



***Optimización de los Procesos de Tratamiento
Biológico de Efluentes Industriales para la
Remoción de Carbono y Nitrógeno***

Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental

Alumno: Dr. Edgardo Martín Contreras

Directora: Dra. Alicia E. Bevilacqua

2006

Esta Tesis es presentada como parte de los requisitos para optar por el grado académico de Magister en Ingeniería Ambiental de la Universidad Tecnológica Nacional (UTN-FRLP). La misma contiene los resultados obtenidos de las investigaciones llevadas a cabo en el Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), dependiente de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), durante el período comprendido entre marzo de 2002 y noviembre de 2005.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por haber solventado parte de la realización del presente trabajo.

Al Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA) y en especial a su Directora, la Dra. Noemí E. Zaritzky, por haber proporcionado no solo un ámbito físico adecuado para la realización del presente trabajo sino un entorno de excelencia académica.

A mi Directora de Tesis, la Dra. Alicia E. Bevilaqca, por su supervisión e invaluable apoyo.

A la Dra. Nora Bertola y al Ing. Fabricio Ruiz por haber colaborado en parte del trabajo experimental y en la elaboración de los resultados obtenidos.

Al grupo de personas que trabajan en el Laboratorio de Quesos/Efluentes del CIDCA por su amistad, apoyo y comprensión en los momentos difíciles.

Al Laboratorio de Electrónica (LEC) del CIDCA por el desarrollo del equipo de adquisición de datos, sin el cual parte de esta Tesis no hubiera sido posible.

A mis padres por haber despertado en mi esa curiosidad insaciable por comprender el funcionamiento de la Naturaleza que me llevó hacia la ciencia.

A mi otra gran pasión, Mica, por su confianza permanente, paciencia y amor infinito.

Parte de los resultados obtenidos han dado origen a las siguientes publicaciones:

"Kinetic modelling of inhibition of ammonia oxidation by nitrite under low dissolved oxygen conditions" (Edgardo M. Contreras, Fabricio Ruiz, Nora C. Bertola). *Water SA* (enviado).

"Inhibition of the respiration rate of ammonia oxidizing bacteria by nitrite" (Edgardo M. Contreras, Fabricio Ruiz, Nora C. Bertola). *Brazilian Journal of Chemical Engineering* (en prensa).

"Determinación de parámetros cinéticos microbianos mediante respirometría abierta" (Edgardo M. Contreras, Nora C. Bertola y Alicia E. Bevilacqua) XIII Congreso Argentino de Saneamiento y Medio Ambiente (Buenos Aires, Argentina). En CD (2003).

"Factors affecting biological oxidation of nitrogen" (Fabricio Ruiz, Edgardo M. Contreras, Nora C. Bertola) Fifth Latin American Biodegradation and Biodeterioration Symposium (LABS5) (Campeche, México). En CD (2004).

"Biodegradation kinetic parameters of a dairy wastewater model system (cheese whey)" (Contreras E.M., Bertola N.C., Bevilacqua A.E.). Fifth Latin American Biodegradation and Biodeterioration Symposium (LABS5) (Campeche, México). En CD (2004).

"Efecto de las condiciones ambientales sobre la velocidad de respiración de microorganismos nitrificantes" (Bertola N., Ruiz F., Contreras E.M.). 14^{avo} Congreso Argentino de Saneamiento y Medio Ambiente (Buenos Aires, Argentina). En CD. (2004).

"Inhibition of the respiration rate of ammonia oxidizing bacteria by nitrite" (Edgardo M. Contreras, Fabricio Ruiz, Nora C. Bertola). ENPROMER 2005 (Costa Verde, Brasil). En CD. (2005).

INDICE

1. Introducción	1
1.1. La situación de los recursos hídricos en Argentina	1
1.2. Aguas residuales domésticas	2
1.3. Aguas residuales industriales	4
1.4. Tratamiento de aguas residuales	5
1.5. Tratamiento biológico de aguas residuales por barros activados	7
1.6. Remoción de carbono y nitrógeno mediante el proceso de barros activados	8
1.7. Remoción de compuestos de carbono	9
1.8. Remoción de compuestos de nitrógeno	12
1.8.1. Nitrificación	14
1.8.2. Desnitrificación	16
1.9. Sistemas de remoción de nitrógeno	19
1.10. Optimización del proceso de remoción biológica de carbono y nitrógeno	24
2. Objetivos	26
3. Materiales y métodos	27
3.1. Biorreactores y condiciones de cultivo	27
3.2. Técnicas respirométricas	28
3.3. Determinaciones analíticas	29
3.4. Descripción del programa de simulación SSSP	30
3.4.1. Simplificaciones asumidas en el modelado de las plantas de tratamiento	30
3.4.2. Recirculación y Reciclo	32
3.4.3. Concentración de oxígeno disuelto	32
3.4.4. Ecuaciones del modelo	33
3.4.5. Simplificaciones e hipótesis asumidas en el desarrollo del modelo	36
3.4.6. Aplicabilidad del modelo - Restricciones	37
3.4.7. Descripción del programa	37
3.4.7.1. Entrada de datos	37
3.4.7.1. Opciones del Menú Principal	38

4. Estudio experimental de la biodegradación aeróbica de compuestos de carbono y nitrógeno – Resultados	46
4.1 Determinación de parámetros cinéticos y estequiométricos que caracterizan la biodegradación aeróbica de compuestos de C y N mediante respirometría abierta	46
4.1.1. Principio de operación del respirómetro abierto	46
4.1.2. Calibración del respirómetro	47
4.1.3. Interpretación del respirograma	51
4.1.4. Ejemplo de los cálculos realizados en la interpretación del respirograma	54
4.1.5. Estudio de la dinámica del electrodo de oxígeno disuelto YSI modelo 5739	56
4.1.6. Aplicación de la técnica respirométrica en el estudio de los barros obtenidos de la planta alimentada con un efluente modelo de la industria láctea	61
4.1.6.1. Degradación de azúcares simples	61
4.1.6.2. Degradación de un modelo de efluente de la industria láctea	65
4.1.7. Oxidación biológica de amonio	69
4.2. Estudio de la velocidad de respiración de microorganismos nitrificantes mediante respirometría cerrada	73
4.2.1. Efecto del pH en la velocidad de respiración de microorganismos nitrificantes	73
4.2.2. Efecto del amonio, nitrito, nitrato y oxígeno disuelto en la velocidad de respiración de microorganismos nitrificantes	77
4.3. Conclusiones del Capítulo	82
5. Optimización del proceso de remoción de carbono y nitrógeno en efluentes de la industria láctea mediante barros activados - Resultados	84
5.1. Definición del sistema de tratamiento	84
5.2. Composición del agua residual	87
5.3. Coeficientes cinéticos y estequiométricos empleados en las simulaciones	89
5.4. Requerimientos de optimización del sistema de tratamiento	91
5.4.1. Calidad del efluente final	91
5.4.2. Cálculo de la producción de barros (P_X)	93
5.4.3. Cálculo de la potencia de aireación (P_A)	94
5.4.4. Estimación del costo de operación	95
5.5. Simulación de diferentes sistemas de barros activados empleando el programa SSSP	96
5.5.1. Un tanque de aireación (ConfR)	96
5.5.1.1. Efecto del tiempo de residencia celular (θ_X)	96
5.5.1.2. Efecto de la concentración de oxígeno disuelto (C) en el tanque de aireación	102
5.5.2. Tanques en serie	106

5.5.3. Sistemas con etapas de desnitrificación	110
5.5.3.1. Efecto de la fracción anóxica	110
5.5.3.2. Optimización simultánea de la fracción anóxica y el caudal de reciclo para un sistema con preD	116
5.5.3.3. Otras configuraciones posibles del sistema de tratamiento	119
5.5.4. Simulaciones dinámicas	121
5.6. Conclusiones del Capítulo	126
6. Conclusiones finales	128
Bibliografía	132
Apéndice	138

1. INTRODUCCION

1.1. La situación de los recursos hídricos en Argentina

Las aguas superficiales conformadas por los ríos de la llanura de la región del litoral y los cursos de agua originados en la cordillera son las principales fuentes de abastecimiento utilizadas en Argentina; el resto lo constituyen aguas subterráneas de diferentes calidades (CIDIS, 1997). A pesar de la relativa abundancia de fuentes de agua, la situación en Argentina no es muy alentadora. El 73% del agua potable que se consume es utilizada en la agricultura, principalmente para riego, valor relativamente alto si se lo compara con las medias de Sudamérica (59%) y Norte y Centroamérica combinados (49%) (Fig. 1.1). Los datos disponibles indican que la Argentina es el país sudamericano de mayor consumo de agua potable per cápita, superando la media mundial (Fig. 1.2) (World Resources 1996-1997).

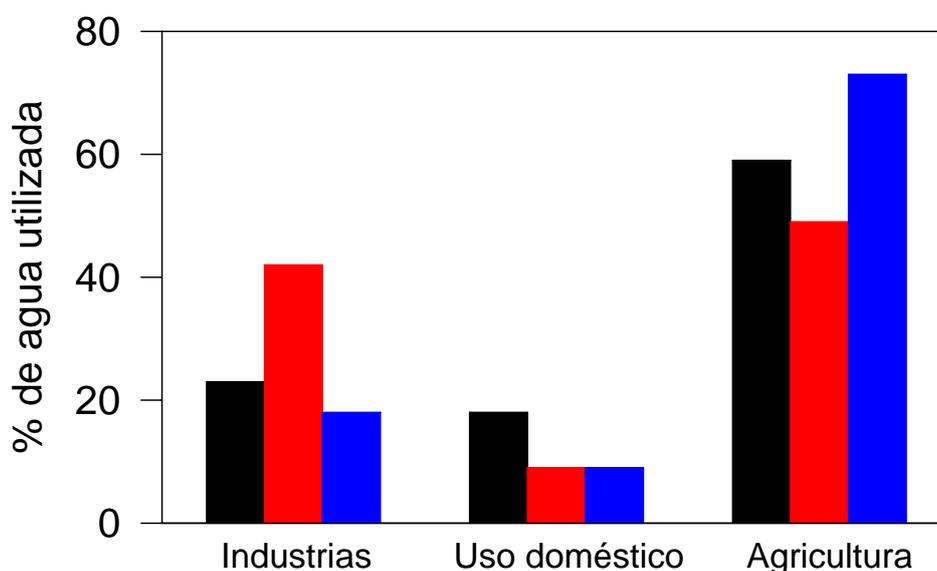


Figura 1.1. Utilización del agua por sectores (World Resources 1996-1997)

(v) Sudamérica, (v) América Central y Norteamérica, (v) Argentina

En 1999 el consumo diario de agua potable por habitante en el Gran La Plata, incluyendo a Berisso y a Ensenada fue de 550 litros cuando lo aconsejado por las normas internacionales es de menos de 350 litros (El Día, 3/6/2000). Entre las principales causas de este consumo exagerado

del agua se cuentan: pérdidas en el sistema de distribución de agua potable debido a que no se han renovado las instalaciones existentes (las cuales han cumplido su ciclo de vida útil), un mantenimiento deficiente (principalmente por falta de inversión), ignorancia de la gente respecto del verdadero precio del agua potable (muchas personas piensan que el agua que sale por las canillas es gratis) y factores culturales (principalmente la forma de procesar los alimentos y el aseo personal).

