Tratamiento de aguas provenientes de la industria papelera por medio de la combinación de un proceso fotooxidativo y un proceso microbiológico

A. Salamanca-Torres[1*], G. Geissler[1] y J. L. Sánchez-Salas[2]

[1]*Posgrado en Ciencias Ambientales, Instituto de Ciencias-BUAP, Puebla, México.*
[2]*Universidad de las Américas-Puebla, Departamento de Ciencias Químico-biológicas. Escuela de Ingeniería y Ciencias, Cholula, Puebla, México.*

Recibido 12 Febrero 2009, Revisado 14 Abril 2009, Aceptado 23 Mayo 2009

Treatment of waters from the paper industry through the combination of photooxidative and microbiological processes

Abstract
It was achieved degraded the pollutants of residual water from an industrial processes. First, a flocculation was realized and then the water was treated changing the conditions of the different treatments. Advanced Oxidation Processes were used obtaining the best results using UV light, ozone and 0.2 ml of H_2O_2, the time of irradiation was of 60 min, achieving a percentage of removal of 96 %. Other experiments were done, treating the samples with UV light, ozone and 0.1 ml of H_2O_2, maintaining these conditions for 15 min and 25 min, and then they were inoculated with a microbial consortium (*Cryptomyces laurentii, Bacillus cereus, Pseudomonas fluorescens and Sphingomona paucimobillis*) for 12 days. The percentages of removal were 67.5 % for 15 min and 75.7 % for 25 min. Another variant was tested under same conditions of photooxidative treatment, for 15 min and then it was inoculated with *Cryptomyces laurentii, Bacillus cereus and Sphingomona paucimobillis* for 15 days, achieving a percentage of removal of 45.4 %. After a time of photooxidative treatment with 25 min it was inoculated by *Cryptomyces laurentii, Bacillus cereus, Pseudomonas fluorescens* for a period of 15 days, there being achieved a percentage of removal of 45.0 %.

Keywords: Advanced Oxidation Processes, photooxidation, paper mill, microbial consortium.

Resumen
Se logró degradar los contaminantes del agua residual proveniente de una industria papelera. Para esto se realizó primero una floculación y después se trató el agua variando las condiciones de los diferentes tratamientos. Se utilizaron Procesos Avanzados de Oxidación donde los mejores resultados se lograron usando luz UV, ozono y 0.2 ml de H_2O_2, el tiempo de irradiación fue de 60 min, logrando un porcentaje de remoción del 96%. Se hicieron otros experimentos donde se trataron las muestras con luz UV, ozono y 0.1 ml de H_2O_2, manteniendo estas condiciones por 15 min y 25 min, y luego se inocularon con un consorcio microbiano (*Cryptomyces laurentii, Bacillus cereus, Pseudomonas fluorescens y Sphingomonas paucimobilis*) por un tiempo de 12 días. Los porcentajes de remoción fueron para 15 min del 67.5% y para 25 min del 75.7%. Otra variante fue probada bajo las mismas condiciones de tratamiento fotooxidativo, para un tiempo de 15 min y luego se inoculó con *Cryptomyces laurentii, Bacillus cereus y Sphingomonas paucimobilis* por un periodo de 15 días, lográndose un porcentaje de remoción del 45.4%. Después de un tiempo de tratamiento fotooxidativo de 25 min se inoculó con *Cryptomyces laurentii, Bacillus cereus, Pseudomonas fluorescens* por un periodo de 15 días, lográndose un porcentaje de remoción del 45.0%.

Palabras clave: Procesos Avanzados de Oxidación, fotooxidación, fábrica de papel, consorcio microbiano.

* Autor de correspondencia
E-mail: arasalamanca@hotmail.com Tel 01 (222) 2295500 ext 7056

