

REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO PARA TRATAR UN EFLUENTE INDUSTRIAL CON FURFURAL

Enid Utgés.

UTN Facultad Regional Resistencia - Chaco

enidutges@gmail.com

RESUMEN

Se diseñó y construyó un Reactor Anaerobio de Lecho Fluidizado – RALF – a escala piloto, para tratar un efluente similar a las "aguas madres" – provenientes del procesamiento de aserrín de quebracho colorado detanizado – de una industria taninera. Las aguas madres poseen: acidez acentuada, elevada carga orgánica y compuestos orgánicos complejos; principalmente, ácido acético y furfural que la tornan un efluente recalcitrante. Actualmente, éste es tratado en la fábrica con un sistema de Pantanos Secos Artificiales – PSA – que utiliza fitoextracción para eliminar contaminantes. Para remover el furfural, se evaluó la aclimatación de un consorcio bacteriano autóctono – extraído de lodos de los sedimentadores del PSA – en un medio mineral M9 con distintas concentraciones de furfural. Se incubó el medio en condiciones de oxígeno reducido y en estufa a 37°C durante 7 días; se comprobó el crecimiento bacteriano visualmente. Se monitoreó el desempeño del RALF, operando con el consorcio aclimatado, analizando los porcentajes de remoción logrados. Los resultados demostraron que se pueden adaptar bacterias hasta 630 mg/L de furfural en aguas madres. La eficiencia de remoción de furfural, durante 20 h de funcionamiento del reactor, fue del 99%.

Palabras clave: aguas madres; furfural; bacterias; lecho fluidizado.

ABSTRACT

An Anaerobic Fluidized Bed Reactor – RALF – was designed and built at pilot scale to treat an effluent similar to the "mother liquor" – originated from the processing of detannized red quebracho sawdust - from a tanning industry. The mother liquor has: elevated acidity, high organic content and complex organic compounds; mainly, acetic acid and furfural that become a recalcitrant effluent. Currently, it is treated at the factory with a system of Artificial Dry Wetlands – PSA – which uses phytoextraction to remove contaminants. In order to remove furfural, the acclimatization of an autochthonous bacterial consortium - extracted from sludge from the RALF settlers - was evaluated in an M9 mineral medium with different concentrations of furfural. The medium was incubated under reduced oxygen content and in an oven at 37 ° C for 7 days; bacterial growth was visually checked. The performance of the RALF was monitored, operating with the acclimatized consortium, analyzing the percentages of removal achieved. The results showed that bacteria can be adapted up to 630 mg/L of furfural in mother liquor. The removal efficiency of furfural, for 20 h of the reactor operation, was 99%.

Keywords: Mother Liquor; Furfural; Bacteria; Fluidized bed.

INTRODUCCIÓN

La frecuencia en el vertido de efluentes industriales líquidos – sin un tratamiento adecuado – a cuerpos naturales de agua se ha incrementado con el tiempo, transformándose en uno de los problemas ambientales más difíciles de controlar y/o revertir.

La extracción industrial de tanino – que disminuye recursos forestales autóctonos – genera efluentes líquidos con efectos perjudiciales sobre la biota de los cursos acuáticos. El control sobre dichos efluentes en la provincia del Chaco, lo efectúa la Administración Provincial del Agua (APA) que se rige por la Ley N° 3230 "Código de Aguas".

La idea rectora que dio origen a esta Tesis de Maestría, fue hallar una alternativa tecnológica al sistema de tratamiento de efluentes por Pantanos Secos Artificiales (PSA) de una industria taninera, en el cual se suscitaban fallas técnicas. En ese sistema, la remoción de contaminantes se efectúa por fitoextracción. La empresa está radicada en el interior del Chaco. Su producto principal es el tanino, extraído del quebracho colorado, y el segundo producto en importancia, el furfural.

