



AFTERLIFE

Caracterización de las aguas residuales de las empresas españolas socias del proyecto AFTERLIFE.

Cristina Martínez y Manuel Francisco Soto de Jake S.L., Inmaculada Romero, Carlos Nicolás y Roberto Vilaplana de CITROMIL S.L. y Miguel Ayuso y Ángel Martínez de CTC

AFTERLIFE has received funding from the Bio-Based Industries Joint Undertaking under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under grant agreement No. 745737.

The sole responsibility for the content of this publication lies with the authors. It does not necessarily reflect the opinion of Bio Based Industries Joint Undertaking. The Bio Based Industries Joint Undertaking is not responsible for any use that may be made of the information contained therein.

En este estudio se han caracterizado las aguas residuales de las dos empresas españolas que participan en este proyecto con el fin de determinar el diseño y ensayos de pretratamientos y de filtración para la recuperación de las fracciones de interés.

El objetivo ha sido determinar la presencia y concentración de los compuestos de interés en cada corriente de aguas residuales, así como determinar la presencia de otros compuestos como pesticidas. Estas características fisicoquímicas serán críticas en los siguientes pasos del tratamiento previo y filtración que se realizarán en otros paquetes de trabajo del proyecto.

Empresas

Las industrias de procesamiento de alimentos, socias del proyecto AFTERLIFE, son las pro-

veedoras de aguas residuales. Son tres perfiles totalmente diferentes:

1. Fabricación de caramelos y golosinas (representado por la empresa JAKE, España)
2. Fabricación de queso (representado por la empresa HERITAGE, Bélgica)
3. Fabricación de zumos y otros productos de frutas cítricas (representado por la empresa CITROMIL, España)

La composición, propiedades físicas y reológicas de las aguas residuales de los tres socios industriales del proyecto es totalmente diferente, por lo que su estudio contribuirá a demostrar la flexibilidad de los procesos desarrollados a lo largo del proyecto. En este trabajo se expondrán solamente las conclusiones de las dos empresas españolas CITROMIL y JAKE.



Plan de muestreo

Los procesos de producción de las tres empresas son totalmente diferentes. Por lo tanto, un plan de muestreo fue desarrollado para cada una de las empresas incluyendo una descripción del punto de muestreo, la actividad específica de la empresa en ese momento (características del alimento procesado, tecnología de procesamiento, aditivos y volúmenes de agua y aguas residuales), tratamiento de aguas residuales in situ (si existe) y otros datos de interés.

En el plan de muestreo, se determinó el tiempo ideal y punto para la recogida de aguas residuales.

Caracterización

Una vez recogidas las aguas residuales por los socios industriales en España y Bélgica, muestras representativas fueron enviadas a laboratorios de CTC para su análisis.

La caracterización de estas muestras incluyó físico-química, presencia de posibles compuestos contaminantes y detección y cuantificación de componentes de interés (por ejemplo, azúcar, proteínas, aceites esenciales residuales etc., dependiendo de los flujos de residuos específicos considerados).

CITROMIL

Citromil SL es una empresa familiar fundada en el año 1992. Se encuentra en Santomera (Murcia, España). Murcia es la principal región de producción de limón en España.

Citromil procesa 40.000 toneladas de cítricos al año de los cuales 10.000 toneladas de cítricos son orgánicos. Alrededor del 90% de esta cantidad corresponde a los productos derivados de los limones: Jugo y concentrados, pulpa y células y aceites esenciales. El otro 10% corresponde a otras frutas cítricas como las naranjas, mandarinas-clementinas y pomelos.

La actividad de Citromil está influenciada por la estacionalidad de las frutas procesadas. Por lo tanto, el período con la actividad máxima de producción incluye es de noviembre a marzo.

Los principales productos de Citromil son jugos y concentrados, aceites, células de frutas, purés y cotezas. Citromil tiene dos líneas de producción diferentes. Uno de los zumos, concentrados de frutas y células y otro para los aceites.

Citromil tiene dos líneas de producción bien diferenciadas: de jugos, concentrados y las células de la fruta y la de prensado en frío de aceite esencial y aceite destilado

Respecto a las materias primas, en torno al 90% la principal de ellas es el limón. De cualquiera de las materias primas, CITROMIL recibe tres tipos diferentes de frutas. De acuerdo con la nomenclatura interna de la empresa, se les llama: convencional, integrada y ecológica. Convencional proviene de

empresas de manipulación de cítricos que usan tratamientos fitosanitarios. Integrada proviene de la agricultura integrada.