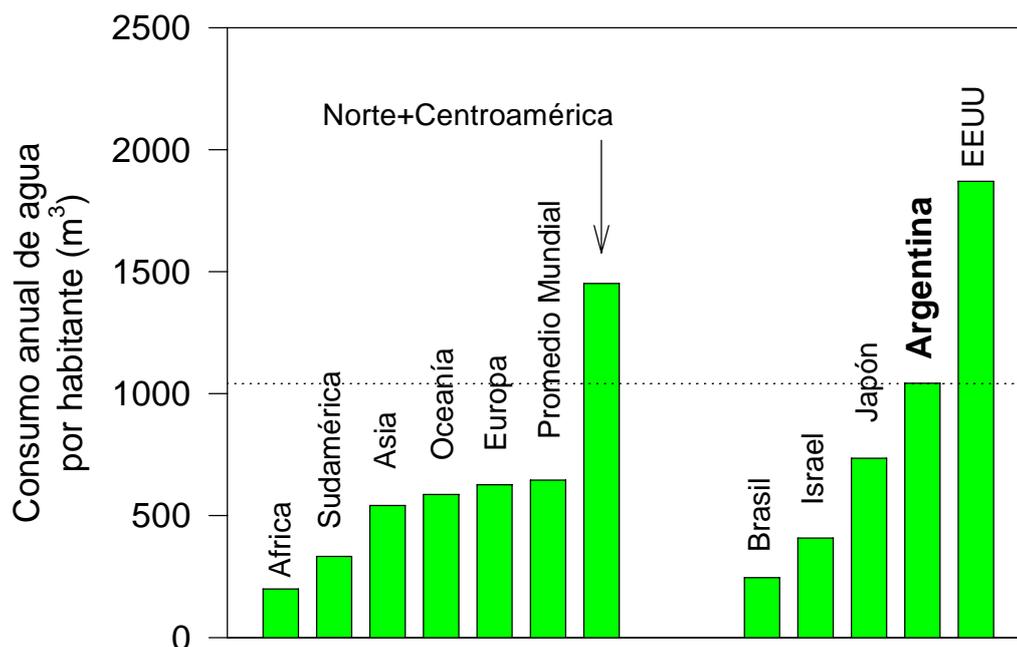


Figura 1.2. Consumo anual de agua por habitante en diferentes países y continentes (World Resources 1996-1997)

1.2. Aguas residuales domésticas

Las aguas residuales domésticas son una importante fuente de contaminación de los recursos hídricos en Argentina. Esto se debe a que a pesar de contar con el producto nacional bruto (PNB) más alto de América Latina, Argentina está entre los últimos en cobertura de servicios de agua y alcantarillado (World Resources 1996-1997). El área de baja cobertura de servicios está situada principalmente en el anillo exterior del área Metropolitana de Buenos Aires (AMBA), siendo ésta la zona más densamente poblada del país (Fig. 1.3).

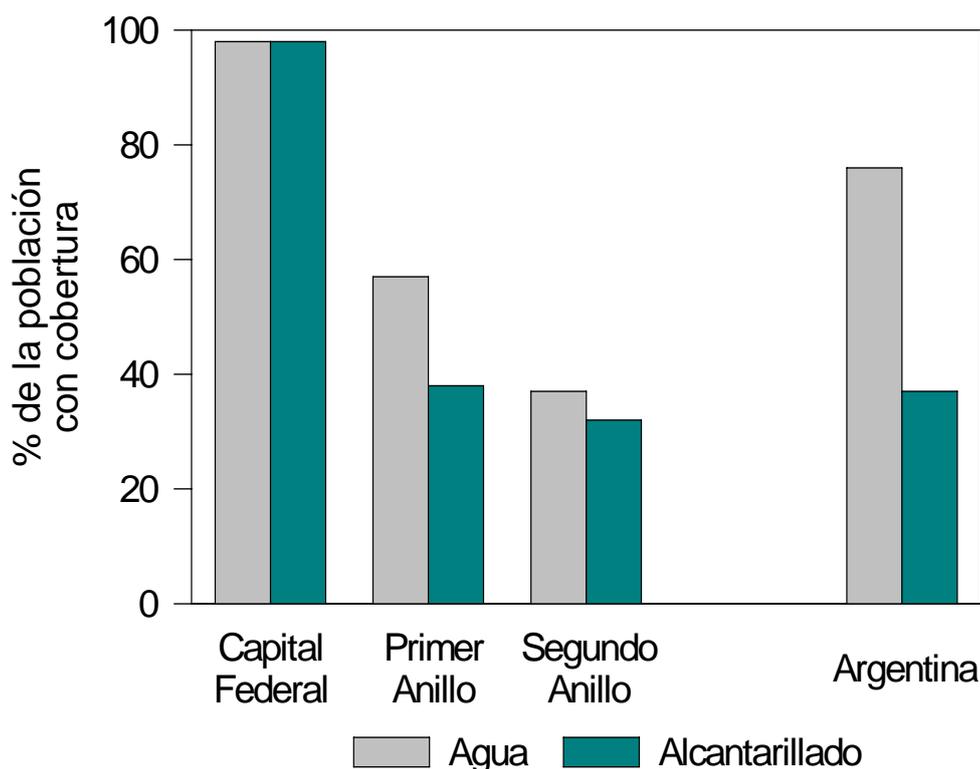


Figura 1.3. Comparación de la cobertura del servicio de agua y alcantarillado en el Area Metropolitana de Buenos Aires (AMBA)

Según un informe del Banco Mundial (Banco Mundial, 1995) las deficiencias abarcan los cuatro componentes principales de un sistema de agua y alcantarillado que están relacionados estrechamente: (1) producción y tratamiento del agua; (2) distribución del agua; (3) recolección de las aguas servidas y (4) tratamiento y eliminación de las aguas servidas. En este mismo informe se indica que alrededor de 4 millones de personas en el AMBA que no están conectadas a la red pública de suministro de agua, obtienen su agua de pozos individuales los cuales carecen virtualmente de monitoreo de calidad. Aproximadamente la mitad de estos pozos sacan agua del acuífero Epipelche, el cual está contaminado. Además, varios cientos de miles de personas que reciben agua de la red pública, también se alimentan de pozos que bombean del acuífero Puelche, el cual está a mayor profundidad y menos contaminado. Sin embargo, la falta de control en el uso de éste en el transcurso de los años ha ocasionado serios problemas de salinización en muchas áreas y elevado el contenido de nitratos que exceden los límites permisibles en el agua potable.

Con relación al servicio sanitario, alrededor de 5 millones de personas dependen de tanques sépticos, cámaras u otros sistemas in situ que permean directamente al acuífero Epipelche. Estos métodos son la principal causa de contaminación del acuífero así como del elevado contenido de nitratos del Puelche. Los lodos de los tanques sépticos que se extraen periódicamente generan un riesgo ambiental adicional debido a que son arrojados indebidamente en basurales, ríos, cloacas y alcantarillados que ya están sobrecargados. Adicionalmente, unas 5 millones de personas están conectadas al servicio central de alcantarillado y cloacas que descargan grandes cantidades de aguas servidas sin tratar o con un tratamiento parcial en los principales cuerpos de agua del país.

1.3. Aguas residuales industriales

Las descargas industriales son otra importante fuente de contaminación de las aguas en la Argentina. Según una estimación realizada por el Banco Mundial (1995) más del 60% de toda la producción industrial se concentra en el AMBA; la descarga total de aguas residuales industriales en esta zona es tan importante como las descargas de origen domiciliario. Durante 1993 la Secretaría de Recursos Naturales y Ambiente Humano (SERNAH) realizó un relevamiento de las descargas de aguas residuales generadas por diferentes industrias en la Provincia de Buenos Aires. En esa encuesta se determinó que el sector de industrias dedicadas al procesamiento de alimentos era el mayor generador de aguas residuales (22% del total descargado por las industrias) seguido por la industria textil (16%) y fabricante de bebidas (14%) entre otras.

Argentina es el 2° productor de leche de América Latina (después de Brasil) y se ubica en el 11° lugar a nivel mundial. La producción nacional creció lentamente a lo largo del Siglo XX pero en la última década, a partir de la estabilidad económica, la tasa de crecimiento alcanzó al 7,2 % anual acumulativo, pasando de 5.937 millones de litros en 1991 hasta un record de 10.329 millones en 1999. Según las últimas estadísticas de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación (S.A.G.P. y A.), existen aproximadamente 14.000 tambos en el país. El 50 por ciento de la producción de leche de esos tambos se destina a la actividad quesera, el 24 por ciento se destina a leche en polvo, el 19 por ciento va a leche fluida, pasteurizada y esterilizada, y el 7 por ciento restante a otros subproductos. El sector industrial lechero está compuesto por algo más de 1.100 empresas registradas, que incluyen desde las más grandes hasta tambos fábrica (pequeños establecimientos que procesan sólo la leche que producen). Se puede establecer una división del sector industrial lácteo en tres segmentos claramente identificados. Un grupo de unas 10 - 12 empresas con una recepción de más de 250.000 litros diarios, diversificadas en sus líneas de producción, mayormente con actividad exportadora, y que procesan el 50 - 55 por ciento de la producción nacional. Otro grupo de unas 90 - 100 empresas con una recepción de entre 20.000 y

250.000 litros diarios, que poseen un fuerte papel en el sector quesero pero con una actividad exportadora inexistente y que procesan el 25 por ciento de la producción nacional. Finalmente existen más de 1.000 empresas y tambos fábrica (80 a 90% de los establecimientos) con menos de 20.000 litros diarios de procesamiento (20 a 25% de la producción nacional) que se dedican casi en forma exclusiva a la fabricación de quesos. Comparando a la Argentina con otros países reconocidamente lecheros, nuestro país se caracteriza por tener una gran proporción de empresas lácteas, las cuales procesan la mitad de la producción nacional de leche y la transforman en quesos. A su vez, la mitad de esta producción quesera es desempeñada por más de mil pequeños establecimientos.

1.4. Tratamiento de aguas residuales

Con el objeto de entender la razón por la cual se deben tratar los efluentes líquidos, se deben reconocer sus efectos adversos en el medio. El aporte de materia orgánica (DBO) a los cuerpos receptores de aguas residuales favorece el desarrollo de microorganismos, principalmente bacterias. Debido a la alta velocidad de consumo de oxígeno por parte de los microorganismos, el cuerpo receptor tiene una alta tendencia a desarrollar condiciones anóxicas y/o anaeróbicas con el consiguiente deterioro del ecosistema presente.

Cuando un cuerpo receptor es pobre en nutrientes (nitrógeno y fósforo) tiene las aguas claras y aunque la luz penetra bien, el crecimiento de las algas es pequeño debido precisamente a esta falta de nutrientes. La flora y fauna que se encuentra en este sistema demuestran las características de aguas bien oxigenadas. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de compuestos de nitrógeno desencadena el proceso de eutrofización. Por otra parte los compuestos orgánicos de nitrógeno, bajo condiciones ambientales favorables (pH altos), se convierten en nitrógeno amoniacal; éste se oxida mediante bacterias nitrificantes a nitrito y finalmente a nitrato disminuyendo el oxígeno disuelto presente en las aguas receptoras (Ramalho, 1993).

Con relación a la industria láctea es importante destacar que aproximadamente el 90 - 95% de la DBO que aparece en los efluentes líquidos es proporcionada por la pérdida de productos, es decir leche o productos lácteos, pudiendo llegar hasta un 20% de la producción total. En el caso particular de la producción de quesos, por cada tonelada de queso producido se pierde aproximadamente 6.3 kg de DBO₅ y 1.8 kg de proteínas, las cuales representan la principal fuente de nitrógeno del agua residual (Synnott, 1984).

En las últimas décadas en Argentina se han comenzado a implementar reglamentaciones en cuanto a la descarga de desechos industriales en cursos de aguas superficiales. Para cumplimentar las normas existentes es necesario generar una tecnología no contaminante, no

sólo a nivel de producto sino también abordando el problema del tratamiento de los efluentes generados durante el proceso. Con la aparición de leyes que limitan la descarga de contaminantes, las industrias fueron forzadas a encontrar un tratamiento previo de sus residuos. El objetivo del tratamiento es la remoción de la materia orgánica, nitrógeno, fósforo y otros contaminantes contenidos en el agua residual tal que la cantidad remanente sea aceptable de acuerdo a la ley que rige en cada caso en particular. Nuestro país cuenta con la Ley Nacional N° 24051 de Residuos Peligrosos -Decreto Reglamentario N° 831 /93- y la provincia de Buenos Aires, con la Ley N° 11459 de Certificación de Aptitud Ambiental -Decreto Reglamentario N° 1741/96-. El Decreto N° 1741/96 de la provincia de Buenos Aires clasifica los establecimientos industriales, incluidos los agroalimentarios, en tres categorías de acuerdo con su nivel de complejidad o magnitud de impacto ambiental. Los municipios provinciales pueden emitir los certificados de aptitud ambiental de plantas de I y II categorías, reservándose a la Secretaría de Política Ambiental la facultad de otorgar las certificaciones de establecimientos de la III categoría. Las industrias dedicadas a la fabricación de productos lácteos pertenecen a la Categoría II, es decir, de mediano impacto ambiental.

