos<sup>3,4</sup> entre una amplia variedad. Dado que es un material natural y pueden existir inhomogeneidades se realizó el análisis químico completo cuali-cuantitativo en porcentaje de óxidos por la técnica de plasma acoplado inductivamente (ICP) que se presenta en la tabla 3 y la Difracción de Rayos X (Cu K $\alpha$ 1) que se presenta en el gráfico 1.

**Tabla 3.** Análisis químico de la bentonita

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SrO	CuO	P.P.C.
50,32	19,10	0,92	2,36	2,69	0,21	3,77	0,06	2,15	0,32	0,03	0,02	0,01	0,01	18,1

Los parámetros óptimos de trabajo obtenidos en trabajos científicos previos<sup>5</sup> demostraron un tiempo de contacto óptimo además de condiciones de operación entre 1- 6 hs, una concentración de mineral 10 g/l, pH y una fuerza iónica sin requerimientos específicos de control.

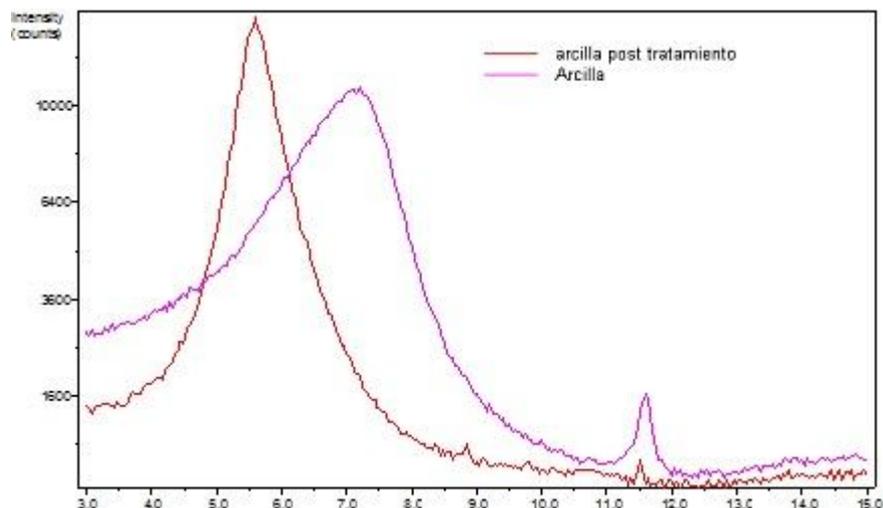
Los parámetros óptimos tuvieron leves modificaciones dado que los ensayos se realizan con los productos agroquímicos comerciales que presentan una compleja matriz (principio activo y numerosos excipientes). El tiempo de contacto óptimo resultó en 90 minutos y la concentración de mineral en 15 g/l.

#### Adsorbente - adsorbato: evaluación por cromatografía y DRX.

Se presenta en el gráfico 1 la comparación entre la arcilla natural y la arcilla post tratamiento de adsorción, es decir luego de adsorbido el efluente simulado.

Los difractogramas correspondientes se realizaron entre 3 y 15° (2 $\theta$ ), a 2°/min. El valor de d(001) promedio obtenido para la muestra natural es 7,3° (2 $\theta$ ), y para la muestra post tratamiento un pico ancho en un rango de 5,7 a 7° (2 $\theta$ ), donde se

evidencia el  
 corrimiento del pico  
 hacia ángulos  
 menores y su  
 ensanchamiento.  
 Esto significa un  
 aumento del  
 espaciado de la  
 intercapa producto  
 de la adsorción de  
 los compuestos, en  
 la misma.



**Gráfico 1:** Diffractograma de rayos X de la bentonita natural y adsorbida

Esto se confirmó y cuantificó por cromatografía y se presenta en la tabla 4 donde se muestran las concentraciones de agroquímico antes y después del contacto con la bentonita.

### Resultados y discusión

Se simularon aguas de efluentes a partir de la mezcla de los distintos agroquímicos conforme se presenta en las tablas 5 y 6, sometiéndolas al contacto con el adsorbente según los parámetros óptimos de adsorción.