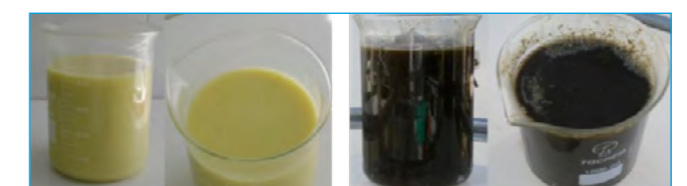
Por último, las orgánicas tienen certificación bio y se reciben sin ningún tipo de tratamiento. En el proceso no se utilizan reactivos ni aditivos. El hidróxido de sodio, que se utiliza para la limpieza de las instalaciones y equipos, se puede encontrar en el agua residual.

Citromil consume entre 20.000 y 30.000 m³ / año de agua de abastecimiento público. El consumo de agua de Citromil incluye agua para los procesos de fabricación, así como para los equipos y las instalaciones de agua de limpieza. Aproximadamente el 90% del agua total consumida se descarga a la red de alcantarillado público después de ser tratado adecuadamente. Así, Citromil genera entre 18.000 y 27.000 m³ de agua residual al año. En la línea de jugo, aproximadamente 100 m³ de aguas residuales por día se genera en los meses de producción.

Las aguas residuales se recogen en dos tanques con 25 m³ de capacidad cada uno antes de ser enviado a la pre-tratamiento y a la planta de tratamiento.

En la línea de los aceites esenciales, al agua residual se le extraen los aceites esenciales y finalmente se recoge en un tanque de 9 m³ de capacidad. Esta línea de producción genera aproximadamente 10 m³ de aguas residuales por día.

La siguiente figura muestra los diagramas de flujo de generación de aguas residuales en las dos líneas Citromil de trabajo: jugos, concentrados y restos de fruta y aceite. Por lo tanto, se decidió evaluar las muestras de aguas residuales de las dos líneas de proceso, por un lado las de la línea de zumos y concentrados y por otro lado las de la línea de destilación de aceite esencial y prensado en frío.



Aspecto de las aguas residuales procedentes de la línea de aceites esenciales (izquierda) y la línea de zumos (derecha)

Ambas líneas de trabajo tienen tanques para recoger y distribuir las aguas residuales generadas. Estos tanques tienen capacidad suficiente para homogeneizar las aguas residuales que se acumulan en un día y están situados antes del tratamiento primario llevado a cabo por la empresa. Entonces, estas aguas residuales se envían a la planta de tratamiento de fangos activos donde estas aguas son tratadas.

Caracterización de las aguas residuales de CITROMIL

En las aguas residuales de Citromil hay restos de aceites esenciales (principalmente terpenos - limoneno), con propiedades bactericidas. También azúcares y flavonoides (hesperidina principalmente) pueden aparecer en estas aguas residuales.



Depósito de recogida de aguas residuales de la línea de zumos, concentrados de frutas y restos antes del tratamiento primario.

Se determinaron los siguientes parámetros:

Análisis general

- » Parámetros fisicoquímicos: pH, conductividad eléctrica (EC)
- » Carga orgánica y nutrientes: Demanda Química de Oxígeno (COD), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), sólidos suspendidos (SS), las materias grasas, nitrógeno total (TN), nitrógeno de amonio, nitrógeno nítrico y fósforo total (TP).

Análisis de compuestos de interés

- » Proteínas, azúcares (glucosa, fructosa, sacarosa, lactosa, maltosa, maltotriosa), °Brix, azúcares totales, polifenoles totales, flavonoides totales, carotenoides totales, aceites esenciales y limoneno.