Existen distintos tipos de tratamiento de aguas residuales; se pueden usar desde sencillos procesos físicos como la sedimentación, en la que se deja que los contaminantes se depositen en el fondo por gravedad, hasta complicados procesos químicos, biológicos o térmicos. La digestión microbiana es superior a la incineración ya que es más segura desde el punto de vista ambiental, no requiere inversión de equipos de tecnología avanzada y el tratamiento puede realizarse en el mismo sitio donde se generan los desperdicios. Los tratamientos biológicos también son superiores a los químicos debido a que los productos finales son de mejor calidad y los costos asociados al tratamiento generalmente son menores. Dadas las ventajas expuestas, el tratamiento biológico es la primera opción a considerar en la depuración de aguas residuales (Rubio, 1995).

En la Provincia de Buenos Aires el 48% de las industrias dedicadas al procesamiento de alimentos realizan algún tipo de pretratamiento de sus efluentes generados antes de la descarga final; en un 69% de los casos se practica un tratamiento mecánico primario, el 26% un tratamiento químico primario mientras que un 25% tiene un tratamiento secundario o biológico de sus efluentes. Debido a la falta de sistemas de tratamiento adecuados o problemas de funcionamiento en los ya instalados, el 89% de estas industrias no cumplen con las normas de descarga (Banco Mundial, 1995). Es evidente que la obtención de información acerca de la manera más eficiente de tratar los efluentes industriales (con lo cual se podría avanzar hacia un diseño de las plantas de tratamiento más racional) resulte de interés no solamente desde el punto de vista ambiental sino económico.

1.5. Tratamiento biológico de aguas residuales por barros activados

Entre los diferentes tipos de tratamientos biológicos de efluentes líquidos, el proceso de lodos activados (también conocido como fangos o barros activados) es uno de los sistemas más difundidos y estudiados. El proceso básico consta de un reactor o tanque de aireación y un sedimentador o clarificador secundario. El agua residual cruda es descargada en el tanque de aireación y se genera una suspensión la cual es la biomasa activa responsable de la depuración. Esta suspensión pasa a un clarificador donde sedimenta, se concentra en el fondo y el fango concentrado es bombeado nuevamente al tanque de aireación para que recircule por el sistema (Fig. 1.4). La recirculación de los barros puede considerarse la característica fundamental del proceso de barros activados ya que, manteniendo una alta concentración de biomasa en el tanque de aireación, el proceso de tratamiento puede hacerse en un tiempo tecnológicamente aceptable.

La principal ventaja del sistema de barros activados es que puede producir un efluente de muy alta calidad. Comparado con una laguna de oxidación, el proceso de barros activados es capaz de alcanzar reducciones similares para el sustrato soluble pero en reactores con un volumen mucho menor y produciendo un efluente relativamente libre de sólidos suspendidos. Por otra parte, el sistema es controlable ya que a través del ajuste de la cantidad de barro purgado se puede regular el tiempo de residencia celular para obtener la calidad deseada de efluente. Los reactores de barros activados son relativamente resistentes a las condiciones de carga variable pudiendo alcanzar una calidad de efluente aceptable aún en condiciones dinámicas de alimentación; estabilidad que se observa también frente a sustancias tóxicas (Durán, 1999).

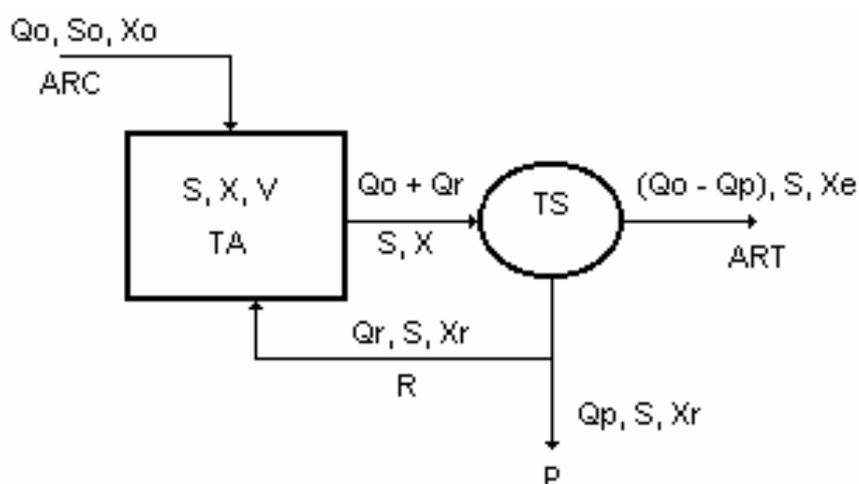


Figura 1.4. Diagrama de un sistema de barros activados de mezcla completa.

ARC - Agua Residual Cruda; ART - Agua Residual Tratada; TA - Tanque de Aireación; TS - Tanque de Sedimentación; R - Reciclo de Barros; P - Purga.

Un problema asociado a este tipo de plantas está relacionado con los costos de construcción, operación y mantenimiento los cuales determinan que el proceso de barros activados sea la elección más adecuada solamente en ciertos casos como por ejemplo cuando se desee una alta calidad final del efluente, en el tratamiento de grandes volúmenes de aguas residuales relativamente diluidas o en los casos en que el espacio físico es limitado o costoso. Por otra parte, el exceso de barros debe ser purgado del sistema y tratado adecuadamente antes de su disposición final incrementando los costos de operación (Durán, 1999).

1.6. Remoción de carbono y nitrógeno mediante el proceso de barros activados

Por casi un siglo, el proceso de barros activados ha sido utilizado con éxito como un sistema de remoción de carbono; sin embargo, desde hace varias décadas este sistema es también utilizado en la remoción de nitrógeno debido principalmente a una mayor comprensión de los procesos metabólicos involucrados (Orhon y Artan, 1994). Todos los seres vivos necesitan de una fuente de energía, carbono, nitrógeno, fósforo, y otros elementos que constituyen la materia viva. La remoción de estos compuestos durante el tratamiento por barros activados está asociada al metabolismo de los diferentes tipos microbianos presentes en el sistema. En base a dos parámetros importantes, la naturaleza de la fuente de energía y de la fuente de carbono, es posible reunir a los microorganismos en cuatro categorías o grupos nutricionales bien definidos (Stanier y col., 1976):

a. Fotoautótrofos: utilizan la luz como fuente de energía y CO_2 como fuente de carbono. A este grupo pertenecen todos los organismos fotosintéticos. La turbiedad propia de la suspensión de barros activados genera un ambiente sin luz y por lo tanto este grupo está prácticamente ausente en estos sistemas.

b. Fotoheterótrofos: utilizan la luz como fuente de energía y un compuesto orgánico como fuente de carbono. Aquí se incluyen las bacterias púrpuras y verdes. Este grupo tampoco está presente en cantidad significativa en sistemas de barros activados debido a la falta de luz.

c. Quimioautótrofos: utilizan una fuente de energía química y CO_2 como fuente de carbono. La energía es obtenida por oxidación de compuestos inorgánicos reducidos (NH_3 , H_2 , H_2S , etc.). Dentro de este grupo, las bacterias pertenecientes a los géneros *Nitrosomonas* y *Nitrobacter* juegan un importante papel en la remoción de amonio y nitrógeno orgánico en sistemas de barros activados ya que son las responsables del proceso de nitrificación.

d. Quimioheterótrofos: utilizan una fuente de energía química y un compuesto orgánico como fuente de carbono. En la mayoría de los casos, un único compuesto orgánico es la fuente de carbono y energía simultáneamente. Dentro de este grupo se presentan todos los organismos metazoarios, protozoarios, hongos y la mayoría de las bacterias. Los microorganismos

pertenecientes a este grupo son los principales responsables en la oxidación de carbono y en el proceso de denitrificación en sistemas de barros activados.

1.7. Remoción de compuestos de carbono

Debido a la gran variedad de compuestos presentes, usualmente se utilizan parámetros indirectos y globales a fin de caracterizar el contenido orgánico total en aguas residuales. La demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) son los parámetros más utilizados en la caracterización de aguas residuales así como en el modelado y control de sistemas de barros activados (Metcalf y Eddy, 1977). La DBO es un parámetro de mayor significancia desde el punto de vista del impacto del agua residual en el cuerpo receptor ya que se puede estimar la cantidad de oxígeno que se consumiría por el agregado del agua residual. Sin embargo, este test es muy poco utilizado en trabajos de investigación debido a que es muy laborioso, los resultados se obtienen al menos en cinco días y el error asociado a la determinación usualmente es inaceptable para este tipo de aplicaciones. Debido a estos problemas la DQO es el test más ampliamente utilizado.

La DQO representa la cantidad de oxígeno que se necesita durante la combustión completa de una cierta sustancia para obtener como productos CO_2 , H_2O , NH_3 . Resulta evidente que la DQO de un agua residual es una medida que agrupa diferentes tipos de sustancias tanto en solución como en suspensión (Fig. 1.5). Por un lado, la DQO del agua residual puede ser biodegradable o inerte (no biodegradable). La DQO biodegradable corresponde al sustrato disponible e interviene en las reacciones bioquímicas mientras que los componentes de la DQO inerte pasan a través del sistema sin sufrir alteraciones. A su vez, es posible que existan componentes solubles y particulados. La DQO biodegradable soluble se asocia a compuestos como ácidos grasos de cadena corta, carbohidratos y alcoholes, los cuales pueden ser utilizados directamente por los microorganismos para su desarrollo. La DQO biodegradable particulada corresponde a moléculas de alto peso molecular que por hidrólisis se descomponen dando sustrato soluble y algunos autores hacen una distinción entre hidrólisis rápida y lenta; sin embargo, estas diferentes fracciones son muy difíciles de identificar (Orhon y Artan, 1994). La DQO total correspondiente al tanque de aireación también está compuesta por una fracción soluble y otra particulada (Figura 1.6a y 1.6b). La fracción soluble contiene sustrato fácilmente biodegradable, inertes y productos microbianos. A su vez, la fracción particulada es formada por la biomasa (heterotrófica y autotrófica), sustrato particulado, inertes y productos microbianos.

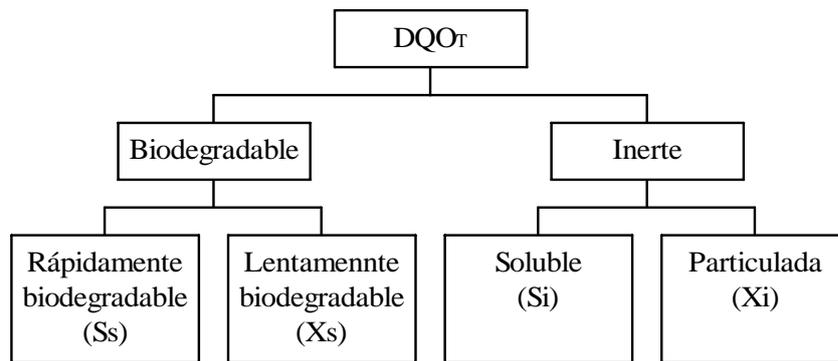


Figura 1.5. Composición de la DQO de un agua residual

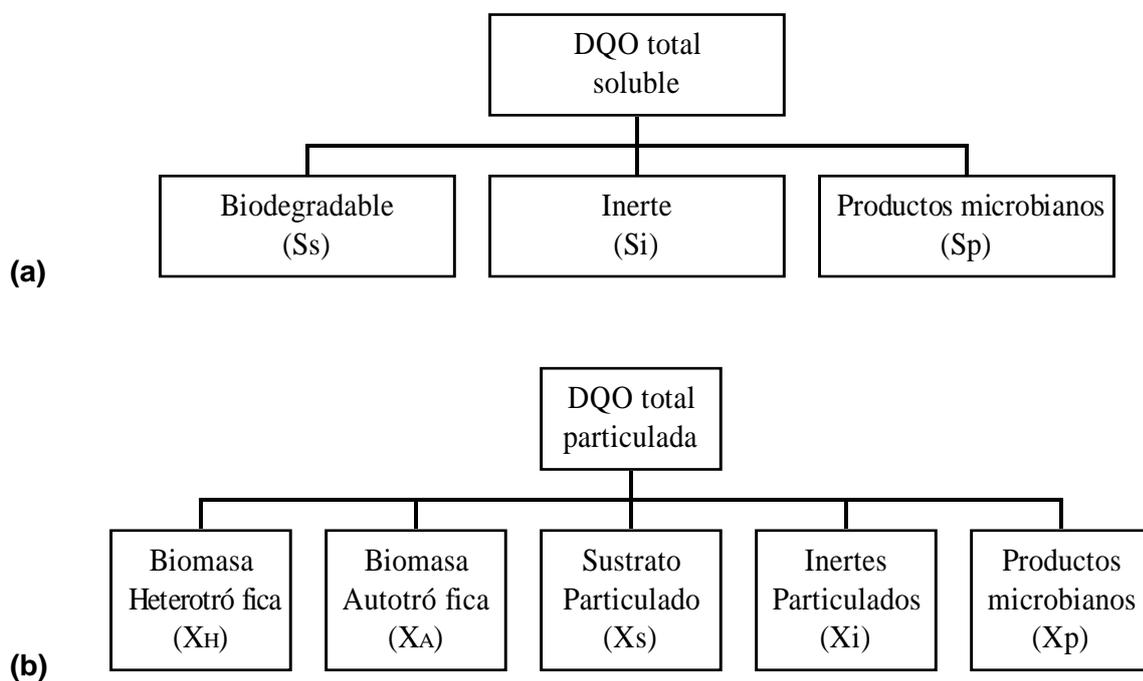


Figura 1.6. Componentes de la DQO en el licor de mezcla en un sistema de barros activados:

