

Producción Limpia: Agresividad de Efluentes Agroindustriales Utilizados para el Riego.

Cleaner Production: Aggressiveness of Agro-industrial Effluents Used for Irrigation.

María Esther Balanza¹, Alicia Lucía Ordóñez¹, Alicia María Sánchez¹, María Eugenia Santibáñez¹.

1. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria-UNCUYO.

mbalanza@fcai.uncu.edu.ar

Resumen

El agua subterránea de uso industrial en la región de San Rafael, Mendoza, suele tener valores de dureza y salinidad altos y carácter fuertemente incrustante, aún a temperatura ambiente. Las industrias frutihortícolas y vitivinícolas descartan más del 90% del agua utilizada en sus procesos como efluentes, previa incorporación de cantidades muy variables de materia orgánica disuelta o en suspensión, putrescible, así como algunas sustancias inorgánicas como sodio y/o cloruros, provenientes de álcalis o sal. Se determinaron los Índices de Agresividad y la Relación de Absorción de Sodio de efluentes de dichas industrias para evaluar su calidad para riego. En la mayoría de los casos los efluentes resultaron fuertemente agresivos corrosivos, requiriendo corrección para su uso. En cuanto a la calidad salina para el riego, si bien en muchos casos no presentan variación significativa respecto del agua limpia utilizada, en otros se transforman en agua de alta peligrosidad sódica y salina para los suelos.

Palabras clave: Producción limpia, agresividad de efluentes, agua riego

Abstract

Groundwater for industrial use in the region of San Rafael, Mendoza, usually has high hardness and salinity values and is strongly fouling, even at ambient temperature. The fruit and vegetable and wine industries discard more than 90% of the water used in their processes as effluents, after incorporating highly variable amounts of dissolved or suspended organic matter, putrescible, as well as some inorganic substances such as sodium and/or chlorides from alkalis or salt. The Aggressivity Indexes and Sodium Absorption Ratio of effluents from these industries were determined to evaluate their quality for irrigation. In most cases the effluents were strongly aggressive and corrosive, requiring correction for their use. As for the saline quality for irrigation, although in many cases there is no significant variation with respect to the clean water used, in others it becomes water with high sodium and saline hazards for soils.

Keywords: Clean production, effluent aggressiveness, irrigation water

1. Introducción

Las industrias, en su mayoría frutihortícolas y vitivinícolas, del sur de la provincia de Mendoza, requieren para su funcionamiento importantes cantidades de agua, por lo que utilizan principalmente agua subterránea, de buena calidad microbiológica pero de alta o muy alta salinidad y alto contenido de calcio, con carácter netamente incrustante, tanto a temperaturas altas como ambiente (Balanza et al., 2012). Más del 90% del agua utilizada suele eliminarse luego como efluentes, habiendo incorporado gran cantidad de materia orgánica putrescible o modificado el contenido salino por uso de álcalis, sal y/u otros insumos en algún punto del proceso.

El comportamiento de los componentes o contaminantes químicos de las aguas naturales y residuales es función de las propiedades físico-químicas que predominan en éstas y su capacidad agresiva corrosiva o incrustante depende del equilibrio de las especies carbonatadas y el contenido de calcio, aunque con influencia del contenido de sales totales y/o de otros iones presentes en dicho equilibrio (Villar Alvarado, 2008; Rodier, 1998; Birnhack et al., 2010)

A los efectos de valorar la calidad del agua para riego, además del pH, que influye no sólo en los

índices de agresividad sino también afectando la vida vegetal y animal fuera del rango de pH 5,5 a 9,0 (valores fijados como límites en las reglamentaciones de vertidos o reúso para riego), es importante tener en cuenta parámetros que permitan valorar el peligro de salinización (sólidos inorgánicos disueltos) y de alcalinización del suelo (por contenido de sodio). Siendo que la peligrosidad sódica se contrarresta por el contenido de calcio y magnesio, uno de los parámetros más utilizados para la valoración es la relación de absorción de sodio (RAS).

El objetivo del trabajo es evaluar la calidad de los efluentes industriales frutihortícolas y vitivinícolas en relación a su agresividad y aptitud para riego.