Análisis de contaminantes

- » Metales pesados y pesticidas

Conclusiones CITROMIL

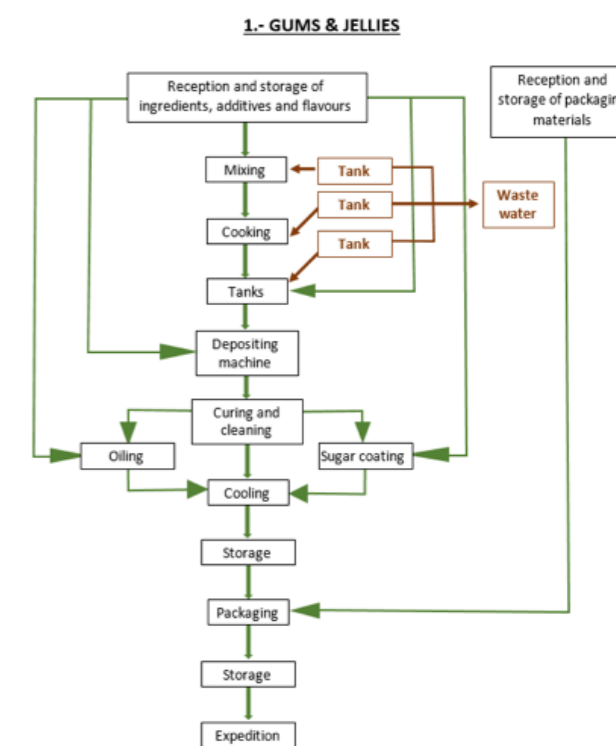
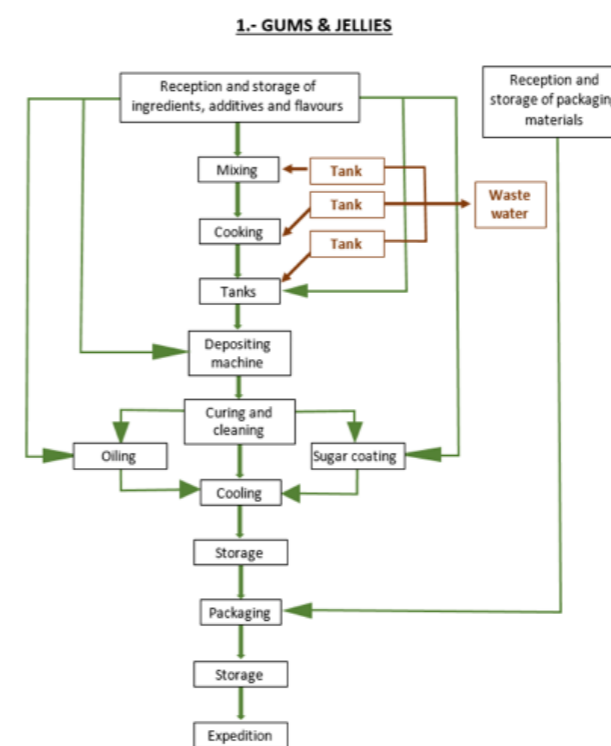
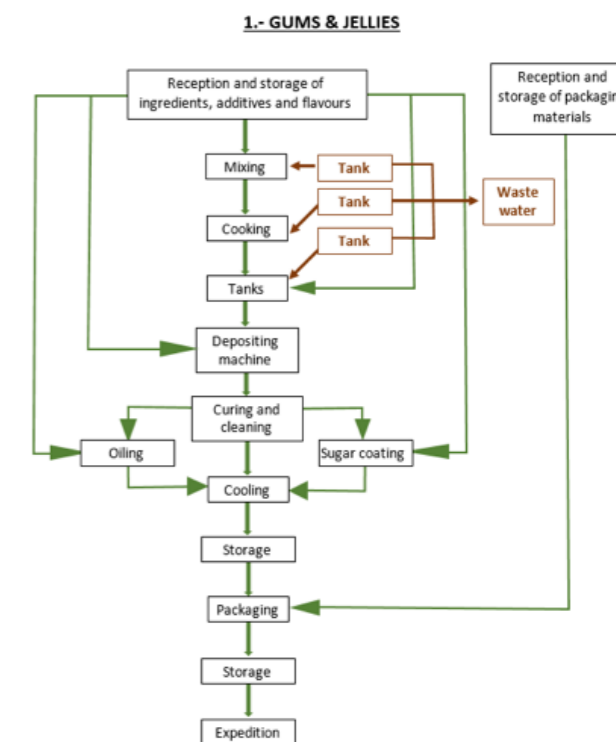
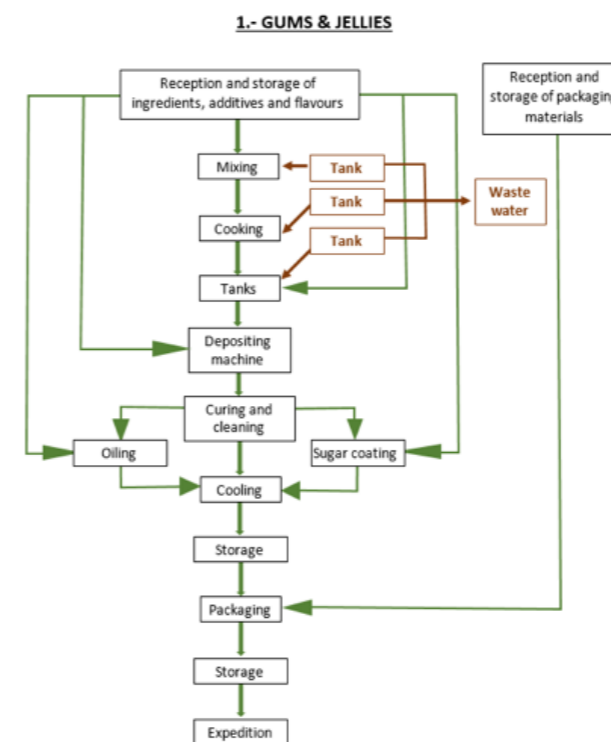
- Cualitativa y cuantitativamente los dos efluentes generados por Citromil SL son muy diferentes.
- Las aguas residuales generadas por la línea de extracción de aceites esenciales son mucho más interesantes