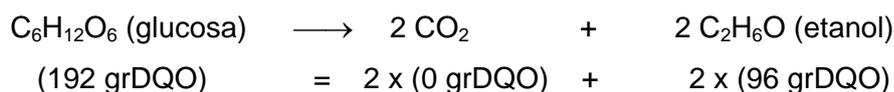
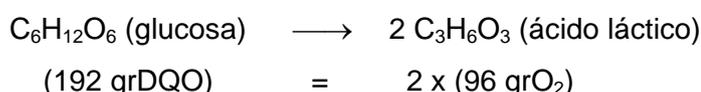
(a) DQO soluble, (b) DQO particulada

La remoción de carbono está relacionada a 2 procesos metabólicos: (1) conversión a CO_2 para la obtención de energía y (2) incorporación a la biomasa a través de reacciones de biosíntesis. Las reacciones de biosíntesis están acopladas al consumo de nutrientes esenciales como nitrógeno y fósforo en las mismas proporciones que aparecen en la composición de la biomasa. Aproximadamente el 90-95% de la biomasa seca es materia orgánica siendo el porcentaje restante compuestos inorgánicos como magnesio, hierro, zinc, cobre, manganeso y otros. Diversos estudios indican que la composición de los microorganismos es aproximadamente constante (Roels, 1983) y generalmente se asume que la composición elemental de la biomasa presente en barros activados es $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ (Irvine y Bryers, 1985; Orhon y Artan, 1994). Si se plantea la reacción de combustión para la biomasa estándar se puede calcular la equivalencia de biomasa en unidades DQO:



La ecuación de oxidación indica que se consumen 160 gr. de DQO (5 moles de oxígeno) cada 113 gr. de biomasa estándar, o sea 1.42 grDQO/grSSV.

La remoción de carbono se debe a la presencia de organismos quimioheterótrofos los cuales oxidan un compuesto orgánico para obtener energía, generan CO_2 y, en ciertos casos, otros productos. Por otra parte, según sea el tipo de aceptor final de electrones este grupo se puede subdividir en organismos con metabolismo fermentativo (donde el aceptor final de electrones es otro compuesto orgánico) y organismos con metabolismo oxidativo (donde el aceptor final de electrones es una molécula inorgánica como O_2 , NO_3^- , $\text{SO}_4^{=}$ o $\text{CO}_3^{=}$). Mediante el metabolismo oxidativo aerobio la materia orgánica es oxidada y de esta reacción los microorganismos obtienen energía. En sistemas de barros activados, esta es la principal vía de remoción de carbono debido a que las fermentaciones no producen una disminución neta de la DQO como puede verse en los siguientes ejemplos:



Entre paréntesis se indica la DQO por mol que aporta cada especie. Si todas las especies involucradas permanecen en solución la DQO total se conserva durante la reacción y el efecto neto del proceso es la transformación de moléculas.

Mediante el metabolismo oxidativo aeróbico, la materia orgánica es oxidada por el oxígeno y de esta reacción los microorganismos obtienen energía. Asimismo, parte de la materia orgánica disuelta es incorporada para formar nuevas células. Si se supone que la biomasa tiene la composición estándar y se utiliza glucosa se pueden plantear los balances elementales para obtener finalmente la siguiente ecuación:



donde $Y_{X/S}$ corresponde a los moles de biomasa producida por mol de sustrato consumido. Este procedimiento puede aplicarse a la degradación aeróbica de cualquier otro compuesto, incluso a un agua residual de composición media $C_\alpha H_\beta O_\gamma N$ conocida (Orhon y Artan, 1994), y permite calcular el consumo de oxígeno, amonio, producción de biomasa y acidez durante su degradación. Usualmente se asume $Y_{X/S} = 0.62$ gDQObiomasa/gDQOsustrato (Henze y col., 2002) aunque los valores pueden variar entre 0.42 a 0.85 (Orhon y Artan, 1994).

1.8. Remoción de compuestos de nitrógeno

El nitrógeno presente en aguas residuales puede tener dos orígenes: natural o por actividades del hombre. Entre las fuentes naturales se encuentran las precipitaciones pluviales y la fijación biológica de nitrógeno atmosférico. Las fuentes no naturales incluyen efluentes municipales e industriales y lixiviados, entre otras. Algunas actividades industriales como por ejemplo la producción de fertilizantes, fermentaciones, procesadoras de carne, industrias lácteas, refinerías de petróleo, etc., generan aguas residuales que contienen gran cantidad de nitrógeno.

El contenido total de nitrógeno en un agua residual puede descomponerse en diferentes fracciones. La parte soluble está compuesta por amonio, nitrato y la fracción soluble del nitrógeno orgánico (aminoácidos y proteínas) mientras que el nitrógeno particulado se compone de una fracción biodegradable (restos celulares) y una no biodegradable. Las diferentes formas en que se presenta el nitrógeno depende del origen del efluente. Por ejemplo, un agua residual doméstica cruda contiene 20 a 50 mg/l de nitrógeno total que consiste principalmente en amonio (40-60%), nitrógeno orgánico (40-60%), el cual puede ser soluble o particulado, y pequeñas cantidades en forma de nitritos y nitratos (Orhon y Artan, 1994).

El siguiente esquema es una versión simplificada del ciclo del nitrógeno (Fig. 1.7). En términos globales la estrategia de remoción del nitrógeno consiste en una oxidación inicial del amonio (proveniente del agua residual o generado mediante el proceso de amonificación) mediante el proceso de nitrificación seguido por una reducción del nitrato para generar formas gaseosas de nitrógeno, principalmente N_2 aunque también puede aparecer N_2O , NO , etc.

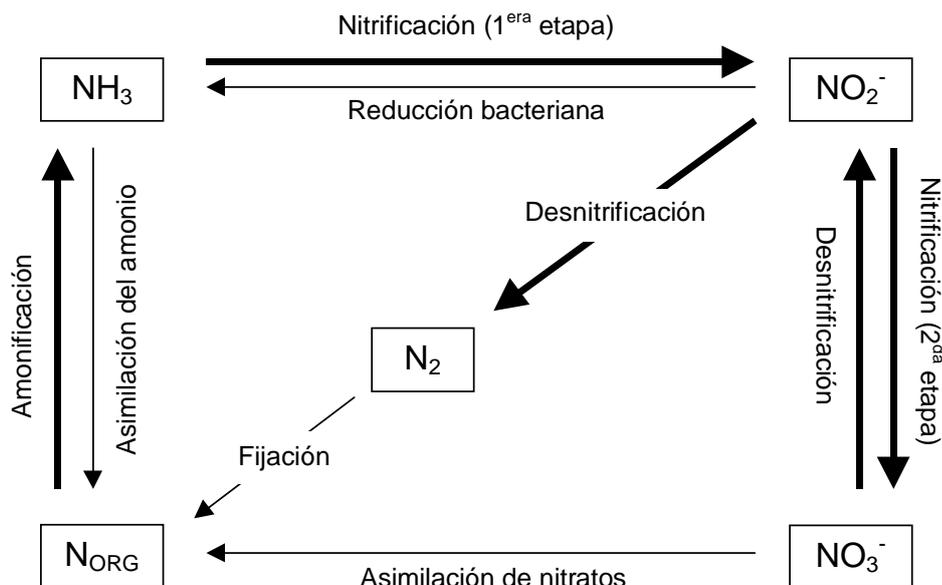


Figura 1.7. Esquema simplificado del ciclo del nitrógeno (adaptado de Orhon y Artan, 1994). Las flechas gruesas indican los procesos que ocurren en un sistema de barros activados.

Las transformaciones relevantes de las diferentes formas del nitrógeno que ocurren en un sistema de barros activados son:

1.- Amonificación: la conversión de nitrógeno orgánico para dar amonio ocurre en dos etapas. La primera etapa corresponde a la hidrólisis del nitrógeno orgánico particulado originando nitrógeno orgánico soluble. En una segunda etapa el nitrógeno orgánico soluble es convertido en amonio mediante las reacciones de amonificación. Ya que la amonificación es un proceso rápido, el proceso de hidrólisis generalmente es la etapa limitante.

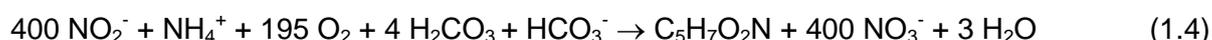
2.- Incorporación del nitrógeno a nuevas células: entre el 10-15% del peso seco de las células corresponde al nitrógeno incorporado principalmente en forma de aminoácidos y proteínas. El nitrógeno incorporado es eliminado del sistema mediante la purga de barros. En un agua residual doméstica solamente el 20-30% del nitrógeno es removido mediante esta vía y en aguas residuales industriales con alto contenido de nitrógeno este porcentaje es menor (Orhon y Artan, 1994).

3.- Reacciones de oxido-reducción mediadas por microorganismos: en una etapa inicial el amonio es oxidado generando nitritos y nitratos (nitrificación); posteriormente se consumen los nitratos y se produce nitrógeno gaseoso (desnitrificación). En estas dos etapas están involucrados diferentes tipos de microorganismos los cuales se desarrollan en ambientes muy diferentes. Es importante destacar que estas reacciones son la principal vía de remoción de nitrógeno.

1.8.1. Nitrificación

En la fase de nitrificación el amonio es convertido en nitrito y finalmente en nitrato. La nitrificación es llevada a cabo por microorganismos autótrofos, es decir que utilizan CO_2 como fuente de carbono. En este caso, la fuente de energía es el amoníaco el cual es oxidado hasta nitrato actuando el oxígeno como aceptor final de electrones; en consecuencia, tanto el amonio como el oxígeno pueden ser sustratos limitantes de la velocidad del proceso.

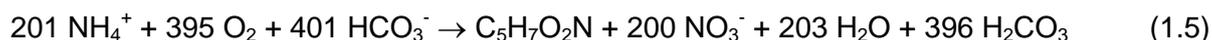
La oxidación del amonio a nitrato ocurre en dos etapas mediadas por diferentes géneros de bacterias. La estequiometría de estas reacciones (en base molar) es aproximadamente la siguiente (Grady y col., 1999):



donde el término $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ representa a la biomasa autotrófica generada.