La propuesta consistió en tratar esos efluentes a través de un Reactor Anaerobio de Lecho Fluidizado, RALF – operando con un consorcio bacteriano aclimatado a concentraciones diferentes de furfural –, que debería ser viable industrialmente y no dañar al entorno. El furfural, es un aldehído – derivado de un hidrocarburo heterocíclico aromático denominado furano – que se obtiene por hidrólisis de los pentosanos de la madera a pentosas y posterior ciclación y deshidratación de éstas. Otras fuentes vegetales no arbóreas ricas en pentosanos son: marlos de maíz, cáscaras de avellanas, avena, girasol, etc.

El furfural, fabricado con aserrín de quebracho colorado – luego de extraerle el tanino – genera en la primera etapa de destilación, un efluente líquido de cola denominado “aguas madres, AM”. Éstas, carecen de microorganismos coliformes totales y fecales – dado que egresan a 100°C – y presentan una acidez acentuada: pH=2,9. Asimismo, poseen altos niveles de materia orgánica – representados por 14.034 mg/L de DBO₅ (Demanda Biológica de Oxígeno) y 27.402 mg/L de DQO (Demanda Química de Oxígeno) – y compuestos orgánicos complejos: 10.000 a 50.000 mg/L de ácido acético y hasta 3000 mg/L de furfural residual. Esta combinación transforma a las AM en un efluente industrial con efectos perjudiciales para los organismos que habitan los cuerpos de agua. Es por ello que requieren un tratamiento previo a su vertido.

El objetivo fue determinar la eficiencia del reactor anaerobio de lecho fluidizado (RALF), construido a escala piloto, en el tratamiento del efluente industrial producido en la obtención de furfural.

Antecedentes de Investigación.

Las AM contienen sustancias orgánicas complejas entre las que se cuentan al ácido acético (Dunlop, 1948) y al furfural (Crönert, 1969) que le confieren la característica de efluente recalcitrante. Este término se asocia con la estabilidad biológica que presentan algunos compuestos resistentes a la biodegradación (Granados, 2014). Además, en algunas fichas de seguridad del furfural (International Furano Chemical, 2003) se hace alusión a la toxicidad de éste sobre algunos organismos acuáticos de agua dulce (peces: *Pimephales promelas* y *Poecilia reticulata*; crustáceo: *Daphnia magna*). Tanto el ácido acético como el furfural destruyen las membranas celulares e interfieren con el metabolismo intracelular microbiano (Ran, 2014). El ácido acético ejerce una acción directa sobre la integridad de la membrana celular (Heipieper, 1994). La acción nociva de los derivados furánicos como el furfural, podría estar relacionada con la formación de compuestos con ciertas moléculas biológicas como lípidos, proteínas y ácidos nucleicos (Singh, 1995). Asimismo, el efecto sinérgico dado por la combinación de ácido acético y furfural, potencia los resultados observados y, particularmente, disminuye la tasa de crecimiento microbiano (Sánchez Riaño, 2010).

No obstante lo expuesto, en condiciones de oxígeno reducido se observa que, concentraciones de furfural variando entre 96 y 670 mg/L, no generan inhibición en el crecimiento de distintos microorganismos (Boopathy, 2009). Específicamente, *Saccharomyces spp.* utiliza al furfural como fuente de carbono y lo reduce a alcohol furfurílico (Boopathy, 1991). En consonancia con lo descrito, para lograr que los microorganismos crezcan es indispensable una aclimatación previa (Pishgar, 2014). Es decir, que el medio de cultivo debe contener los nutrientes esenciales así como furfural en aumentos paulatinos de concentración. También es importante que los microorganismos sean extraídos de lugares de la fábrica que estén en contacto directo con el furfural (López, 2004; Zheng, 2015).

Los reactores anaerobios de lecho fluidizado (RALF) se utilizan hace más de 20 años en varios países para degradar la materia orgánica de efluentes industriales. Constan de un tubo cilíndrico relleno con un soporte inerte o lecho de partículas sólidas de pequeño tamaño. Éste, retiene la biomasa microbiana que crece a su alrededor formando una biopelícula – que degrada los contaminantes – y se desarrolla siguiendo una curva de crecimiento microbiano en 5 fases (Shieh, 1986) como se aprecia en la Figura 1. A través del lecho circula el efluente a tratar, de manera ascendente, con la velocidad necesaria para generar la fluidización.