Introducción

Un problema actual de nuestra sociedad es la acumulación de contaminantes en diferentes sistemas como suelos, aire y acuáticos. Se han desarrollado muchos métodos para poder eliminar estos contaminantes de cualquiera de estos sistemas particularmente para los acuáticos (Guo *et al*., 2006). Sin embargo, los métodos más eficientes, generalmente involucran un costo muy alto y en ocasiones producen compuestos más tóxicos que los originales. Los métodos más económicos e inocuos, son los métodos biológicos, sin embargo su principal desventaja es el tiempo que se requiere para la eliminación de los contaminantes siendo de meses a años. Dentro de la variedad de contaminantes de origen vegetal que las industrias descargan se encuentran los subproductos de lignina. La lignina es un desecho que viene del proceso de pulpeo (Vainio *et al*., 2004). Este tipo de sustancia es difícil de degradar debido a que su estructura es muy estable, es una macromolécula formada por unidades de fenilpropano (Saito *et al*., 2005). En el proceso de deslignificación de la celulosa se utilizan el método de Kraft donde se forman productos orgánicos clorados, los cuales son tóxicos y al llegar a los cuerpos receptores de agua ocasionan grandes daños (Pérez *et al*., 1997; Smook, 1997). Debido a las características de estos contaminantes se dificulta el tratamiento del agua que contiene estos residuos. Por esta razón se han buscado caminos alternativos que sean más eficientes para la resolución de esta problemática.

Algo que ha dado resultados eficientes en el tratamiento de aguas son los Procesos Avanzados de Oxidación (Legrini *et al*., 1993). Estos procesos se basan en el uso de la radiación UV en presencia de H_2O_2 y/o ozono, con los cuales se pueden realizar diversas combinaciones a fin de tener mejores resultados. Este tipo de procesos utiliza la luz UV para generar radicales hidroxilo (•OH), los cuales son muy reactivos ya que son los oxidantes más fuertes que hay después de los átomos de flúor y por esta razón inician una serie de reacciones por radicales que atacan la estructura de las moléculas orgánicas para que estas puedan descomponerse en sustancias que sean biodegradables más fácilmente, y en algunos casos llegar a la mineralización de estas moléculas (Machado *et al*., 2003). Pero de acuerdo a las diferentes investigaciones que se han realizado y a los datos reportados en la literatura, este tipo de tratamientos también presenta limitaciones, debido a que las moléculas de origen vegetal son relativamente resistentes a los ataques de los radicales hidroxilos. También se tienen reportes de que algunas sustancias de origen vegetal absorben fuertemente la luz solar en la región ultravioleta, por lo que son sustancias que pueden degradarse o transformarse en otras sustancias debido a la presencia de especies reactivas de oxígeno en el agua (Pérez *et al*., 1997).

Una gran ventaja de estos procesos es que no se agregan cargas químicas adicionales al medio ambiente (Ruppert *et al*., 1994). Por la literatura es conocido que hay varios sistemas fotooxidativos, los cuales se han empleado bajo diferentes circunstancias y combinaciones. Estos pueden ser usando H_2O_2/UV (Sundstrom *et al*., 1989), O_3/UV y H_2O_2/O_3/UV (Legrini *et al*., 1993).

Existen reportes de que ciertos tipos de levaduras y hongos atacan estas macromoléculas, con el fin de transformarlas en moléculas que no sean perjudiciales para el medio ambiente (Have *et al*., 2001). Los resultados que hasta el momento se han reportado no son del todo favorables, ya que a pesar de que se ha logrado avanzar en cuanto a la selección de microorganismos que lleven a cabo la biodegradación de contaminantes, estos microorganismos no han logrado en muchos casos la transformación total de las sustancias de origen vegetal que van al medio ambiente.

Recientemente se han intensificado las investigaciones que involucran levaduras para el tratamiento de aguas que contienen entre sus desechos lignina. Dentro de las levaduras estudiadas se encuentran *Geotrichum* spp., *Cryptomyces laurentii, Rhodotorula glutinis* y *Candida sake* (Olvera, 2003). Debido a la resistencia que presenta el agua de desecho que contiene este tipo de sustancias, en el presente trabajo se buscó complementar los tratamientos fotooxidativos con tratamientos microbiológicos, utilizando diferentes microorganismos y al mismo tiempo reducir la energía de tratamiento de estos procesos.

Material y Métodos

Se trabajaron con muestras de agua proveniente de la descarga de una planta papelera localizada en la ciudad de Orizaba, Ver., Mex. Se tomaron tres muestras en diferentes fechas. El volumen muestreado fue de 60 l en cada toma.
Las muestras se tomaron en la descarga de la papelera antes de cualquier tratamiento físico o de cualquier otro tipo.
Los experimentos fotooxidativos y microbiológicos se realizaron por duplicado y en algunos casos por triplicado.