para los fines de este proyecto que los generados en la línea de zumos.

- Las características generales de las aguas residuales no varían significativamente en los diferentes efluentes en relación con el día de muestreo.
- Contenido de polifenoles totales es mucho mayor en las aguas residuales generadas en la extracción de aceites que en los de los zumos y concentrados de línea (1,063 mg ácido gálico eq / litro frente a 32 mg ácido gálico eq / litro).
- El contenido de limonina y hesperidina en las aguas residuales de la línea de aceites esenciales puede ser interesante para el proyecto.
- El contenido de limoneno en aguas residuales de aceites esenciales es 786,4 mg / L de media, lo cual es interesante para su recuperación y valorización.
- A pesar de haber extraído los aceites esenciales de la corteza de limón, todavía hay ciertas cantidades importantes en las aguas residuales generadas en este proceso.
- Contenido de azúcares en los dos efluentes residuales generados por Citromil es generalmente baja.
- En general, las aguas que se generan en la línea de zumo están libres de residuos de plaguicidas. Aguas del proceso de extracción de aceites esenciales contienen residuos de plaguicidas, por lo general los residuos de fungicida de los tratamientos posteriores a la cosecha (imazalil)
- En cuanto a las aguas residuales de línea de aceites esenciales, la concentración de azúcar es relativamente baja, lo que implica que debe ser concentrado. Esto significa que la concentración de los pesticidas como el imazalil aumentará.
- Contenido en microorganismos puede ser importante en las aguas generadas en la línea de zumos y no es relevante en la línea de aceites esenciales.

JAKE

Jake SA es una empresa española propiedad de la familia fundada en 1976, originalmente bajo el nombre de José María Vicente Bernal fundada por los hermanos Vicente, que comenzaron la producción de caramelos en la década de 1950. Hoy en día, las instalaciones de Jake SA están repartidas en más de 18.000 m2 en Molina de Segura, donde se produce uno de los catálogos más amplios de caramelos y golosinas en Europa, que se distribuyen en todo el mundo.



Diagramas de flujo de los productos elaborados por Jake SA.

Cuatro son fundamentalmente las líneas de producción: Chicles y geles, regaliz, caramelos duros y grageas.

La producción de chicles y geles es el más importante en el volumen de producción de la empresa. Este hecho afecta a la generación de aguas residuales, representando más de dos tercios del total de aguas residuales de la empresa.

Un dato relevante es que Jake lleva a cabo la misma actividad todos los días: estos productos se producen todos los días y más o menos en la misma proporción de la producción. Por lo tanto, las aguas residuales generadas son cualitativamente similares durante todo el año pudiendo haber variaciones cuando se añaden las aguas de lavado de los tanques y de las líneas de producción.

Otro aspecto importante de la actividad de Jake es que los pasos de cocción se llevan a cabo con productos que contienen azúcares y proteínas. Por lo tanto, se pueden producir reacciones de glicosilación no enzimática de proteínas (reacciones de Maillard).

Las materias primas utilizadas en las diferentes elaboraciones son: agua, azúcar, glucosa, almidón, jalea, pectina y harina. Además, se pueden añadir colorantes, aromas, ácido cítrico, ácido málico, citrato de sodio y ácido ascórbico.