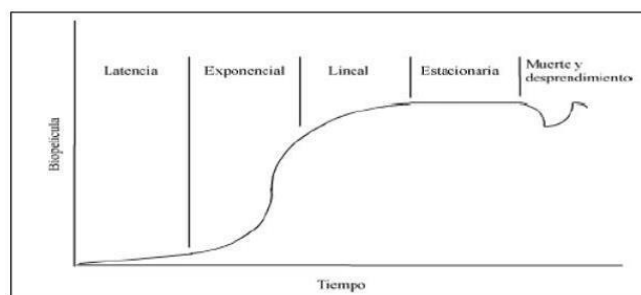


Figura 1. Diferentes etapas de desarrollo de una biopelícula. Adaptado de "Tratamiento biológico de aguas residuales", p. 115, por Arnáiz, C., Isac, L., y Lebrato, J. 2002, España: Fundación Dialnet. Copyright 2001-2016 por Fundación Dialnet.

Dentro del RALF, los microorganismos digieren anaeróbicamente la materia orgánica presente en el efluente generando dióxido de carbono y metano biogás (Hidalgo, 2003). Estos reactores poseen una serie de ventajas: son menos costosos y de mantenimiento relativamente sencillo, utilizan una superficie de instalación mínima, se adaptan a distintos efluentes con elevada carga orgánica y el tiempo de retención hidráulico TRH – tiempo en que el efluente permanece dentro del reactor – es inferior a un día (Hidalgo, 2003).

MÉTODOS

La metodología utilizada fue de tipo exploratoria, correlacional, mixta. Se tomaron muestras de las aguas madres (AM), para caracterizarlas físicoquímica y bacteriológicamente. Los parámetros analíticos ensayados se resumen en la Tabla 1. La concentración de Furfural se analizó por Cromatografía Líquida de Alto Desempeño (HPLC).

Tabla 1

Ensayos analíticos¹

Determinaciones	Unidades	Métodos
pH	-	SM*4500-H ⁺ B
Conductividad	(μ S/cm)	SM*2510 B
Turbiedad	(NTU)	Hach**8237
Color	(Pt-Co)	Hach** 8025
N-NO ₂ ⁻ (Nitrógeno de nitritos)	mg/L	SM*4500-NO ₂ ⁻ B
DQO (Demanda Química de Oxígeno)	mg/L	SM*5220 D
DBO ₅ (Demanda Biológica de Oxígeno)	mg/L	SM*5210 B
COT (Carbono Orgánico Total)	mg/L	SM*5310 D
Sólidos totales	mg/L	SM*2540 B
Sólidos volátiles	mg/L	SM*2540 E

¹ Nota: las determinaciones fueron realizadas mediante Métodos Normalizados. *Standard Methods; **Método HACH adaptado de Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater (2005).

Coliformes totales CT	(NMP/100mL)	SM*9221 B
Coliformes fecales CF	(NMP/100mL)	SM*9221 C

Se extrajeron bacterias autóctonas de los lodos de sedimentadores del sistema PSA. Con ellos se preparó un inóculo bacteriano – en condiciones de oxígeno reducido similares a las del RALF – para evaluar su capacidad de crecimiento en concentraciones crecientes de furfural en AM.

Para el ensayo se elaboraron medios de cultivo líquidos con: agua de peptona al 1% m/v, AM en distintas concentraciones y neutralizada a pH = 6, sales de nitrógeno y fósforo como nutrientes y el inóculo. Dichos medios se incubaron en condiciones de oxígeno reducido. Para lograr tales condiciones, se recurrió a un desecador cerrado con una vela encendida en su interior y se cubrió el fondo con lana de acero humedecida con agua destilada (Mitsuoka, 1969), para que se consumiese el oxígeno remanente. Se colocó el desecador dentro de una estufa a 37°C durante 5 días. Una vez que se observó la aparición de una película en la superficie del líquido y la turbidez, características del crecimiento, se dio por concluida la preparación del inóculo. Para la aclimatación, se recurrió a un medio mineral más enriquecido: Minimal Media 9 (MM9), glucosa al 20% m/v - fuente adicional de carbono - el inóculo y las AM en concentraciones crecientes de furfural. Las mismas, oscilaron entre 300 y 630 mg/L de furfural en AM. Los medios de cultivo líquidos se incubaron en desecador a 37°C, durante 7 días y en oscuridad para prevenir que la oxidación fotoquímica diera lugar a falsos resultados.