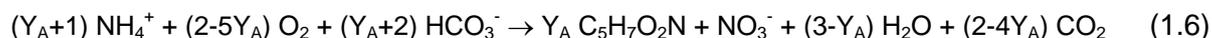
La oxidación inicial del amonio está mediada principalmente por bacterias pertenecientes al género *Nitrosomonas* y menos frecuentemente *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrocystis* y *Nitrosogloea*. En la segunda etapa *Nitrobacter* y *Nitrosospira* son los microorganismos involucrados predominantemente en la oxidación del nitrito (Orhon y Artan, 1994; Burrell y col., 1998). Algunas bacterias heterótrofas y hongos también tienen la capacidad de oxidar algunos compuestos nitrogenados, lo que indicaría que la nitrificación no está limitada a las bacterias autótrofas. Drysdale y col. (2001) estudiaron la capacidad nitrificante de bacterias heterótrofas aisladas de zonas aeróbicas de sistemas de remoción biológica de nitrógeno confirmando la existencia de bacterias heterótrofas nitrificantes como *Staphylococcus*, *Micrococcus*, *Streptococcus* y *Pseudomonas*. Estas bacterias fueron capaces de oxidar amonio directamente a nitrato con escasa acumulación de nitrito, contrariamente a las bacterias autótrofas las cuales oxidan amonio o nitrito pero no ambos.

La estequiometría de la oxidación completa del amonio se obtiene mediante la combinación de las ecuaciones (1.3) y (1.4):



Como puede observarse en la ecuación (1.5), por cada 200 moles de nitrógeno oxidado, solamente 1 es incorporado a la nueva biomasa sintetizada (vía asimilativa); por lo tanto la vía oxidativa es el principal mecanismo de eliminación de nitrógeno.

Usualmente se define el rendimiento en biomasa autotrófica (Y_A) como los moles de biomasa autotrófica obtenida por mol de amonio oxidado (= mol de nitrato producido); la ecuación (1.5) se puede reescribir en términos generales como:



Los valores de Y_A informados en literatura están comprendidos entre 6×10^{-3} y 0.025 moles de biomasa/mol de amonio oxidado (= 0.07 a 0.28 grDQO biomasa/gr.N- NO_3^- producido); siendo 0.021 moles de biomasa/mol de amonio oxidado el valor más aceptado (Orhon y Artan, 1994). Debido a estos bajos valores de Y_A , la fracción de biomasa autotrófica en relación a la total (f_A) en un sistema de barros activados es muy baja. El valor de f_A depende de la composición del agua residual a tratar, específicamente de relación DQO/NTK (NTK = nitrógeno total Kjeldahl) de la alimentación (Eckenfelder y col., 1985). Como puede observarse en la Figura 1.8, la fracción de microorganismos autótrofos en general es baja; si se tiene en cuenta que la relación DQO/NTK correspondiente a un agua residual doméstica típica es del orden de 5-10 grDQO/grN, el gráfico indica que en este caso la biomasa autotrófica es menor al 5% de la biomasa total; esto refleja la dificultad para generar microorganismos autótrofos en este tipo de sistemas de tratamiento.

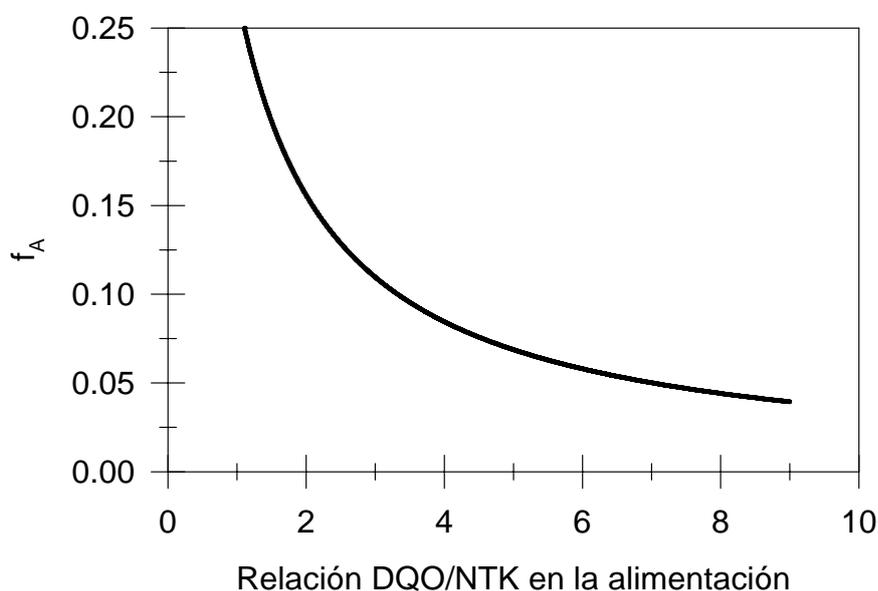


Figura 1.8. Fracción de biomasa autotrófica (f_A) en función de la relación DQO/NTK de la alimentación.

A efectos prácticos puede considerarse que $Y_A = 0$ (se desprecia la síntesis de biomasa) obteniendo la siguiente expresión:



la cual corresponde a la oxidación completa del amonio. Es importante destacar que tanto el amonio como el oxígeno pueden ser sustratos limitantes de la velocidad del proceso. Asimismo, dado que la nitrificación y la oxidación del carbono requieren las mismas condiciones ambientales estos procesos pueden ocurrir en un mismo tanque. Por lo tanto el proceso de nitrificación debe ser tenido en cuenta en los cálculos de consumo de oxígeno y alcalinidad en los reactores aerobios; mediante la ecuación (1.7) se obtiene que se consumen 4.57 gr. de O_2 y 7.14 gr. de CaCO_3 por cada gr. de N-NH_3 oxidado; estos son los valores comúnmente utilizados en los cálculos de diseño.

El proceso de nitrificación es sensible a factores ambientales tales como, temperatura, concentración de oxígeno disuelto, pH, características inhibitorias de sustratos y productos, presencia de compuestos tóxicos, fluctuaciones del caudal de alimentación y carga y el tiempo de residencia celular. En la práctica, para asegurar una alta eficiencia en la conversión de amonio a nitrato, el diseño y operación de los sistemas de barros activados se implementa con edades de los lodos tan elevadas como sea posible, principalmente debido a las menores velocidades específicas de crecimiento de las bacterias nitrificantes respecto de las respectivas velocidades de las bacterias heterótrofas (Orhon y Artan, 1994).

Debido a que las bacterias nitrificantes en los sistemas de crecimiento en suspensión tienden a ser eliminadas por su baja velocidad de crecimiento, a no ser que se disponga de un tiempo de residencia de los sólidos considerable, los sistemas de crecimiento asistido son muy prometedores como mecanismos de nitrificación. Los sistemas de crecimiento asistido retienen la biomasa dentro del reactor, eliminando de esta forma la necesidad de reciclo característico del proceso de lodos activados. Estos sistemas corresponden a nitrificación en filtros percoladores, biodiscos y filtros sumergidos. Los métodos de diseño de la nitrificación en sistemas con crecimiento asistido se basan fundamentalmente en datos de unidades en funcionamiento o en estudios en planta piloto (Ramalho, 1993).

1.8.2. Desnitrificación

La desnitrificación es un proceso en el cual los nitritos y nitratos resultantes de la fase de nitrificación se convierten en nitrógeno gaseoso y/o óxidos de nitrógeno. A diferencia del proceso de nitrificación, la desnitrificación puede ser llevada a cabo por gran cantidad de especies bacterianas. Los géneros de bacterias desnitrificantes más frecuentemente encontrados en sistemas de barros activados son *Achromobacter*, *Bacillus*, *Aerobacter*, *Micrococcus*, *Alcaligenes*,

Flavobacterium y *Proteus*. Todas son bacterias heterotróficas facultativas y utilizan las mismas rutas metabólicas durante la respiración aeróbica o anóxica. Algunas bacterias, como por ejemplo *Escherichia coli*, sólo son capaces de reducir el nitrato hasta el nivel de nitrito; otras, como *Pseudomonas aeruginosa*, son capaces de reducirlo hasta nitrógeno gaseoso en una serie de etapas: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$.

Las bacterias desnitrificantes también poseen enzimas que convierten nitrato en amonio para ser posteriormente incorporado a la biomasa. Este proceso, llamado asimilación del nitrato, ocurre solamente cuando no hay amonio disponible. Los electrones utilizados durante la reducción del nitrato provienen de la oxidación de compuestos orgánicos. De hecho, la mayoría de las enzimas son las mismas que las utilizadas en el metabolismo aeróbico y solamente difieren en una, la nitrato reductasa. Esta enzima es la responsable del cambio de aceptor final de electrones ya que los transfiere al nitrato en vez de al oxígeno. El oxígeno reprime la síntesis de la nitrato reductasa y ante la falta de la enzima el metabolismo cambia de anóxico (donde se respiran nitritos y nitratos) a aeróbico (donde se respira oxígeno).

El proceso de desnitrificación biológica requiere cuatro condiciones básicas:

- 1.- presencia de nitrato (o nitrito),
- 2.- ausencia de oxígeno disuelto,
- 3.- una biomasa facultativa capaz de realizar el proceso de desnitrificación,
- 4.- presencia de un dador de electrones adecuado (fuente de energía).

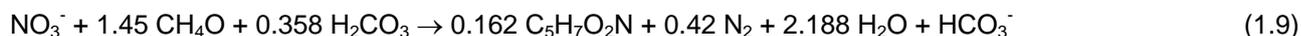
Asimismo, la fuente de energía es un compuesto carbonado el cual puede tener diferentes orígenes:

- 1.- externa (compuesto carbonado agregado en la etapa de desnitrificación),
- 2.- interna (materia orgánica presente en el agua residual),
- 3.- endógena (generada durante la muerte y lisis de la biomasa).

La variedad de posibles sustratos oxidables (fuentes de energía) determina que no pueda conocerse la estequiometría del proceso, a menos que se suponga el sustrato utilizado. Es importante destacar que esta es una diferencia con la nitrificación en donde se conocen perfectamente los reactivos y productos. Usualmente en las plantas de tratamiento de efluentes la etapa de nitrificación (tanque aeróbico) es anterior a la desnitrificación (tanque anóxico) debido a que para esta última es necesario que el nitrógeno esté bajo la forma de nitrato. Sin embargo las condiciones necesarias para el proceso de nitrificación también son aptas para la oxidación de la materia carbonada. En este caso, para que el proceso de desnitrificación ocurra se necesita agregar una fuente de energía externa al tanque anóxico como por ejemplo metanol aunque también se han utilizado etanol, acetona o ácido acético. Por ejemplo, la estequiometría del proceso de desnitrificación cuando los microorganismos utilizan metanol como fuente de carbono y energía y amonio como fuente de nitrógeno es la siguiente (Orhon y Artan, 1994):



Sin embargo debido a que el nitrato proviene de la nitrificación del amonio, generalmente la concentración de este último es muy baja; por lo tanto, los microorganismos deben utilizar al nitrato como fuente de nitrógeno. En este caso, la estequiometría resulta:



Si se comparan las ecs.(1.8) y (1.9) se observa que la producción de biomasa por mol de metanol oxidado (o por mol de nitrato reducido) en el segundo caso es mucho menor que en el primero; esto se debe a que energéticamente es más costoso incorporar nitrato que amonio a la biomasa. Desde el punto de vista práctico es conveniente que ocurra el segundo caso ya que se requiere agregar menos metanol por mol de nitrato removido; adicionalmente se genera menor cantidad de barros disminuyendo los costos; por esta razón, es conveniente que la nitrificación del amonio sea lo más completa posible. Mediante la ecuación (1.9) se puede calcular la cantidad de metanol necesaria para una desnitrificación completa resultando 3.3 g.metanol/g.N-NO₃⁻ removido o, expresado en unidades DQO: 4.95 g.DQO/g.N-NO₃⁻ removido.

Por otra parte, el proceso de desnitrificación genera alcalinidad. Por ejemplo, mediante la ecuación (1.9) se regeneran 3.57 gr. de CaCO₃ por cada gramo de N- NO₃⁻ removido, es decir, la mitad de la alcalinidad consumida en la nitrificación. Esto es muy importante ya que utilizando recirculaciones internas entre los diferentes tanques se puede aprovechar la alcalinidad generada en el paso de desnitrificación para disminuir la adición de CaCO₃ en la etapa de nitrificación.