2. Materiales y métodos

Se realizó el análisis fisicoquímico de 40 muestras tomadas al azar, de efluentes de industrias frutihortícolas y vitivinícolas en el momento del vertido a cauces o a uso para riego, en relación a los principales iones, conforme a los Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales, de APHA-AWWA-WPFC (1995), así como pH, conductividad eléctrica (C), sólidos totales (ST) y DQO.

El carácter agresivo (ya sea corrosivo o incrustante) del agua se determinó como Índice de Agresividad

(Ia) de Langelier, o sea, la diferencia entre el pH medido del agua y el pH de equilibrio o saturación (pHs) de la misma para determinada temperatura. Los pHs para 25°C y 40°C se determinaron por cálculo (Langelier, 1936, Barceló et al., 2002) según la ecuación

$$\text{pHs} = 9,3 + A + B - C - D \quad (1)$$

donde:

$$\begin{aligned} A &= (\log \text{SDT}(\text{mg/L}) - 1) / 10 \\ B &= -13,2 * \log (T (^{\circ}\text{C}) + 273,2) + 34,55 \\ C &= \log \text{Ca} (\text{mg CaCO}_3 / \text{L}) - 0,4 \\ D &= \log \text{Alcalinidad} (\text{mg CaCO}_3 / \text{L}) \end{aligned}$$

La relación absorción sodio (RAS) para valoración de la aptitud para riego (Catalán- Lafuente, 1990) se determinó mediante la fórmula, donde las concentraciones se expresan en meq/L

$$\text{RAS} = \frac{\text{Na}^+}{\sqrt{\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}{2}}} \quad (2)$$

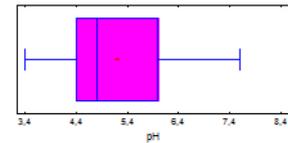
3. Resultados y Discusión

Los valores medios de los parámetros fisicoquímicos de los efluentes de industrias frutihortícolas y vitivinícolas, así como su variabilidad, se muestran en la tabla 1, la cual se acompaña con los gráficos de caja y bigotes para cada parámetro.

Excepto para pH y el contenido de sulfatos, que muestran coeficientes de asimetría y curtosis compatibles con una distribución normal de datos, todos los demás parámetros analizados presentan importantes asimetrías, por lo que se incluyen también en la tabla los valores máximos y mínimos y las medianas de los mismos.

A diferencia de las aguas naturales estudiadas en trabajos previos, los efluentes se caracterizan por un contenido variable de sólidos orgánicos disueltos y en suspensión que afectan fuertemente los valores de sólidos totales (ST) y de pH (por fermentación) pero

en menor cantidad a conductividad (C), que depende mayoritariamente del contenido salino.

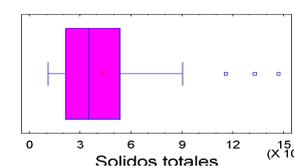
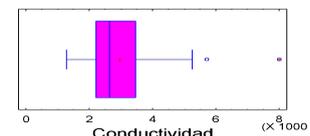


En cambio, los sólidos inorgánicos de los efluentes provienen mayoritariamente del agua usada en la industria para su funcionamiento (generalmente subterránea), con modificación de los contenidos de sodio, potasio y/o cloruros por utilización de soda cáustica (o hidróxido de potasio en su reemplazo) y/o de sal en los procesos de elaboración. Así, los valores de dureza (calcio + magnesio) y de sulfatos son similares a los encontrados en la provisión de agua. La alcalinidad, que en el agua de uso industrial está formada casi exclusivamente por bicarbonatos, tiende a disminuir en el efluente por descenso marcado del pH o a incrementarse cuando se corrigen pH demasiado alcalinos por agregado de dióxido de carbono.