Se diseñó, construyó y puso en marcha el RALF (Figura 2) usando como soporte – para la adhesión del biofilm bacteriano – arena. Se seleccionó ese soporte porque posibilita una fluidización homogénea, es químicamente inerte y resistente a la fricción y tiene bajo costo. Se calcularon y adoptaron diversas variables de diseño y operativas tanto para el reactor como para el soporte y el efluente – *porosidad, diámetro y altura del lecho, velocidad mínima de fluidización, caudal operativo, etc* – tomando como base la ecuación de Ergun (McCabe, Smith y Harriot, 2007).



Figura 2. Reactor Anaerobio de Lecho Fluidizado a escala piloto.

El reactor contó con una línea de recirculación – para lograr la velocidad óptima de fluidización – constituida por: un tanque pulmón de 5 litros, un filtro de poliuretano expandido y una bomba centrífuga de ¾ HP. La corriente de fluido, impulsada por la bomba, ingresó por la parte inferior del equipo. El biogás (metano) producido y el efluente tratado, egresaron por la parte superior. La alimentación del reactor se efectuó con un efluente sintético, de similares características que el efluente industrial AM, y el inóculo previamente aclimatado. Dicho efluente se preparó con 500 mg/L de furfural en AM. Se tomaron muestras antes y después de alimentar el reactor, para evaluar los parámetros fisicoquímicos más relevantes: concentración de furfural (HPLC), DQO, y Sólidos Suspendedos Volátiles (SSV).

RESULTADOS

Caracterización de las AM.

En los tres muestreos realizados sobre las AM, se obtuvieron una serie de valores para los distintos analitos. Los promedios de los mismos se detallan en la Tabla 2:

Tabla 2.

Resultados de determinaciones analíticas realizadas en AM por duplicado.

Análisis	pH	Conductividad [uS]	Turbidez [NTU]	Color [Pt.Co]	N-NO ₂ [mg/L]	DBO ₅ [mg/L]	DQO [mg/L]	COT [mg/L]	S. Totales [mg/L]	S. Volátiles [mg/L]	CT [NMP/100mL]	CF [NMP/100mL]
Promedios	2,9	1114	113	651	0,052	14034	27402	10955	362	286	Ausencia	Ausencia

El cociente DBO₅/DQO se conoce como *índice de biodegradabilidad*. Este valor permite evaluar la remoción de los contaminantes del AM mediante un tratamiento biológico. El resultado encontrado fue 0,79.

Aclimatación en condiciones de oxígeno reducido y con concentraciones crecientes de furfural en AM.

La concentración inicial para la aclimatación fue de 300 mg/L de furfural en AM (10% v/v). El crecimiento sólo prosperó hasta 630 mg/L de furfural en AM (21% v/v). Eso puede observarse a través del enturbiamiento y la aparición de la película superficial (Figura 3).

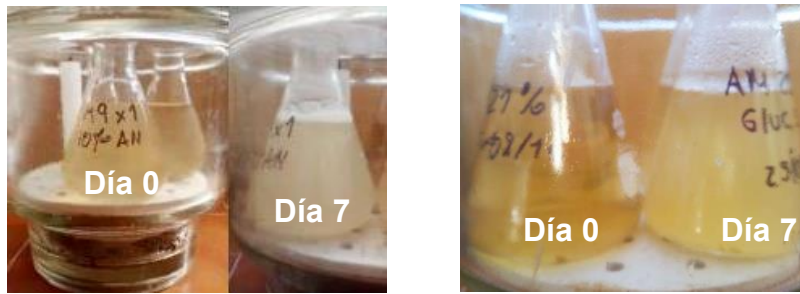


Figura 3. Aclimatación desde 10 a 21 % v/v² de furfural en AM. Día 0 a 7

Evaluación de la eficiencia del RALF construido.