Como se mencionó previamente, la propia biomasa también puede ser fuente de energía mediante el proceso conocido como respiración endógena anóxica. La estequiometría de este proceso es la siguiente:



En este caso también se genera alcalinidad y aparece amonio libre el cual estaba inicialmente en la biomasa. Cabe aclarar que este proceso es simultáneo con el proceso de oxidación de la fuente externa (o interna) de carbono; esto implica que la cantidad de metanol que se debe agregar para que se consuman completamente los nitratos será menor cuanto mayor sea el grado de utilización de biomasa como fuente de energía.

En la Figura 1.9 se representan los procesos de remoción de carbono y nitrógeno que ocurren en barros activados y la relación entre ellos. La eliminación de carbono está relacionada a los procesos de crecimiento bacteriano heterotrófico. La materia orgánica es utilizada como fuente de C para generar nuevas células y para generar energía mediante los procesos de respiración

(aeróbica o anóxica). Paralelamente la biomasa es consumida mediante el proceso de respiración endógena (aeróbica o anóxica). El amonio que se genera como resultado de todos estos procesos es utilizado por las bacterias nitrificantes para la síntesis de nuevas células; la obtención de energía es mediante la oxidación de amonio generando nitratos. A su vez, estos nitratos son el sustrato en la respiración anóxica poniendo en relieve la relación entre ambos procesos.

1.9. Sistemas de remoción de nitrógeno

Los procesos de tratamiento de efluentes para la eliminación de nutrientes pueden clasificarse de acuerdo a la separación que existe entre la remoción de carbono y nitrógeno, pudiéndose diferenciar entre tratamientos de etapa única (combinados) y de etapas separadas (diferenciados). Los procesos en etapas separadas (Fig. 1.10) consisten en dos juegos de reactores con sistemas individuales de sedimentación y reciclo operando secuencialmente. Como ambos reactores tienen sedimentadores y reciclos independientes, las poblaciones bacterianas que se desarrollan pueden ser de diferente tipo posibilitando tener dos procesos independientes. El primer reactor se airea para realizar la remoción de carbono y la nitrificación (reactor aeróbico); el segundo reactor se opera sin aireación para obtener la desnitrificación (reactor anóxico). En la práctica, para asegurar una alta eficiencia en la conversión de amonio a nitrato, el diseño y operación de los sistemas de barros activados se implementa con edades de los lodos tan elevadas como sea posible, principalmente debido a las menores velocidades específicas de crecimiento de las bacterias nitrificantes respecto de las respectivas velocidades de las bacterias heterótrofas. Aunque esta forma de operación posibilita una nitrificación lo más completa posible, también se consigue que la materia orgánica se consuma casi completamente. De esta manera, el segundo reactor recibe un medio con nitratos pero sin materia orgánica y la única fuente de energía disponible para la desnitrificación sería endógena. Sin embargo, si esto ocurriese el segundo reactor se quedaría rápidamente sin biomasa y por lo tanto debe ser suplementado con una fuente de energía externa. Esto se consigue mediante el agregado de metanol o de agua residual cruda mediante un puente (bypass) de la línea de alimentación al primer reactor (Fig. 1.10). Puede ocurrir que el agregado de materia orgánica sea excesivo con relación a la cantidad de nitratos disponibles; para evitar que se escape este exceso de materia orgánica se coloca al final un tercer tanque en donde se airea para promover su oxidación.

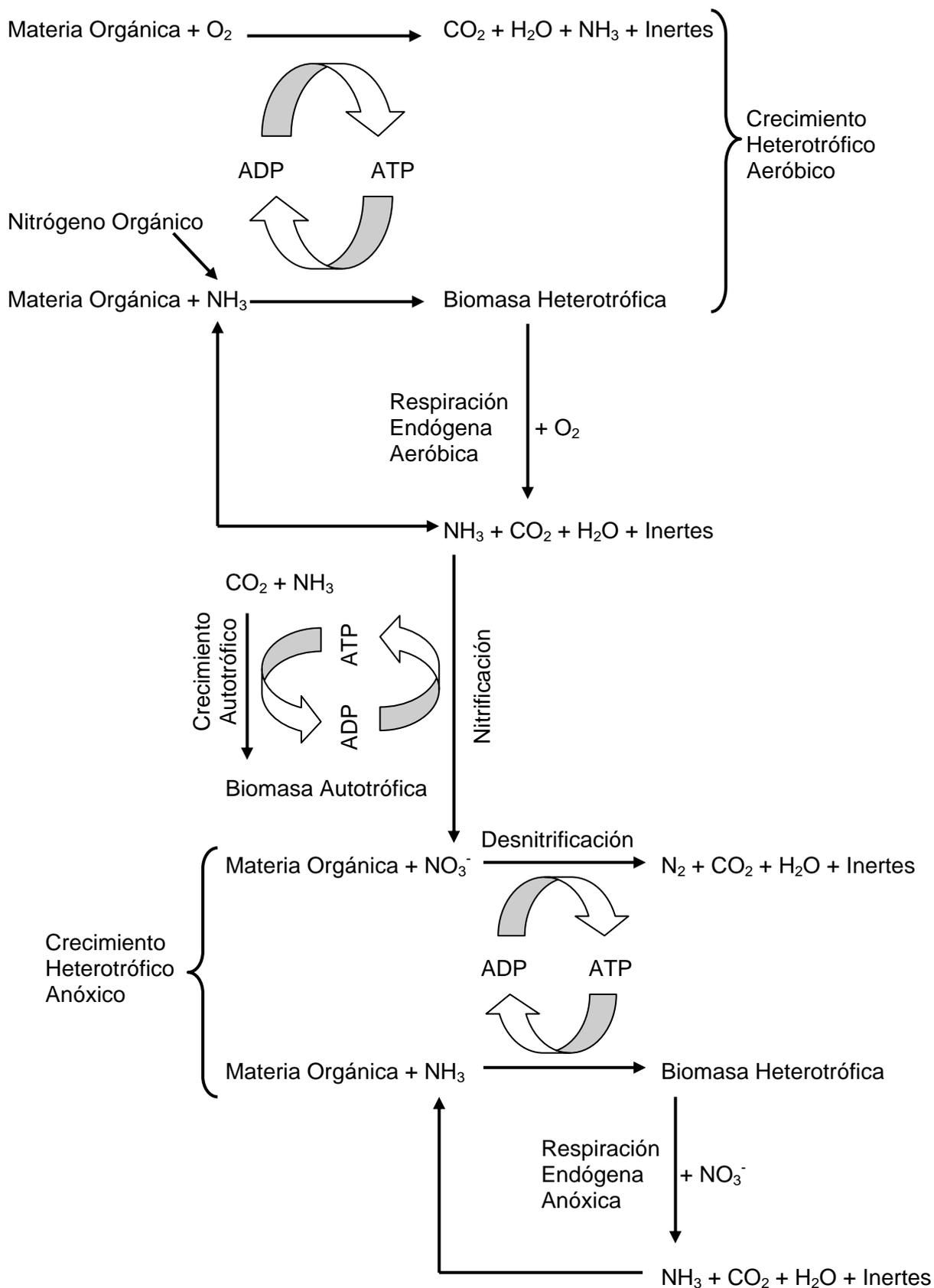


Figura 1.9.- Procesos relacionados con la remoción de carbono y nitrógeno en barros activados. (Adaptado de Orhon y Artan, 1994)

Los sistemas de etapas separadas ofrecen la ventaja de una mayor flexibilidad y confiabilidad ya que tanto la oxidación de la materia orgánica como la etapa de desnitrificación pueden funcionar en forma independiente ajustándose los parámetros operativos a los requerimientos de cada proceso. Por otra parte, la primera etapa puede amortiguar el efecto de sustancias tóxicas para los microorganismos en la segunda etapa (Durán, 1999). El principal problema de estos sistemas es que se incrementan los costos de construcción y operación ya que se duplica el número de bombas y sedimentadores (Ramalho, 1993). Con el objeto de disminuir estos costos se desarrollaron sistemas combinados los cuales consisten en dos o más reactores en serie sin sedimentadores intermedios (Fig. 1.11).

El proceso Ludzack-Ettinger (Fig. 1.11a) consiste en dos reactores parcialmente separados. El influente ingresa a la parte anóxica y provee de la materia orgánica necesaria para la desnitrificación mientras que en la segunda parte (aeróbica) se completa la oxidación de la materia orgánica y se produce la nitrificación. La separación parcial de los tanques permite un cierto intercambio entre ellos. Este proceso fue modificado mediante la completa separación de los tanques y el agregado de una recirculación interna (Fig. 1.11b) permitiendo un mejor control del proceso. El problema con este tipo de configuración es que teóricamente (y la práctica lo confirma) no puede obtenerse desnitrificación completa.

El proceso Wuhrmann (Fig. 1.11c) consiste en un tanque aireado seguido de uno anóxico. El primer tanque debe ser lo suficientemente grande como para lograr una completa nitrificación. El tanque anóxico recibe el efluente del primer tanque y se realiza la desnitrificación. El problema con esta etapa es que debido a que el medio está prácticamente desprovisto de fuente de carbono, la desnitrificación debe realizarse a expensas de la oxidación de la propia biomasa mediante el proceso de respiración endógena anóxica. Debido a que este proceso es lento (en comparación a la oxidación de materia orgánica exógena) se necesita un reactor anóxico de gran volumen. Otro problema asociado con esta configuración es que durante el decaimiento endógeno de la biomasa se genera amonio, el cual aparece en el efluente determinando una disminución de la eficiencia del proceso de eliminación de nitrógeno.

El proceso Bardenpho es una combinación de los dos anteriores (Fig. 1.11d) conformando un sistema de cuatro etapas. El primer par de reactores funciona como un proceso de predesnitrificación. El efluente con baja concentración de nitratos que sale del segundo tanque ingresa al tercero (tanque anóxico) donde se produce desnitrificación endógena. El último reactor (aerobio) se utiliza para nitrificar el nitrógeno orgánico y amonio liberados durante el decaimiento endógeno; asimismo se ha observado que también se mejora la floculación de los barros.

Finalmente debe decirse que en un sistema estándar de barros activados (tanque de aireación seguido por un sedimentador secundario) la desnitrificación puede efectuarse en el sedimentador siempre que el tiempo de residencia en el sedimentador sea como mínimo 2-3 días

(requiriéndose valores superiores a temperaturas menores de funcionamiento) (Ramalho, 1993; Orhon y Artan, 1994). Cuando esto ocurre, se observa desprendimiento de burbujas en el sedimentador; si la desnitrificación es muy importante los barros pueden comenzar a flotar empujados por las burbujas y escaparse del sistema.

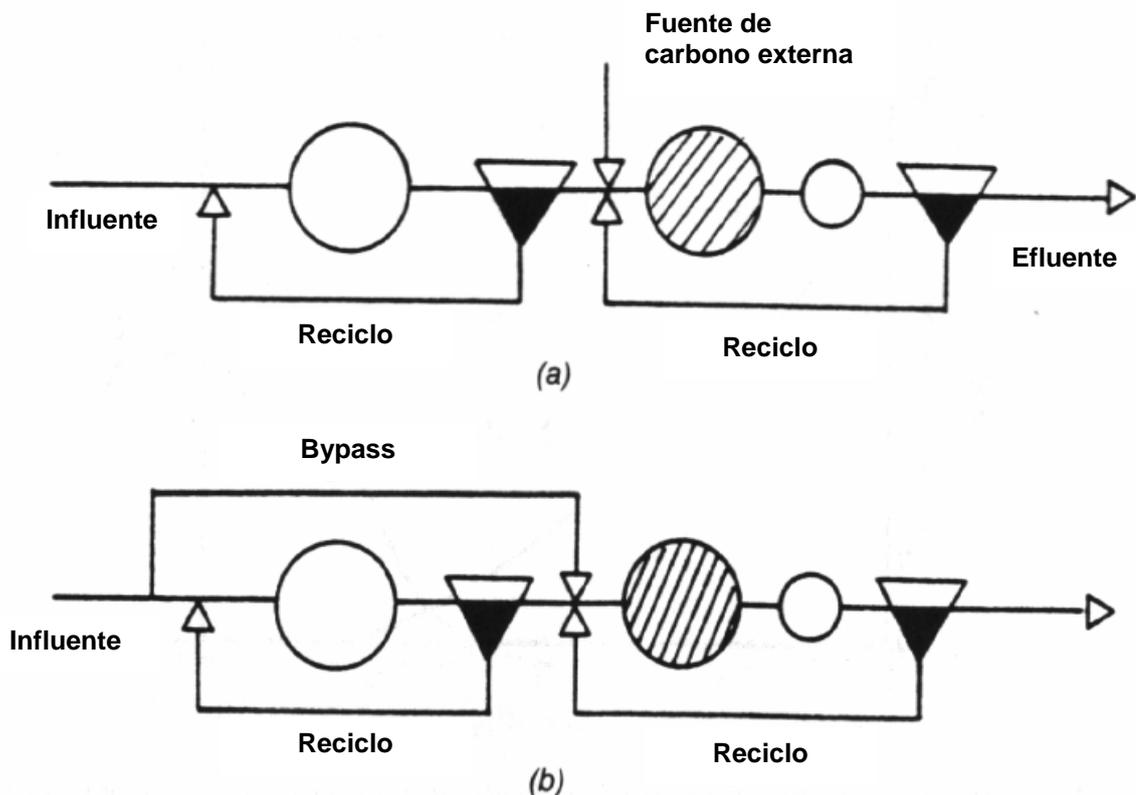


Figura 1.10. Sistemas de eliminación de nitrógeno en etapas separadas:
(a) con fuente de carbono externa y (b) con fuente de carbono interna.