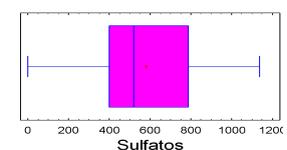
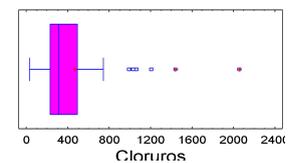
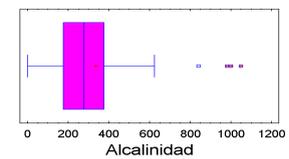
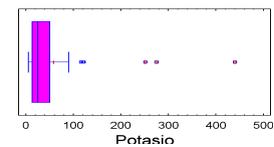
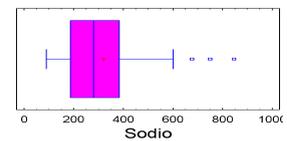
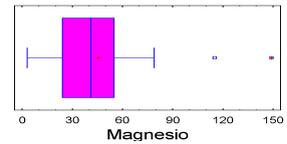
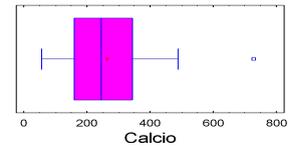
El contenido de sólidos sedimentables es muy variable, con un 15% de muestras sin sedimentos y un 20% de las mismas con valores que varían de altos (10 a 50 ml/L) a muy altos (>50 ml/L). Estos sólidos incrementan fuertemente los valores de DQO, a la vez que tienden a disminuir el pH por fermentación, ya que son altamente putrescibles.

Tabla 1. Composición media y variabilidad de aguas residuales de industrias frutihortícolas y vitivinícolas.

Parámetro	Promedio ± DE	CV %	Máx. Mín.	Mediana
Sólidos sedimentables en 2 h (ml/L)	20 ± 52	260	260 0	2
pH	5,2 ± 1,3	25	7,6	4,8



			3,4	
Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	2956 ± 1334	45	7990 1293	2650
Sólidos Totales (mg/L)	4312 ± 3203	74	14700 1080	3503
Dureza (CaCO_3) (mg/L)	945 ± 438	46	2320 200	870
Calcio (Ca^{++}) (mg/L)	265 ± 135	51	728 76	246
Magnesio (Mg^{++}) (mg/L)	45 ± 31	69	149 3	41
Sodio (Na^+) (mg/L)	319 ± 185	58	847 90	279
Potasio (K^+) (mg/L)	58 ± 88	152	440 5	25
Alcalinidad (CaCO_3) (mg/L)	337 ± 263	78	1049 0	278
Cloruros (Cl^-)	473 ± 422	89	2059 28	312
Sulfatos (SO_4^{2-}) (mg/L)	579 ± 285	49	1136 80	521
DQO ($\text{mg O}_2/\text{L}$)	3526 ± 4241	120	19167 63	2184
R.A.S	$4,9 \pm 2,8$	57	12,8 1,7	4,15
pHs 25°C	$6,8 \pm 0,6$	9,3	9,5 6,0	6,6



pHs 40°C	6,5 ± 0,6	9,7	9,2 5,7	6,4
Índice de Agresividad a 25°C (Ia 25°C)	- 1,5 ± 1,4	93	0,8 - 6,0	- 1,6
Índice de Agresividad a 40°C (Ia 40°C)	- 1,1 ± 1,4	125	1,1 - 5,7	- 1,3