Pretratamiento de floculación
Se elevó el valor del pH de la muestra original de 5.71 a 10.50 con una disolución acuosa de $Ca(OH)_2$ al 10% y se agitó por 10 min, luego se le agregó una disolución acuosa de $Al_2(SO_4)_3$ al 10% hasta llegar a un valor de pH 7 a 7.5, se agitó por 10 min donde se formaron flóculos. Se dejó clarificar por precipitación y se filtró con algodón, para trabajar únicamente el clarificado.

Tratamiento fotooxidativo
Las series experimentales se llevaron a cabo en un fotorreactor tipo batch, que tiene una capacidad de un litro. El fotorreactor está integrado por una lámpara de radiación UV, de vapor de mercurio de presión media, modelo PUV-1022 de 110 mm de longitud, potencia de 1000 W, tensión de 145 V y corriente de 7.5 A. Esta lámpara se encuentra protegida por una cubierta de cuarzo, y a su vez está dentro de una camisa refrigeradora, también de cuarzo, por donde recircula agua desmineralizada. La parte externa del reactor la constituye un recipiente cilíndrico de vidrio Pyrex, que consta de dos entradas esmeriladas 15/30 y en la parte inferior una oliva donde se introduce una corriente de aire sin o con ozono, para lograr la agitación de la muestra. El oxígeno del aire inyectado actúa como oxidante adicional. La fuente eléctrica de la lámpara ofrece dos intensidades diferentes. El peróxido de hidrógeno utilizado fue al 50%. Se utilizó un generador de ozono de la marca KING-OZONO HYDROZON K-40 que produce 40 mg/h de ozono. La cantidad de H_2O_2 residual en el agua tratada se midió con tiras indicadoras QUANTOFIX PEROXID 25 (MERCK). Para medir el pH y la conductividad se empleó un medidor CONDUCTRONIC PC-18.
Para los experimentos de fotooxidación se trató un volumen de muestra de 850 ml con los sistemas luz UV/H_2O_2, luz UV/O_3 y luz UV/H_2O_2/O_3 a lo largo de diferentes tiempos y variando la cantidad de H_2O_2 inicial.
Primero lo que se buscó con la fotooxidación es degradar los contaminantes presentes en la muestra. Luego se hicieron otros experimentos donde se trató de realizar una degradación parcial de los contaminantes presentes con el tratamiento fotooxidativo y que después de este se pueda emplear un tratamiento microbiológico donde los microorganismos utilizados sean capaces de biodegradar las sustancias presentes.

Tratamiento microbiológico
Cepas utilizadas
Se utilizaron diferentes cepas de microorganismos entre los que están: *Cryptomyces laurentii, Bacillus cereus, Pseudomonas fluorescens* y *Sphingomonas paucimobilis* previamente aisladas y con capacidad para degradar diferentes compuestos orgánicos incluyendo clorofenoles (Guillén, 2001; Jácome, 2004).

Ajuste del inóculo microbiano
Se prepararon soluciones salinas ajustadas al tubo No. 4 de turbidez del nefelómetro de Mc Farland ($4x10^8$ – $4x10^{10}$ UFC/mL), para cada microorganismo empleado o la mezcla de las diferentes cepas.
Las cepas se inocularon en 100 ml de las muestras pretratadas fotooxidativamente o sin tratar, pero previamente esterilizadas por autoclave (121 ºC por 15 min).
Durante cada bioensayo se fue monitoreando la presencia de cada cepa usando los medios de cultivo respectivos.
Todas las muestras inoculadas se incubaron a temperatura ambiente y se mantuvieron en agitación constante (150 rpm) por diferentes periodos de tiempo.
Para cada serie se trabajaron muestras de control donde no se adicionaron los microorganismos. También se inocularon muestras sin tratamiento fotooxidativo previo para compararlas. Algunas de las muestras pretratadas fotooxidativamente fueron inoculadas de acuerdo a las combinaciones señaladas en la tabla 1. A la combinación de los 4

microorganismos se le nombrará consorcio microbiano.

Se decidió experimentar si era favorable disminuir la cantidad de microorganismos que se inocularon a las muestras, y debido a que se lograron los mejores porcentajes de remoción en los tiempos de 15 y 25 min de tratamiento fotooxidativo con luz UV, ozono y H_2O_2, sólo se inocularon las muestras que se trabajaron en estos tiempos.