La Tabla 3 indica la variación de las concentraciones de furfural (FF), DQO y SSV en el RALF en función del TRH. Los SSV permitieron monitorear la evolución de la biomasa bacteriana. Con esos valores se construyeron gráficos para analizar el desempeño y la eficiencia del RALF.

Tabla 3.

Concentraciones de FF DQO y SSV en función del TRH³

TRH (h)	Concentraciones (mg/L)		
	FF	DQO	SSV
0	500	5603	50
3	443	5247	58
7	397	5177	184
20	0,460	4994	72
31	0,409	4661	45
44	0,408	4655	2
50	0,408	4638	0

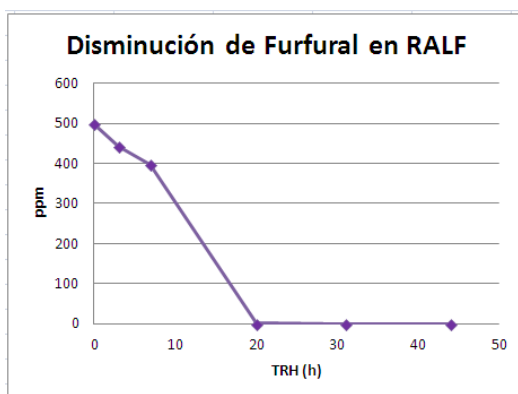


Gráfico 1. FF vs TRH⁴

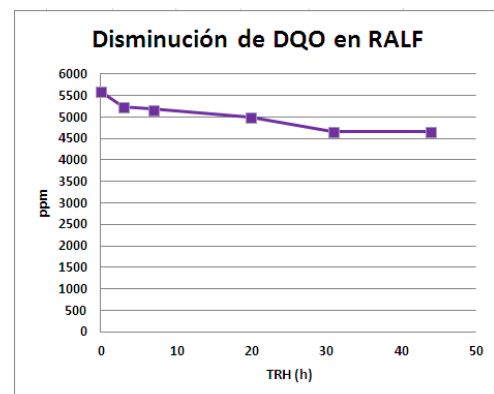


Gráfico 2. DQO vs TRH⁵

La concentración de furfural, gráfico 1, desciende radicalmente en un TRH de 20 horas mientras que la DQO, gráfico 2, mostró una declinación más leve.

²Nota: la concentración % v/v significa volumen de agua madre por cada 100 mL finales de solución.

³ Nota: Furfural (FF), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV) versus el tiempo de retención hidráulico (TRH).

⁴ Nota: Furfural (FF) versus el tiempo de retención hidráulico (TRH).

⁵ Nota: Demanda Química de Oxígeno (DQO) versus el tiempo de retención hidráulico (TRH).

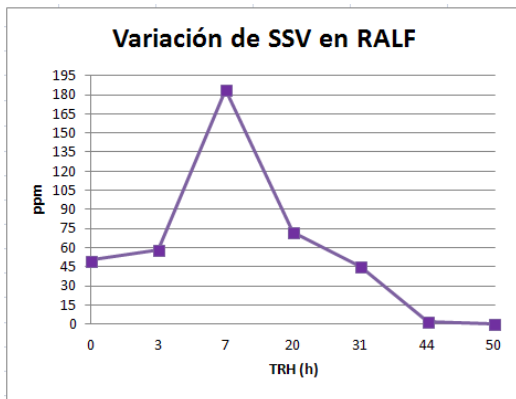


Gráfico 3. SSV vs TRH⁶

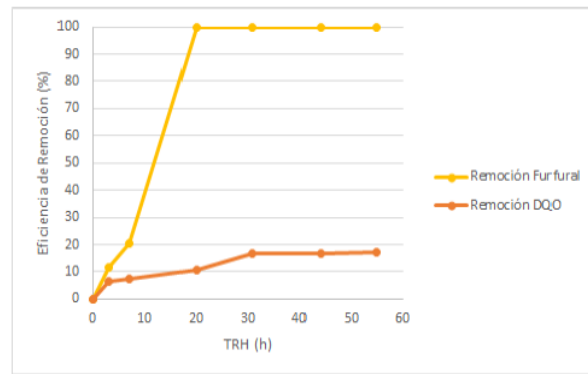


Gráfico 4. Eficiencia vs TRH⁷

Los SSV aumentan levemente, gráfico 3, y en un TRH de 7 horas muestran su pico máximo, valor relacionado con la etapa exponencial de desarrollo microbiano. Luego, caen abruptamente conforme desciende la biomasa.