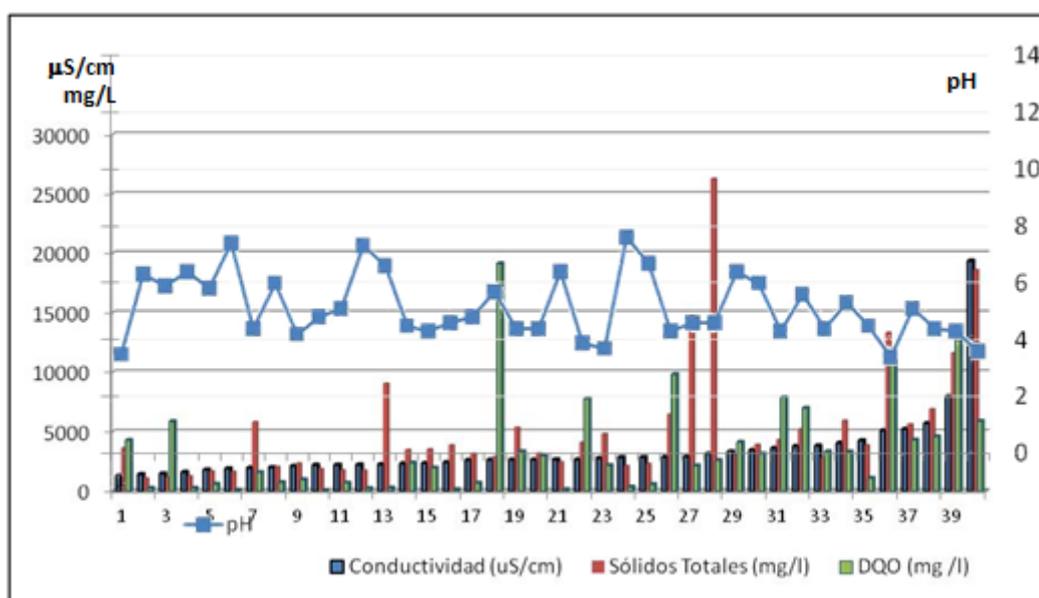
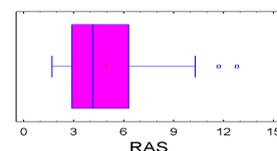
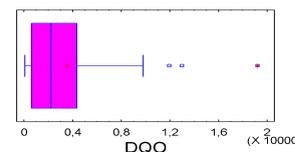
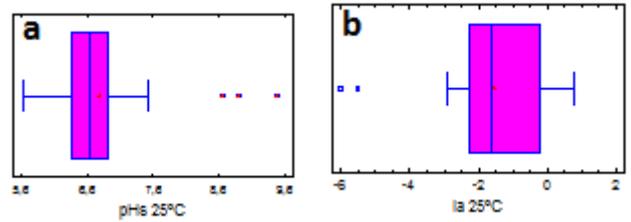


Figura. 1. Variación de pH, conductividad, sólidos totales y DQO en las diferentes muestras.
Fuente: elaboración propia

Aunque el análisis de los datos muestra una correlación estadísticamente significativa a $p = 0,01$ de la conductividad con los sólidos totales y con la DQO, en el gráfico de la fig. 1 aparece claramente visible la falta de homogeneidad de dichas relaciones. También se observa la falta de correlación de los valores de pH con los de las restantes variables, lo cual resulta de interés dado que los índices de agresividad a las diferentes temperaturas dependen del pH del agua. Más de la mitad de las muestras (56%) presentan $\text{pH} < 5,5$, por lo que no pueden utilizarse para riego o vertido a cauces sin tratamiento previo.

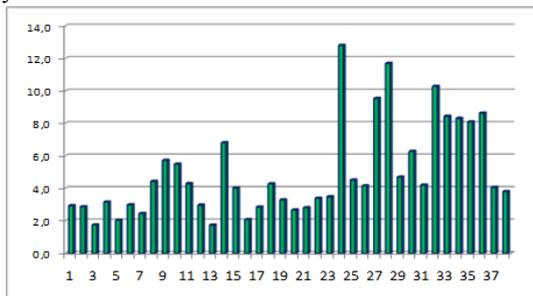
La fig. 2 muestra los modelos ajustados para las correlaciones indicadas entre la conductividad y los sólidos totales y la DQO. En el primer caso, el mayor ajuste, con $R^2 = 0,48$ se obtuvo con el modelo doble recíproco o inverso donde $C = 1/(0,000229214 + 0,472672/ST)$. En el segundo, el mayor ajuste lo provee el modelo raíz cuadrada-X: $C = 1886,64 + 21,3858 * (DQO)^{0,5}$, con $R^2 = 0,27$. En ambos casos los valores de los coeficientes de determinación R^2 muestran que ambas variables explican sólo porcentajes muy bajos de la variabilidad observada en la conductividad de los efluentes.

**Figura. 2. Gráficos de modelos ajustados para la variación de la conductividad frente a los sólidos totales (a), con $R^2 = 0,48$ y a la DQO (b) con $R^2 = 0,27$.
Fuente: elaboración propia**

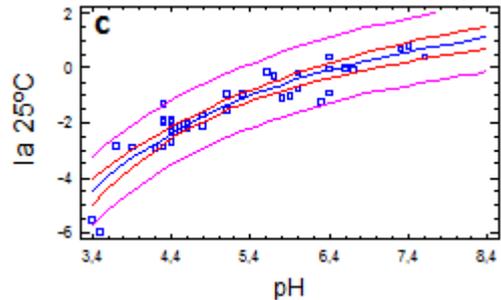


3.1 Aptitud de los efluentes para uso en riego.

La fig. 3 muestra los valores de RAS de las diferentes muestras analizadas y la fig. 4 el modelo de mejor ajuste ($R^2 = 0,84$) para la correlación RAS y contenido de sodio.