Se utilizó un espectrofotómetro UV–visible PERKIN-ELMER LAMBDA 20 para evaluar los cambios de absorbancia en las muestras a través de cada ensayo. Se determinó la absorbancia máxima para lignina a 278 nm.

Resultados

Primeramente se caracterizó la muestra del agua residual de la planta (Tabla 2).

Experimentos con fotooxidación

Para realizar la fotooxidación se hizo una floculación previa, debido a la gran cantidad de sólidos que traía la muestra. Luego se realizaron experimentos variando la concentración de H_2O_2 sin y con la inyección de ozono. La figura 1 muestra como ejemplo los espectros UV-VIS del agua original, del agua floculada (donde se logró una remoción del 13.8%) y del tratamiento fotooxidativo después de 60 min de irradiación, en

Tabla 1. Combinaciones de los microorganismos empleados para inocular las muestras obtenidas de los diferentes tratamientos fotooxidativos.

Tiempo de irradiación (min)	Sistema luz UV/H_2O_2/O_3 (0.1 ml H_2O_2)				Sistema luz UV/O_3			
	cr	ba	ps	sp	cr	ba	ps	sp
5	x	x	x	x	x	x	x	x
15	x	x	x	x	x	x	x	x
	x	x	x					
	x	x		x				
	x		x	x				
		x	x	x				
25	x	x	x	x	x	x	x	x
	x	x	x					
	x	x		x				
	x		x	x				
		x	x	x				
40	x	x	x	x	x	x	x	x

*cr = *Cryptomyces laurentii;* ba = *Bacillus cereus;*
*ps = *Pseudomonas fluorescens;*
*sp = *Sphingomonas paucimobilis*

Tabla 2. Caracterización del agua proveniente de la descarga de la planta papelera.

Parámetro	
pH	5.71
Color (1 m^{-1})	Café
Conductividad (µS)	2510
TDS ()	1731
Cloruros (mg l^{-1})	600
DQO (mg l^{-1})	2502

presencia de H_2O_2 (0.3 ml), lográndose una disminución del 29.4%, por lo que con la combinación de tratamientos se obtuvo un total del 43.2%.

En la figura 2 se pueden ver los espectros del experimento con el agua pretratada por floculación y luego tratada con luz UV/H_2O_2/O_3 y donde se agregó 0.2 ml de H_2O_2. La absorbancia a 278 nm disminuyó el 82.2% para el tratamiento fotooxidativo lo que da con la floculación previa un total del 96% (Tabla 3).

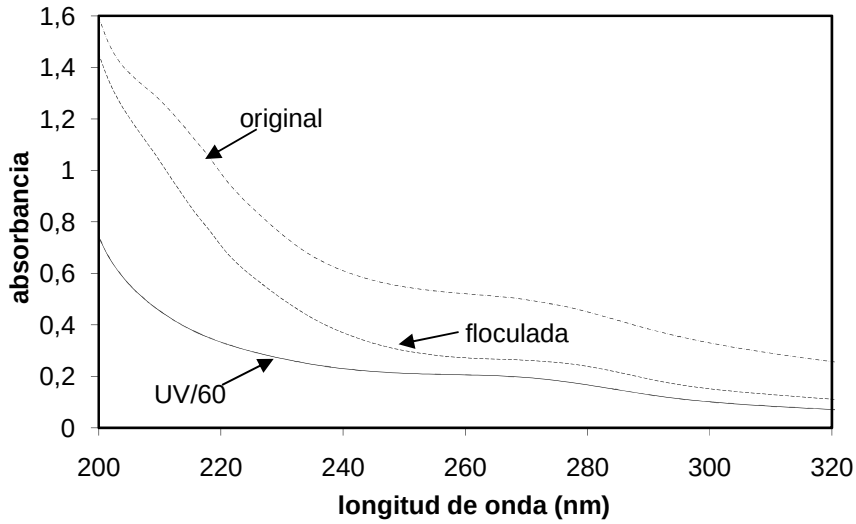


Figura 1. Espectro de absorción de la muestra de la industria papelera original, floculada previamente y tratada con luz UV y H_2O_2 (0.3 ml) en un tiempo total de 60 minutos.