La eficiencia de remoción alcanzada, gráfico 4, en un TRH de 20 horas, fue superior al 99,9 % para furfural y del 17% para DQO.

DISCUSIÓN

En condiciones de oxígeno reducido, la aclimatación paulatina del inóculo proveniente de lodos, sólo prosperó hasta 630 mg/L (21% v/v) de furfural en agua madre. En condiciones anaerobias, concentraciones de furfural oscilando entre **96 y 1150 mg/L**, inhiben a muchos microorganismos (Boopathy, 2009). Teniendo en cuenta estas observaciones, es dable decir que 630 mg/L de furfural estarían comprendidos dentro del rango citado. Por ellos, fue posible observar el desarrollo bacteriano y con concentraciones superiores a la informada, no se logró el crecimiento.

En diversos Reactores Anaerobios de Lecho Fluidizado, el tiempo de retención hidráulico TRH – tiempo que permanece el efluente a ser tratado dentro del reactor – generalmente es menor a 1 día porque es lo que tarda la biomasa en crecer alrededor del soporte (Hidalgo, 2002). Esto se comprobó porque el furfural fue degradado totalmente a las 20 horas de operación.

En un *TRH de 20 horas*, la concentración inicial de 500 mg/L de **furfural** descendió prácticamente a 0 mg/L, resultando en una *eficiencia de degradación del 99,88%*. La **DQO**, inicialmente de 5603 mg/L, mostró una tendencia poco pronunciada al descenso, alcanzándose una concentración final de 4638 mg/L. La mayor remoción de DQO se dio durante esas 20 horas y su *eficiencia fue del 10,8%*. Luego, decreció sólo un poco más lográndose una *eficiencia total de remoción del 17%*, durante la última etapa de operación del reactor.

⁶ Nota: Sólidos Suspendidos Volátiles versus tiempo de retención hidráulico (TRH).

⁷ Nota: eficiencia del Reactor Anaerobio de Lecho Fluidizado versus tiempo de retención hidráulico (TRH).

La degradación final observada en ambos parámetros, a las 20 horas, podría estar relacionada con la transición de la fase estacionaria a la fase de decaimiento microbiano (Figura 2). Ello se verificó mediante la disminución paulatina de los **SSV**: de **72 a 44 mg/L**, señalando que las bacterias quedaron prácticamente sin fuente de energía para seguir creciendo y comenzaron a transitar la fase de muerte celular. Esa tendencia descendente se mantuvo hasta la parada del reactor.

BIBLIOGRAFÍA

APHA, AWWA, y WEF. (2005). *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*. Washington, D.C: American Public Health Association.

Arnáiz, C., Medialdea, M., Lebrato, J., y Gutiérrez, J. (2002). Eliminación biológica de contaminantes (y III). Reactores de tercera generación. *Ingeniería Química*, (391), 115-120. Recuperado de <http://portal.bibliotecas.utn.edu.ar/proxy>

Boopathy, R. & Daniels, L. (1991). Isolation and characterization of a furfural degrading sulfate-reducing bacterium from an anaerobic digester. *Current Microbiology*, 23(6), 327-332. Recuperado de la base de datos Research Gate.

Boopathy, R. (2009). Anaerobic biotransformation of furfural to furfuryl alcohol by a methanogenic archaeobacterium. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(8), 1070–1072. Recuperado de la base de datos Science Direct.

Crönert, H., Loeper, D. (1969). New industrial paths in the continuous production of furfural. *Escher Wyss News*, 2, 69-77.