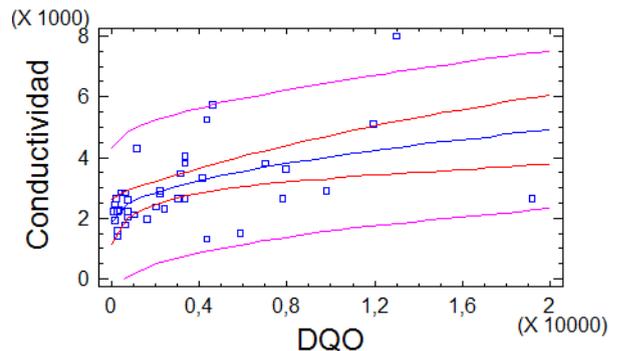
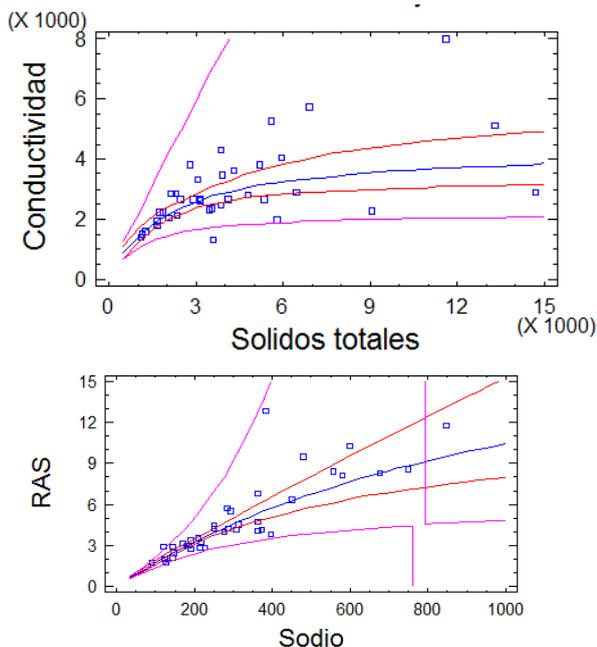


**Figura. 3. Variabilidad de Índices de Agresividad de Langelier de las muestras, a 25°C.
Fuente: elaboración propia.**



**expresado como $RAS = 1/(0,0431719 + 52,6069/Na)$.
Fuente: elaboración propia.**

Estos valores de RAS muestran que en la mayoría de los casos los efluentes frutihortícolas y vitivinícolas podrían ser aptos para riego, presentando peligros de alcalinización medios, según el contenido salino total del agua ($RAS \leq 6$). Aproximadamente el 25% de las muestras presenta peligros mayores, aunque no en todos los casos valores más altos de RAS corresponden a mayor contenido de sodio, sino al escaso contenido de calcio y magnesio del efluente. Una muestra de efluente de industria olivícola, no incluida en los datos de tabla 1, muestra una $RAS > 60$, con muy alto contenido de sales disueltas, lo que lo torna totalmente inapto para riego, con altísimo



peligro de salinización y alcalinización en cualquier tipo de suelos.

Figura. 4. Modelo doble recíproco o inverso, de mejor ajuste ($R^2 = 0,84$) para la correlación de RAS y sodio,

Figura. 5. Variabilidad del pH de saturación (pHs) a 25°C (a) y el Índice de agresividad a 25°C (b) y Modelo recíproco en X, (c) de mejor ajuste ($R^2 = 0,85$) para la correlación del Índice de agresividad a 25°C y el pH, expresado como $I_a 25^\circ C = 4,9192 - 32,0742/pH$.

Fuente: elaboración propia.

Como se observa en la fig. 5a, el pH de saturación de los efluentes, obtenido por cálculo para una temperatura de 25°C, muestra una variabilidad influenciada principalmente por los puntos outliers que aparecen en muestras donde la alcalinidad es nula debido a que presentan $pH \leq 3,5$. En las figs. 5b y 5c se grafican tanto la variabilidad de los Índices de agresividad como el modelo de mayor ajuste de correlación de los mismos con el pH del efluente, este último con un coeficiente de determinación $R^2 = 0,85$.