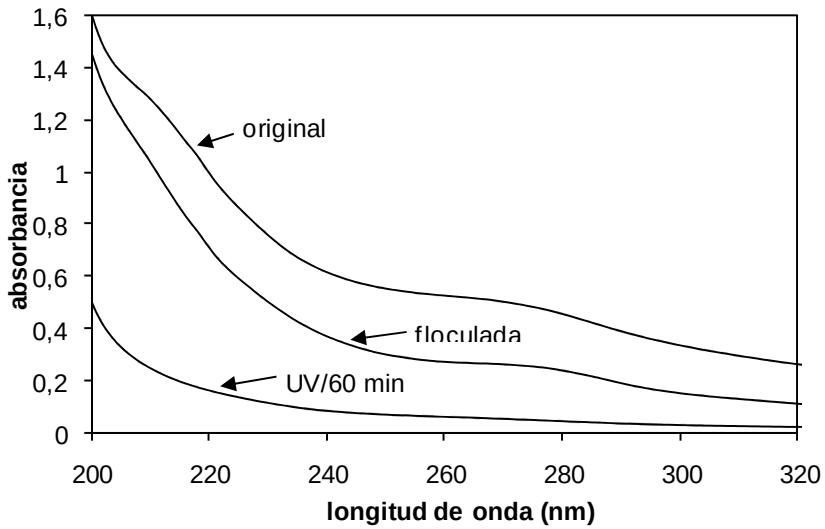


Figura 2. Espectro de absorción de la muestra de la industria papelera floculada previamente y tratada con luz UV, 0.2 ml H_2O_2 y ozono (40 mg/h), en un tiempo total de 60 minutos.

Experimentos microbiológicos

Los resultados logrados al flocular la muestra y luego tratarla fotooxidativamente con luz UV, ozono y H_2O_2 (0.1ml) por 15 min y luego por el consorcio microbiano por 12 días a temperatura ambiente se logró una remoción de 67.5% y en el caso en que el tiempo de irradiación es de 25 min se removió el 75.7%. En los experimentos donde sólo se usó luz UV y ozono y luego se inocularon con el consorcio microbiano, el tiempo de agitación fue de 15 días y los porcentajes de remoción total para 15 min y 25 min de irradiación previa fueron 38.5% y 38.8% respectivamente (Fig. 3).

En los resultados obtenidos para todos los experimentos en los cuales se combinaron la floculación, la fotooxidación bajo diferentes condiciones y la biodegradación con el consorcio microbiano, los mejores porcentajes de remoción se lograron en las muestras donde se utiliza luz UV, ozono y H_2O_2 (0.1 ml) y luego se inoculan con el

Tabla 3. Porcentajes de remoción de la muestra de la industria papelera floculada previamente y utilizando tratamientos fotooxidativos UV/H_2O_2 y UV/H_2O_2/O_3.

Tratamiento	**UV/H_2O_2**			**UV/H_2O_2/O_3**	
H_2O_2 (ml)	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2
% remoción tratamiento fotooxidativo	16.1	32.0	29.4	26.7	82.2