Como consecuencia de la utilización de estos materiales, el agua residual puede presentar contenidos variables de azúcares, sales y nutrientes, fósforo, proteínas procedentes de las jaleas, vitamina C, colorantes, carácter ácido debido a la presencia de ácido cítrico y málico, almidón, etc.

Jake SA utiliza el agua potable en toda su actividad y consume entre 40.000 y 50.000 m³ / año, incluyendo el agua de proceso más el que se utiliza para la limpieza y el uso personal. El volumen de aguas residuales concentrada generada por Jake está entre 6.000 y 8.000 m³ / año (entre 22.000 y 24.000 m³ / año sin concentrarse). Teniendo en cuenta que de cada 1000 L de agua residual que entra en el evaporador tanque de 650 L se evaporan y se generan 350 L de condensado. Por lo tanto, la relación de evaporación es de 65%.

Los productos de Jake incorporan como ingrediente entre 30-40% del agua que entra en la línea. Parte de esta agua se evapora en el proceso de secado del producto. La etapa más relevante en relación con la generación de aguas residuales es la fase de lavado de los tanques que suministran y de mezcla de los ingredientes y la limpieza de equipos e instalaciones.

En la siguiente figura se muestra el diagrama de flujo con las etapas más relevantes en cuanto a la generación de aguas residuales en la actividad de Jake. A esto hay que añadir el agua residual aportada por la limpieza de las torres de refrigeración y los ablandadores de agua que se hace con una periodicidad semanal.

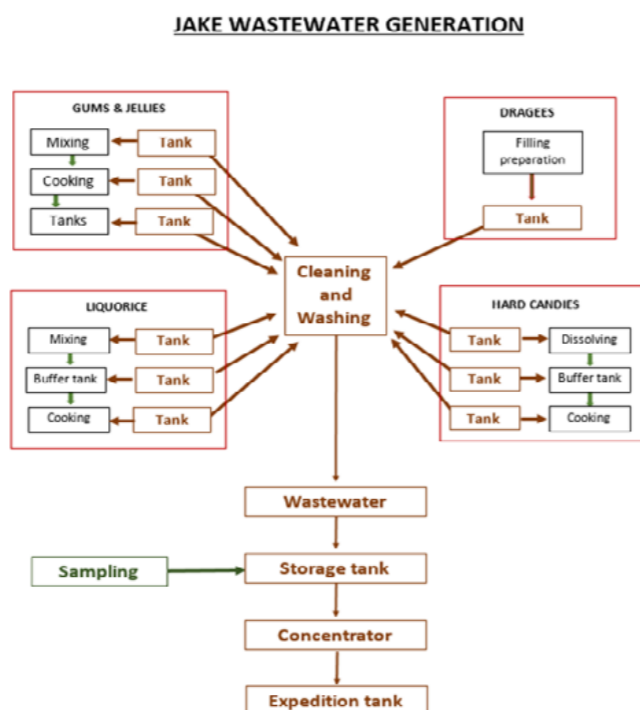
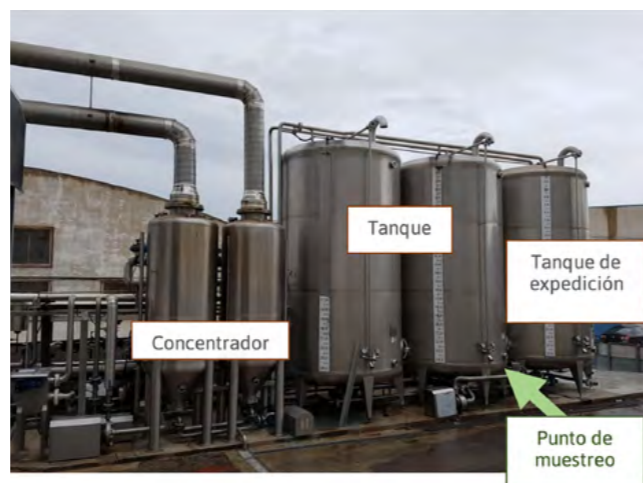


Diagrama de flujo de la generación de aguas residuales en Jake SA

Todas las aguas residuales generadas por Jake SA se recogen en un tanque subterráneo de aproximadamente 10 m³ de capacidad. De este tanque se pasa a dos depósitos de acumulación de 25 m³ de capacidad cada uno. Estos tanques de suministro continuo de aguas residuales a un concentrador por evaporación que se concentra entre 60 y 65% del agua residual. El concentrado pasa a un depósito de expedición de la que todos los días se envía una cisterna concentrado a una planta de biometanización donde se valora para la producción de biogás.