En la fig. 6 se muestran los valores de los índices de agresividad para cada muestra, con sólo el 10% de las mismas con valores positivos (aguas incrustantes), el 5% inertes, otro 10% débilmente corrosivas y las restantes altamente agresivas corrosivas.

A pesar de que las aguas naturales utilizadas por las industrias tienen carácter fuertemente incrustante (Balanza et al., 2012), el uso en los procesos afecta su agresividad, requiriendo corrección del pH. Dicha corrección requiere el estudio de cada caso en particular para evitar la desaparición de especies que modifiquen sensiblemente el pHs, con el consiguiente riesgo de aparición de una corrosividad importante.

4. Conclusiones

A pesar de que las agroindustrias utilizan para su funcionamiento aguas de características incrustantes, sus efluentes, por el contenido de materia orgánica (disuelta o en suspensión) incorporada resultan altamente agresivos corrosivos, requiriendo tecnologías de corrección específicas para cada caso en particular, con monitoreo permanente.

En cuanto a los contenidos salinos, si bien en muchos casos no se modifican significativamente, las industrias que utilizan álcalis o sal como insumos en sus procesos, deberían disponer de separación en la evacuación (y tratamiento) del agua con elevados contenidos de sodio y cloruros, a fin de permitir el aprovechamiento del resto de los efluentes para riego, evitando peligros de salinización y alcalinización de suelos.

5. Referencias

APHA-AWWA-WPCF. (1995). Methods for the examination of water. American Public Health processes for desalinated water—A review, Desalination, doi:10.1016/j.desal.2010.11.011

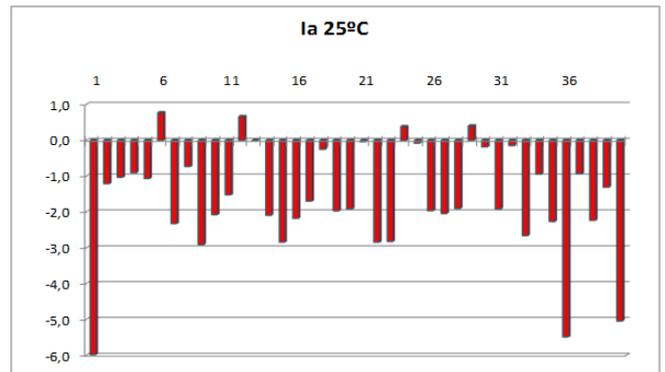


Figura. 6. Variabilidad de Índices de Agresividad de Langelier de las muestras, a 25°C.

Fuente: elaboración propia.

Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Pollution Control Federation (WPCF), Washington.

BALANZA, M.E.; ORDÓÑEZ, A.L., SÁNCHEZ, A.M., SANTIBÁÑEZ, M.E., GONZÁLEZ, V.N. (2012). Agresividad del agua natural del sur de la provincia de Mendoza según el método de cálculo. Memorias del Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas Clicap 2012. CD ISBN 978-987-575-106-4.

BARCELÓ, I.D., ALLENDE, I., SOLÍS, H.E., BUSSY, A.L., GONZALEZ, C. (2002). Determinación del estado de equilibrio de un sistema hídrico. Journal of the Mexican Chemical Society. Vol 46 Num 2, 93-104.

BIRNHACK, L. et al., (2010). Fundamental chemistry and engineering aspects of post-treatment

CATALÁN LAFUENTE, J. (1990). Química del agua. 2ª edición. Editorial Bellisco, Madrid, España

LANGELIER, W.F. (1936). J. Am. Wat. Works Ass, (AWWA) 28, pp. 1500-1521.

RODIER, J. (1998). Análisis de las aguas. Aguas naturales, aguas residuales, agua de mar. Ed. Omega S.A.121-130.

VILLAR ALVARADO, M.J.; (2008). Tesis de grado Ingeniería Química, Determinación cuantitativa de la agresividad y dureza total del agua subterránea de uso industrial, en el área metropolitana de Guatemala (Región I), a través del índice de Langelier considerando iones ajenos al sistema carbonato. Universidad de San Carlos de Guatemala.