*Tiempo de tratamiento = 60 min
*? = 278 nm

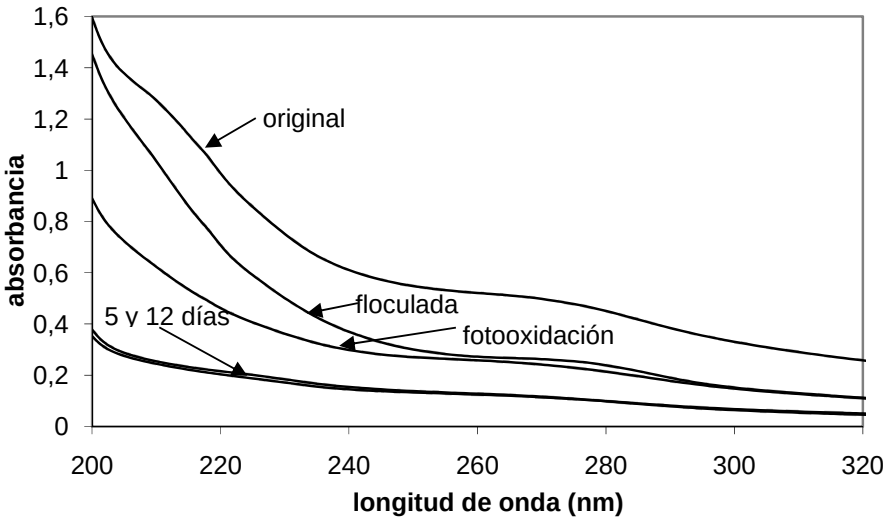


Figura 3. Espectro de absorción de la muestra de la industria papelera floculada previamente, tratada con luz UV, ozono y H_2O_2 (0.1 ml) por un tiempo de 15 min y luego inoculada con el consorcio microbiano por 12 días.

Tabla 4. Porcentajes de remoción de la muestra de la industria papelera floculada previamente y utilizando tratamientos fotooxidativos UV/H_2O_2/O_3 y UV/O_3, luego inoculadas con el consorcio microbiano.

Tratamiento fotooxidativo	UV/H_2O_2/O_3 (0.1 ml H_2O_2)				UV/O_3			
	5 (min)	15 (min)	25 (min)	40 (min)	5 (min)	15 (min)	25 (min)	40 (min)
% remoción T.F. + C.M.	48.1	53.7	61.9	42.3	22.9	24.7	25.0	27.5

*T.F. = tratamiento fotooxidativo; *C.M. = consorcio microbiano *? = 278 nm

consorcio microbiano. En los ensayos donde se usó luz UV y ozono y luego se inocularon con el consorcio microbiano la remoción lograda no cambia mucho de un ensayo a otro (Tabla 4).
Los resultados obtenidos en los diferentes experimentos muestran que los mejores porcentajes de remoción se logran cuando se inocularon las muestras con *Cryptomyces laurentii*, *Bacillus cereus* y *Sphingomona paucimobillis* para 15 y 25 min de tratamiento fotooxidativo (31.6% y 29.4%), y con la floculación previa un total de 45.4% y 43.2%. Con la combinación de *Cryptomyces laurentii*, *Bacillus cereus* y *Pseudomonas florecens* para el tiempo de pretratamiento fotooxidativo de 25 min se logró una remoción del 31.2%, y tomando en cuenta la floculación previa, se logra un total del 45%. En la tabla 5 se muestran todos los resultados logrados con las diferentes combinaciones de microorganismos.

Discusión

Experimentos con fotooxidación
Los porcentajes de degradación de las muestras tratadas con el sistema luz UV/H_2O_2 son menores que los logrados con el sistema luz UV/H_2O_2/O_3, a pesar de que se usó mayor cantidad de peróxido en los primeros. Esto se debe a que se logra una mayor cantidad de radicales •OH cuando se da la combinación de los dos oxidantes (Legrini *et al*., 1993), (ver tabla 3). En el espectro mostrado en la figura 2 se logró un buen porcentaje de degradación, pero el tiempo empleado en la fotodegradación es largo, por lo que no es tan factible realizarlo a mayor escala.

Experimentos microbiológicos
De los resultados obtenidos en los experimentos de la tabla 4 se observa que hay mayor degradación en los casos donde se usan los dos oxidantes, ya que se logra degradar de manera más fácil las sustancias que están presentes en la muestra.
Comparando los porcentajes de remoción obtenidos en la tabla 4 donde se hizo tratamientos con el consorcio microbiano para las condiciones de tratamiento fotooxidativo con luz UV, ozono y H_2O_2 con los reportados en la tabla 5, se puede observar que en general son mejores los porcentajes logrados con las muestras tratadas con el consorcio (Have *et al*., 2001), a pesar de que el tiempo de tratamiento microbiológico fué menor que en los otros experimentos. Esto también indica que es necesaria la presencia de todos los microorganismos para que interactúen y se dé una buena degradación (Guillén, 2001; Jácome, 2004).