La siguiente figura muestra una foto con los elementos de recogida y tratamiento de aguas residuales Jake.

En cuanto al punto de muestreo y periodicidad hay que tener en cuenta que Jake desarrolla una actividad similar todos los días del año, con la elaboración de los mismos productos y más o menos en las mismas proporciones. Debido a esto se ha llevado a cabo un plan de muestreo de 30 días con el muestreo en diferentes días de la semana y en diferentes momentos del día.

Como todos los efluentes industriales, con exclusión de las aguas residuales, se recogen en los contenedores de acumulación con una capacidad total de 50 m³, donde se homogeneiza y se envía al sistema de evaporación, se decidió tomar las muestras a la salida de estos tanques puesto que se trata del punto de muestreo más adecuado para asegurar una buena representación del total de aguas residuales

Caracterización de las aguas residuales de JAKE

Diferentes parámetros se analizaron de acuerdo con las características de las materias primas, reactivos y aditivos utilizados por la empresa. Se incluyó la caracterización fisicoquímica, compuestos contaminantes y la detección y cuantificación de los componentes de interés. Específicamente, se determinaron los siguientes parámetros:

Análisis general

- » Parámetros fisicoquímicos: pH, conductividad eléctrica (EC)
- » Carga orgánica y nutrientes: Demanda Química de Oxígeno (COD), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), sólidos suspendidos (SS), aceites y grasas, nitrógeno total (TN), nitrógeno de amonio, nitrógeno, fósforo total (TP), residuo seco y cenizas.

Análisis de compuestos de interés

- » Proteínas, azúcares (glucosa, fructosa, sacarosa, lactosa, maltosa, maltotriosa), ° Brix, azúcares totales, polifenoles totales, Beta-caroteno y vitamina C.

Análisis de contaminantes

- » Metales pesados y pesticidas.

Conclusiones JAKE

- Cualitativamente las características de las aguas residuales son similares a lo largo del año como resultado de una actividad diaria más o menos similar. Las aguas residuales son ricas en azúcares, posibilidad de contenidos significativos de vitamina C y ausencia de carotenos y polifenoles.

- El alto contenido de azúcares (principalmente sacarosa y glucosa, pero también cantidades importantes de fructosa y maltotriosa) da altos valores de DQO
- Cuantitativamente pueden existir variaciones significativas en las características de las aguas residuales, especialmente en el contenido de azúcares, vitamina C, Nitrógeno total y Fósforo principalmente debido a las diferentes cantidades de residuos de la materia prima, reactivos y aditivos transportados por las aguas de limpieza.
- Las aguas residuales están libres de pesticidas y metales pesados (con la excepción del hierro y boro) y puede contener niveles moderados de microorganismos.

CONCLUSIONES GENERALES

La caracterización y estudio de los efluentes residuales de distintas actividades alimentarias: procesado de cítricos, elaboración de golosinas y otros, ha puesto claramente de manifiesto que contienen concentraciones variables de compuestos de diversa naturaleza, en muchos casos aprovechables desde un punto de vista comercial.

Así, como se ha comentado anteriormente, las aguas residuales provenientes del procesado de cítricos son ricas en flavonoides, aceites esenciales, limoneno, etc. y las aguas residuales del sector de golosinas suelen ser ricas en azúcares. Ello las hace interesantes para la aplicación de diferentes tecnologías de valorización, labor que se va a llevar a cabo en la segunda fase del proyecto, que consistirá en concentrar, purificar y valorizar los compuestos de interés presentes en las aguas residuales mediante la aplicación de diferentes tecnologías (filtración de membrana, fluidos supercríticos, hidrodestilación ácida, microondas, agua subcrítica, hidrólisis enzimática,...).

Otras tecnologías se ensayarán para valorizar los azúcares y otras fracciones orgánicas de las aguas residuales tales como la elaboración de fermentación para la obtención de bioplásticos, obtención de energía, etc.

En definitiva, se abre ahora un campo de trabajo que se espera demuestre que hay otra forma de ver las aguas residuales de algunas actividades como fuente de compuestos de interés o como materia prima para otras actividades, poniendo en valor la capacidad de la economía circular como nueva forma de acometer los flujos residuales líquidos y/o sólidos de nuestras actividades.