Dunlop, A. (1948). Furfural formation and behavior. *Industrial & Engineering Chemistry*, 40(2), 204-209.

Granados, D. (2014). *Catabolismo de furfurales y compuestos aromáticos en " Pseudomonas pseudoalcaligenes" CECT 5344: Aislamiento de nuevas cepas asimiladoras de cianuro y sus complejos metálicos*. (Tesis de Doctorado). Universidad de Extremadura, Badajoz. Recuperado de http://dehesa.unex.es/bitstream/handle/10662/2462/TDUEX_2014_Macias_Granados.pdf?sequence=1

Heipieper, H., Weber, F., Sikkema, J., Keweloh, H. & de Bont, J. (1994). Mechanisms of resistance of whole cells to toxic organic solvents. *Trends in Biotechnology*, 12(10), 409-415. Recuperado de la base de datos Science Direct.

Hidalgo, M., García Encina, P. (2002). Reactores biológicos de lecho fluidizado. *Ingeniería química*, (391), 122-133. Recuperado de la base de datos Research Gate.

Hidalgo, M., Del Alamo, J., Hernández, M., Irusta, R. (2003). Tratamiento de la fracción líquida del purín porcino en bio-reactores anaerobios de lecho fluidizado. *Ingeniería del agua*, 10(2), 127-133. Recuperado de <http://www.polipapers.upv.es/index.php/IA/article/viewFile/2579/2561>

López, M., Nichols, N., Dien, B., Moreno, J. & Bothast, R. (2004). Isolation of microorganisms for biological detoxification of lignocellulosic hydrolysates. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 64(1), 125-131. Recuperado de la base de datos Research Gate.

International Furano Chemicals B.V. (2003). Furfural. Ficha de datos de seguridad. Recuperado de https://www.furan.com/_resources/downloads/10195es_rev6.pdf

McCabe, W., Smith, J. y Harriot, P. (2007). Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. México: McGraw-Hill/Interamericana Editores.

Mitsuoka, T., Morishita, Y., Terada, A. & Yamamoto, S. (1969). A Simple Method ("Plate- in- Bottle Method") for the Cultivation of Fastidious Anaerobes. *Japanese journal of microbiology*, 13(4), 383-385. Recuperado de <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1348-0421.1969.tb00482.x/pdf>

Pishgar, R., Najafpour, G. D., Neya, B. N., Mousavi, N. & Bakhshi, Z. (2014). Effects of organic loading rate and hydraulic retention time on treatment of phenolic wastewater in an anaerobic immobilized fluidized bed reactor. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 22(1), 40-49. Recuperado de la base de datos ResearchGate.

Ran, H., Zhang, J., Gao, Q., Lin, Z. & Bao, J. (2014). Analysis of biodegradation performance of furfural and 5-hydroxymethylfurfural by *Amorphothecaresinae* ZN1. *Biotechnology for Biofuels*, 7(1), 1. Recuperado de <https://biotechnologyforbiofuels.biomedcentral.com/articles/10.1186/1754-6834-7-51>

Sánchez Riaño, A, Gutiérrez Morales, A., Muñoz Hernández, J. y Rivera Barrero, C. (2010). Producción de bioetanol a partir de subproductos agroindustriales lignocelulósicos. *Revista Tumbaga*, 1(5), 61-91. Recuperado de <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/3628225.pdf>

Shieh, W. & Keenan, J (1986). Fluidized bed biofilm reactor for wastewater treatment. *Advances in biochemical engineering, biotechnology*, 33, 131-169. Recuperado de la base de datos ResearchGate.

Singh, N. & Khan A. (1995). Acetaldehyde: Genotoxicity and cytotoxicity in human lymphocytes. *Mutation Research/DNA Repair*, 337(1), 9-17. Recuperado de la base de datos ResearchGate.

Zheng, D., Bao, J., Lu, J. & Gao, C. (2015). Isolation and characterization of a furfural-degrading bacterium *Bacillus cereus* sp. strain DS1. *Current microbiology*, 70(2), 199-205. Recuperado de la base de datos Springer Link