Conclusiones

La degradación de los contaminantes en una muestra de agua residual de una industria papelera mediante fotooxidación con el sistema luz UV/H_2O_2/O_3, fue posible el tiempo optimo de 60 min fue largo.
Para los experimentos donde se hizo la combinación del tratamiento fotooxidativo con el microbiológico, se lograron mejores porcentajes de remoción cuando se utilizó el sistema luz UV/H_2O_2/O_3 irradiando por 15 y 25 min y luego se inocularon las muestras con el consorcio microbiano por un tiempo de tratamiento de 12 días. Es importante la combinación que se haga de los microorganismos, ya que cuando alguno de ellos se elimina del sistema no se logra un buen porcentaje de degradación. En general aunque se lograron buenos porcentajes de remoción, no se logró eliminar en su totalidad los contaminantes y

Tabla 5. Porcentajes de remoción de la muestra de la industria papelera floculada previamente y utilizando tratamientos fotooxidativos con luz UV, ozono y H_2O_2, luego inoculadas con diferentes combinaciones de microorganismos.

Tratamiento fotooxidativo	UV/H_2O_2/O_3							
	15 (min)	25 (min)	15 (min)	25 (min)	15 (min)	25 (min)	15 (min)	25 (min)
microorganismo	cr ba ps	cr ba ps	cr ba sp	cr ba sp	cr ps sp	cr ps sp	ba ps sp	ba ps sp
% remoción T.F. + M.	22.8	31.2	31.6	29.4	21.7	19.8	28.8	28.4

*T.F. = tratamiento fotooxidativo; M = microorganismos
*cr = *Cryptomyces laurentii* ; ba = *Bacillus cereus*;
*ps = *Pseudomonas fluorescens*; sp = *Sphingomonas paucimobilis*.
*? = 278 nm

sus subproductos que van en las aguas residuales de la planta papelera.

Bibliografía

Guillén Ahlers, H., 2001. Degradación de compuestos xenobióticos provenientes de una industria papelera con un consorcio bacteriano. Tesis de licenciatura, Universidad de las Américas Puebla, Puebla, México.

Guo, Z., Ma, R. y Li, G., 2006, Degradation of phenol by nanomaterial TiO_2 in water. Chemical Engineering Journal, 119: 55-59.

Have, R. y Teunissen, P., 2001, Oxidative mechanisms involved in lignin degradation by white-rot fungi. Chemical Reviews, 101: 3397-3414.

Jácome Galarza, I. E., 2004. Obtención de una cepa de Bacillus subtillis capaz de resistir bajas temperaturas y degradar compuestos fenólicos. Tesis de licenciatura, Universidad de las Américas Puebla, Puebla, México.

Legrini, O., Oliveros, E. y Braun, A. M., 1993. Photochemical Processes for Water Treatment. Chemical Reviews, 93: 671-698.

Machado, A. E., Miranda Jacques, A., Freitas, R. F., et al. 2003., Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology, 155: 231-241.

Olvera A.P., 2003. Aislamiento de levaduras que tengan la capacidad para degradar lignina y búsqueda de alguno de los genes implicados en dicha degradación. Tesis de Maestría, Universidad de las Américas Puebla, Puebla, México.

Pérez, M., Torrades, F., García-Hortal, J. A., Domènech, X. y Peral, J., 1997. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents by TiO_2 photocatalyzed oxidation. Journal of Photochemistry and Photobiology, 109: 281-286.

Ruppert, G., Bauer, R. y Heisler, G., 1994. UV/O_3, UV/H_2O_2, UV/TiO_2 and the Photo-Fenton Reaction – Comparison of Advanced Oxidation Processes for Wastewater treatment. Chemosphere, 28: 1447-1454.

Saito, K., Kato, T., Tsuji, Y., y Fukushima, K., 2005. Identifying characteristic secondary ions of lignin polymer using ToF-SIMS. Biomacromolecules, 6: 678-683.

Smook G.A., 1997. Handbook for Pulp and Paper Thechnologists. 2° ed. Ed. By Angus Wilde Publications. Vancouver, B.C. p: 5-8, 74-79.

Sundstrom, D., Weir, W. y Reding, K. A., 1989. Destruction of Mixtures of Pollutants by UV-Catalyzed Oxidation with Hydrogen Peroxide. American Chemical Society Symposium series 422: 67-76.

Vainio, U., Maximova, N., Horting, B., Laine, J., Stenius, P., Simola, L. K., Gravitis, J., y Serimaa, R., 2004, Morphology of dry lignin and size and shape of dissolved kraft lignin particles by X ray scattering. Langmuir, 20: 9736-9744.