**Tabla 4.** Cuantificación de la adsorción de la bentonita

Agroquímico	Efluente simulado (ppm)	sobrenadante (ppm)
Captan	14,70	4,50
Carbendazim	11,93	n.d.
Difenilamina	158,40	37,30
Etoxiquina	58,00	1,36

Con el propósito de evaluar diferentes matrices, como ocurre en las distintas agroindustrias, se simuló el efluente A y el efluente B variando los agroquímicos y las concentraciones.

El tratamiento de los efluentes simulados consistió en todos los casos en el contacto del adsorbente y el adsorbato (agroquímicos en el efluente acuoso simulado) según los parámetros óptimos de adsorción. Luego de realizada la adsorción, se realizó un primer tratamiento de floculación primaria con un floculante aniónico (poliacrilamida) en un rango de concentración 0,1- 600 ppm. El sobrenadante fue sometido a un segundo tratamiento con el propósito de flocular los sólidos finos remanentes, para ello se agregó un floculante catiónico (poliamina cuaternaria) en un rango de concentración 1-10 ppm. Logrando finalmente, la remoción y compactación de los sólidos finos del efluente, que resultó en un sobrenadante límpido y con condiciones de vertido de buena calidad.

Cabe aclarar que el amplio rango de uso de los distintos floculantes se debe a la variabilidad cuali y cuantitativa de los componentes del efluente.

**Tabla 5.** Cuantificación del tratamiento del efluente simulado A.

Agroquímico	Límite máximo admitido (ppm)	Efluente simulado (ppm)	Post 1er tratamiento (ppm)	Post 2do tratamiento (ppm)
benomil/ carbendazim	1	10,1	3,7	3,6
captan	1	0,16	0,0034	0,0036
etoxiquina	1	117	13,5	6,1
difenilamina	50	941	17	10

**Tabla 6.** Cuantificación del tratamiento del efluente simulado B.

Agroquímico	Límite máximo admitido (ppm)	Efluente simulado (ppm)	Post 1er tratamiento (ppm)	Post 2do tratamiento (ppm)
benomil/ carbendazim	1	0,01	0,008	0,008
captan	1	0,645	n.d.	n.d.
etoxiquina	1	133	11	11
difenilamina	50	113	18	13
metil azinfos	1	28,54	3,11	2,31

### Conclusiones

Se simularon diferentes efluentes, a partir de formulaciones representativas de los efluentes relevados in situ, variando concentraciones y principios activos. El tratamiento de adsorción y floculación propuesto resultó efectivo ya que los agroquímicos presentes en los efluentes simulados se redujeron significativamente en comparación con los límites máximos admitidos internacionalmente

Todos los agroquímicos evaluados luego del tratamiento resultaron removidos del efluente entre un 70-100% según el caso, con un procedimiento económico y simple

### Referencias:

1. CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 2002. Canadian environmental quality guidelines Environment Canada, Hull, Quebec , Chap. 8.
2. U.S. Food and Drug Administration. Updated July 2009. Pesticide Analytical Manual (PAM). <http://www.fda.gov/Food/ScienceResearch/LaboratoryMethods/PesticideAnalysisManualPAM/default.htm>
3. Lombardi B., Baschini M. and Torres Sánchez R.M. Bentonite deposits of Northern Patagonia. Appl. Clay Sci. ISSN 0169-1317, 22, 2003, 263-318.
4. Lombardi B., Baschini M. and Torres Sánchez R.M. Characterization of montmorillonite from North Patagonia deposits (Argentina): physicochemical and structural parameters correlation. J. of the chemical Soc. ISSN 0365-0375, 90, 2002, 87-99.
5. Lombardi B., Baschini M. and Torres Sánchez R.M. Optimisation of parameters and adsorption mechanism of thiabendazole fungicide by a montmorillonite of North Patagonia, Argentina. Appl. Clay Sci. ISSN 0169-1317, 24, 2003, 43-50.