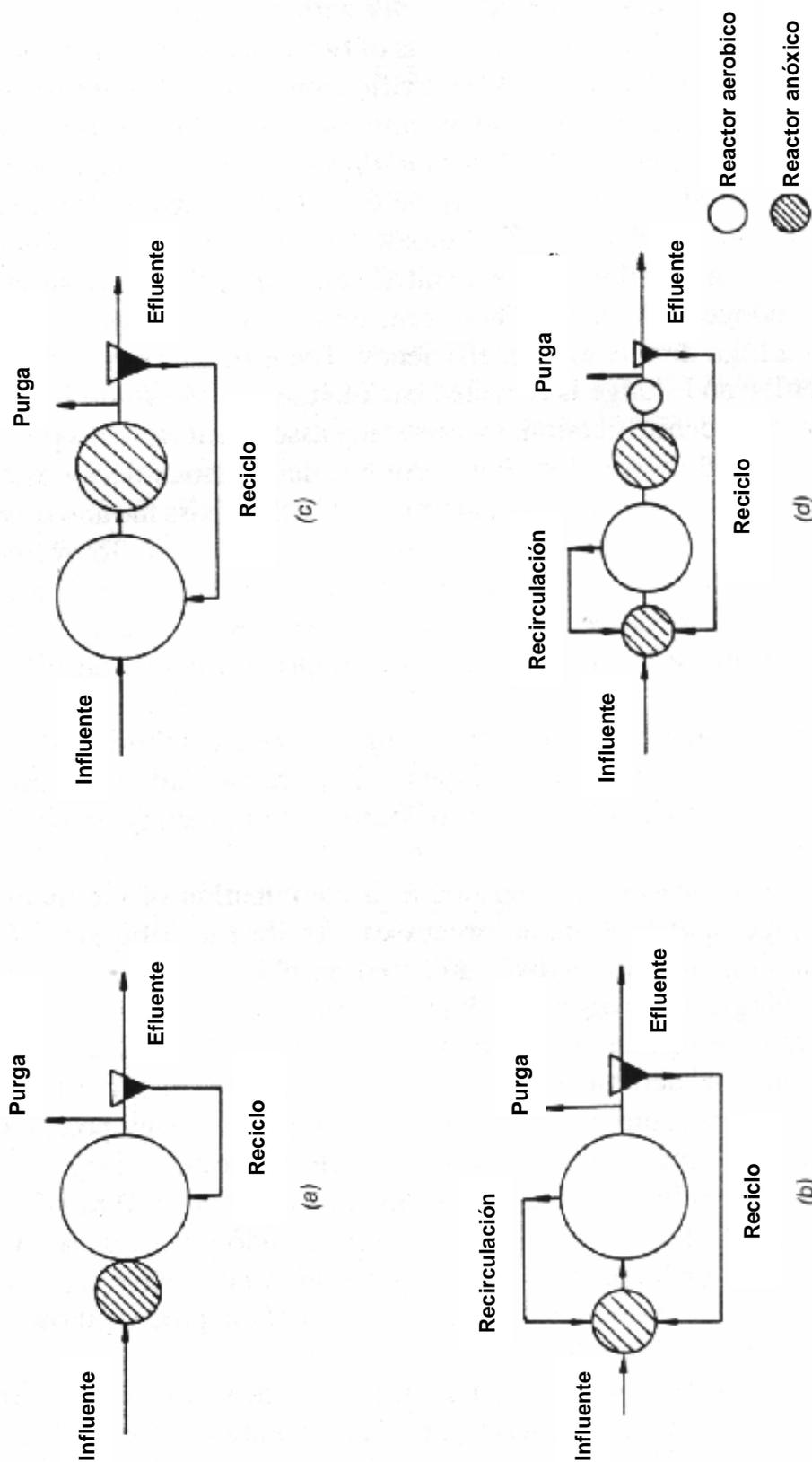


Figura 1.11. Sistemas combinados de eliminación de nitrógeno:

(a) proceso Ludzack-Ettinger, (b) proceso Ludzack-Ettinger modificado,

(c) proceso Wuhrmann y (d) proceso Bardenpho

1.10. Optimización del proceso de remoción biológica de carbono y nitrógeno

Los programas de simulación son una herramienta que, utilizada correctamente, pueden proveer importante información orientativa con respecto a un proceso de barros activados que aún no halla sido construido o puesto en marcha. Sin embargo, como cualquier herramienta mal utilizada, pueden llevar a conclusiones o resultados erróneos y el conocimiento personal, experiencia y formación son críticos en la interpretación de los resultados obtenidos. Existen diferentes usos para un programa de simulación, sin embargo se debe tener presente que estos programas simplemente resuelven las ecuaciones expresadas en un modelo. Primero, la capacidad de realizar simulaciones provee un recurso mediante el cual los estudiantes pueden explorar e interpretar los conceptos biológicos que son la base del sistema de barros activados. Segundo, el programa puede ser empleado como una herramienta de investigación para explicar fenómenos observados e identificar áreas en las cuales el modelo no es aplicable, abriendo nuevos campos de investigación. Tercero, el ideal de toda persona que desarrolla un modelo es que sea aplicable al diseño y operación del sistema modelado. En este sentido, los programas de simulación pueden ser utilizados como una herramienta en la evaluación de diferentes configuraciones de sistemas de tratamiento de un agua residual determinada y acotar el rango de variables operativas y volumen de los tanques que deben ser examinados para un sistema dado. Esto reduce el número de estudios a escala piloto que deben ser llevados a cabo antes de la realización del proyecto final, los cuales consumen gran cantidad de tiempo y dinero. Asimismo, pueden ser utilizados para mejorar el desempeño de plantas ya existentes, permitiendo investigar los posibles efectos de estrategias operacionales alternativas como por ejemplo un cambio en el diagrama de flujo, diferentes caudales de reciclo y/o recirculación, la introducción de un nuevo tanque o cambios en el régimen de aireación de los tanques.

Uno de los puntos clave en el empleo de simuladores es la correcta asignación de los parámetros cinéticos y estequiométricos que describen el proceso de remoción biológica de carbono y nitrógeno. Es importante destacar que la utilización de parámetros inadecuados en tales modelos puede llevar a conclusiones o resultados erróneos en la estimación de la capacidad nitrificante del sistema y por lo tanto a una incorrecta elección de la configuración más adecuada para el sistema de tratamiento con la consiguiente pérdida de tiempo y dinero. En los últimos años se ha desarrollado una técnica rápida y precisa para el estudio de la biodegradación aeróbica de aguas residuales. Esta técnica, llamada respirometría, consiste en la medición e interpretación de la velocidad de consumo de oxígeno por parte de los microorganismos (biomasa) en estudio bajo condiciones definidas y controladas. La respirometría ha sido empleada en la determinación de parámetros cinéticos y estequiométricos que caracterizan la biodegradación aeróbica de compuestos de carbono (Aichinger y col., 1992; Drtil y col., 1993; Orhon y col., 1995; Ellis y col., 1996; Ubisi y col., 1997; Gernaey y col., 2001; Gernaey y col., 2002) y nitrógeno (Surmacz-Gorzka

y col., 1996; Chandran y Smets 2000a,b); en la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno (Ros, 1993) y en el estudio de la toxicidad de aguas residuales (Vanrollehem y col., 1994; Kong y col., 1996). Adicionalmente, se han desarrollado sensores para plantas de tratamiento de efluentes por barros activados basados en la técnica respirométrica (Sollfrank y Gujer, 1990; Vanrollehem y col., 1994). Estos trabajos indican que la respirometría es una técnica adecuada para determinar los parámetros cinéticos que caracterizan el proceso de remoción biológica de carbono y nitrógeno.

2. OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es optimizar el proceso de remoción biológica de carbono y nitrógeno en sistemas de tratamiento de efluentes de la industria láctea por barros activados.

Para ello se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Determinar los parámetros cinéticos y estequiométricos que caracterizan el desarrollo de los microorganismos relacionados con el proceso de oxidación de carbono y nitrógeno.
- Determinar las condiciones operativas que conduzcan a obtener el proceso de remoción de carbono y nitrógeno mediante el proceso de barros activados más eficiente empleando el programa de simulación SSSP

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Biorreactores y condiciones de cultivo

Los microorganismos empleados en el presente trabajo fueron cultivados en dos reactores aerobios de flujo continuo tipo Eckenfelder a escala laboratorio de 4.5 l (Fig. 3.1). El sistema de aireación consistía de dos aireadores (caudal = 2 l/min) conectados a difusores sumergidos en el fondo del reactor. En todo momento la aireación resultó suficiente para mantener la concentración de oxígeno disuelto (OD) mayor a 2 mg/L.



Figura 3.1. Plantas de barros activados empleadas en el presente estudio

En el presente trabajo se emplearon dos medios de cultivo: un medio mineral selectivo para microorganismos nitrificantes (MN) y un sistema modelo de efluente de una industria láctea. La composición del medio de cultivo selectivo para microorganismos nitrificantes (MN) era la siguiente: $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, 2.35 g/l; NaHCO_3 , 1.3 g/l; KH_2PO_4 , 1.0 g/l; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g/l; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.01 g/l. El pH de operación de la planta alimentada con este medio fue mantenido en 7.7 ± 0.2 con un control automático mediante el agregado de Na_2CO_3 (1M). El caudal de alimentación fue 1.4 l/d

(tiempo de residencia hidráulico, TRH = 3.21 d); con el objeto de obtener la mayor cantidad posible de MN este reactor se operó con un muy alto tiempo de residencia celular (TRC = 90 d). El sistema modelo de efluente de la industria láctea tenía la siguiente composición: suero de queso deshidratado, 1.5 g/l; $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, 0.94 g/l; HNaCO_3 , 1.03 g/l. En este caso se realizaron ensayos con dos TRH (2.2 y 5.3 d) y dos TRC (5.3 y 16 d).

Las muestras de barros a ser analizadas mediante respirometría fueron lavadas varias veces con buffer fosfato (K_2HPO_4 5 g l^{-1} ajustado a pH = 8.0 con NaOH) con el objeto de eliminar todo resto de fuente de carbono o nitrógeno. A la suspensión resultante se le determinó la biomasa en unidades DQO (Contreras y col., 2002) y se realizaron estudios empleando dos diferentes tipos de respirómetros.

3.2. Técnicas respirométricas

En el presente trabajo se emplearon dos tipos de respirómetros: un respirómetro cerrado y uno abierto. El respirómetro cerrado permite determinar la velocidad de consumo de oxígeno de los microorganismos; en el respirómetro abierto además se pueden determinar otros parámetros cinéticos y estequiométricos que caracterizan el proceso de biodegradación aeróbica de los compuestos estudiados. Aunque mediante la segunda técnica se obtiene mayor información, la respirometría cerrada tiene la ventaja de ser experimentalmente más sencilla por lo cual es más conveniente para investigar gran cantidad de condiciones experimentales.

El respirómetro cerrado consiste en un biorreactor de 30 ml en el cual se inserta un electrodo de oxígeno disuelto (YSI Modelo 58 con sonda YSI 5739) el cual ajusta perfectamente en sus bordes para evitar la entrada de oxígeno atmosférico, un aireador, agitación mediante un buzo magnético y un control de temperatura mediante un baño termostático. El electrodo de oxígeno está conectado a una PC y los datos son adquiridos con una frecuencia de 1 dato/seg. Para determinar la velocidad de consumo de oxígeno la muestra se coloca en el respirómetro y se airea hasta llegar a condiciones saturantes de oxígeno disuelto. Luego se detiene la aireación, se introduce el electrodo y se registra la concentración de oxígeno en función del tiempo; la pendiente de la recta obtenida corresponde a la velocidad de consumo de oxígeno (R).

El respirómetro abierto está compuesto por un reactor cilíndrico de acrílico (volumen total = 700ml), un sistema de control de temperatura (Haake D8), un sistema de provisión de aire (bomba y difusor), un agitador magnético (RCT basic IKA) y un electrodo de oxígeno disuelto conectado a una PC que permite la adquisición de un dato cada 5 segundos (Fig. 3.2). En el caso de los cultivos autótrofos se empleó $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2500 ppmN) como sustrato oxidable. Para los barros obtenidos de la planta alimentada con suero de queso se emplearon soluciones de glucosa, lactosa, galactosa, una suspensión de suero de queso (20000 ppmDQO) y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. La

estimación de los parámetros cinéticos y estequiométricos que caracterizan la degradación aeróbica de los diferentes compuestos ensayados se realizó utilizando los programas Sigma Plot 2.0 y GEPASI 3.21.



Figura 3.2. Respirómetro abierto

3.3. Determinaciones analíticas

Las determinaciones de DQO se realizaron con un kit comercial (Hach, método 8000) que consistía en un reactor (DQO Reactor Model 456000) para el tratamiento térmico de las muestras a 150°C a reflujo cerrado durante dos horas. Posteriormente los tubos conteniendo la mezcla de reacción se dejaron enfriar y se determinó la absorbancia a 620nm en un espectrofotómetro Hach DR/2000. Mediante una curva de calibración incorporada en el equipo, las lecturas de absorbancia fueron convertidas automáticamente en valores de DQO.

El pH de los cultivos fue determinado con un peachímetro Hach modelo EC30. La calibración del equipo se realizó periódicamente mediante el empleo de soluciones tampón de pH 4.0, 7.0 y 13.0, disponibles comercialmente (Hach).

La medición de la concentración de amonio se realizó mediante un kit comercial Hach (método 8038) basado en el método de Nessler.

La concentración de nitrito se determinó mediante un kit comercial Hach (método 8153). El método usa sulfato ferroso en medio ácido para reducir nitrito a óxido nitroso. Los iones ferrosos

se combinan con el óxido nitroso formando un complejo verde-marrón directamente proporcional a la concentración de nitrito presente.

La concentración de nitratos totales (nitrito + nitrato) se determinó mediante un kit comercial Hach (método 8039). El método consiste en la reducción del nitrato por cadmio metálico, posteriormente el nitrito reacciona en medio ácido con ácido sulfanílico formando un intermediario (sal de diazonio). Esta sal se compleja con el ácido 2,5-dihidroxibenzoico para formar un producto de color ámbar. El contenido de nitrato se calculó como la diferencia entre la cantidad de nitratos totales y la de nitrito.

3.4. Descripción del programa de simulación SSSP

Se empleó el programa SSSP (Simulation of Single-Sludge Processes) para optimizar el proceso de remoción biológica de carbono y nitrógeno. SSSP es un programa de simulación de las transformaciones biológicas que ocurren en un sistema de tratamiento de efluentes líquidos mediante barros activados donde ocurren simultáneamente oxidación del carbono, nitrificación y desnitrificación. Las expresiones de velocidad que modelan los procesos biológicos fueron desarrolladas por el Grupo de Trabajo en Modelado Matemático para el Diseño y Operación de Tratamiento Biológico de Aguas Residuales perteneciente a la Asociación Internacional del Agua (IWA, antes IAWQ). Estas expresiones fueron incorporadas en 12 balances de materia para la biomasa autotrófica y heterotrófica, sustrato soluble, nitrato, amonio y otros compuestos que el grupo consideró como significativos en el análisis del proceso de plantas de tratamiento de aguas residuales por barros activados. Utilizando técnicas numéricas el programa determina la solución para éstos balances de materia en condiciones de entrada constantes o dependientes del tiempo. Los sistemas de tratamiento pueden ser modelados como una cadena de hasta nueve tanques agitados. El usuario debe especificar el diagrama de flujo, cantidad de tanques, volumen de los tanques, caudales, tiempo de retención de sólidos, parámetros cinéticos, concentración de los diferentes componentes en la alimentación y los perfiles del caudal y concentraciones de los componentes durante el día en caso de ser necesario.

3.4.1. Simplificaciones asumidas en el modelado de las plantas de tratamiento

El primer paso para utilizar el simulador consiste en traducir la configuración del sistema de tratamiento que se desea simular a una forma tal que pueda ser interpretada por el programa. Por ejemplo, un sistema real como el presentado en la Figura 3.3a podría ser modelado como una cadena de varios reactores de mezcla completa con toda la alimentación y el reciclo llegando al primer reactor y con la purga de barros desde cada reactor tal como se muestra en la Figura 3.3b. El número de tanques empleados en el modelo depende del grado de mezclado de la planta real;

cuanto mayor sea la característica de flujo pistón del sistema real, mayor será el número de tanques que se deben emplear en la simulación.

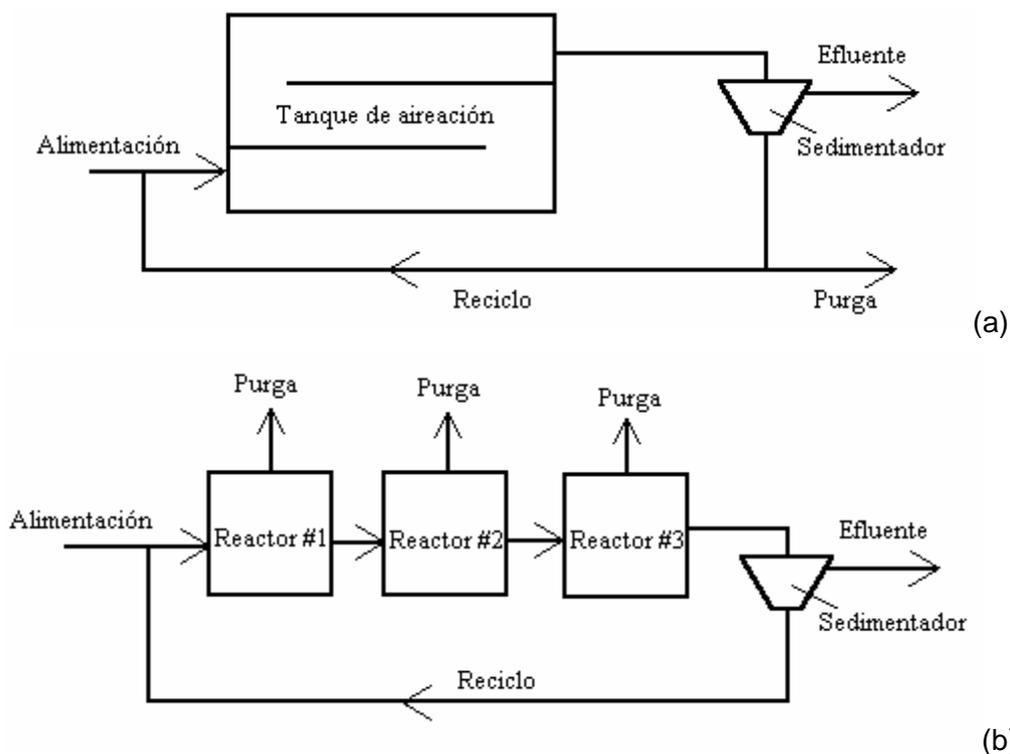


Figura 3.3. (a) Diagrama de flujo de una planta real de barros activados. (b) Ejemplo de un modelo propuesto para la simulación con tres tanques

Durante la formulación del modelo se debieron realizar una serie de simplificaciones (Henze y col., 1987):

1) La purga sólo puede hacerse desde cada reactor y en forma proporcional al volumen de éstos. El programa necesita como dato el tiempo de residencia celular (TRC) y calcula la cantidad de licor de mezcla que debe ser purgada de cada reactor, permitiendo un control independiente del TRC y del caudal de reciclo. Aunque en algunos sistemas de tratamiento la purga se realiza desde el fondo del sedimentador, esta simplificación tiene un efecto mínimo en la concentración de sólidos en los reactores.

2) Se asumió que el sedimentador secundario opera estrictamente como un punto de separación; por lo tanto todos los sólidos que ingresan al sedimentador salen por la corriente de reciclo y no hay acumulación en el sedimentador o pérdidas de sólidos por el efluente final.

3) Se asumió que no ocurren reacciones en el sedimentador; por lo tanto, las concentraciones de los componentes solubles en el clarificador y en el efluente final son las

mismas que en el último reactor del diagrama de flujo. Una excepción a esto es la concentración de oxígeno disuelto en el sedimentador que se asume cero y por lo tanto su concentración en el reciclo también es cero.

3.4.2. Recirculación y Reciclo

Algunos puntos en la aplicación del modelo a sistemas reales pueden ser mejor explicados si se examina un sistema diseñado para realizar simultáneamente oxidación del carbono, nitrificación y desnitrificación. En la Figura 3.4 hay dos corrientes que retornan hacia el primer reactor. La corriente de reciclo lleva los sólidos suspendidos del licor de mezcla (MLSS) que sedimentaron y se concentraron en el fondo del clarificador. La corriente de recirculación lleva el licor de mezcla (ML) desde el segundo reactor hacia el primero. Es muy importante reconocer la diferencia entre reciclo y recirculación ya que serán utilizados en las siguientes secciones así como en la entrada de datos del programa.

3.4.3. Concentración de oxígeno disuelto

Con respecto a la concentración de oxígeno disuelto (DO) el programa puede trabajar en dos modos. Por defecto el programa trabaja con una concentración de DO que se fija en un valor constante a pesar de las variaciones en la velocidad de consumo de oxígeno (OUR). Sin embargo se puede trabajar con un coeficiente de transferencia de oxígeno (K_{La}) constante haciendo que la concentración de DO sea variable dependiendo de la OUR. La mayor ventaja asociada a operar el programa en modo DO constante es que la ecuación de balance de masa de oxígeno queda eliminada reduciendo el tiempo de cálculo. Sin embargo, una de las principales desventajas de este método es que el grado de desnitrificación puede ser sobrestimado en algunas situaciones particulares. Por ejemplo, para el sistema descrito en la Figura 3.4, si el caudal de recirculación es comparable al caudal del influente y si la concentración de DO en el tanque de aireación es alta, entonces una cantidad apreciable de oxígeno llegará al primer reactor anóxico y se verá reducido el grado de desnitrificación que ocurre en este tanque. Sin embargo, este efecto no será evidente en la solución debido a que la concentración de OD en el tanque anóxico fue fijada previamente y el balance de masa para el oxígeno fue despreciado (Dold y Marais, 1986).

La especificación de un valor de K_{La} elimina este tipo de errores pero incrementa el tiempo de cálculo de las soluciones con valores de entrada dependientes del tiempo. Además, a fin de simplificar la solución de las ecuaciones de balance de materia en estado estacionario, el programa asigna un valor del coeficiente de saturación para el oxígeno (K_{O_2}) para la biomasa autotrófica y heterotrófica igual a un promedio de ambos valores. Por lo tanto en la simulación del sistema en estado estacionario ambos valores son iguales, lo cual no necesariamente es cierto. Las soluciones más cercanas a la realidad que se pueden obtener con el presente programa se pueden obtener en condiciones dinámicas y especificando un valor de K_{La} . En este caso el

programa no realiza el promedio de valores de K_{O_2} antes mencionado aunque el tiempo de cómputo puede hacerse largo.

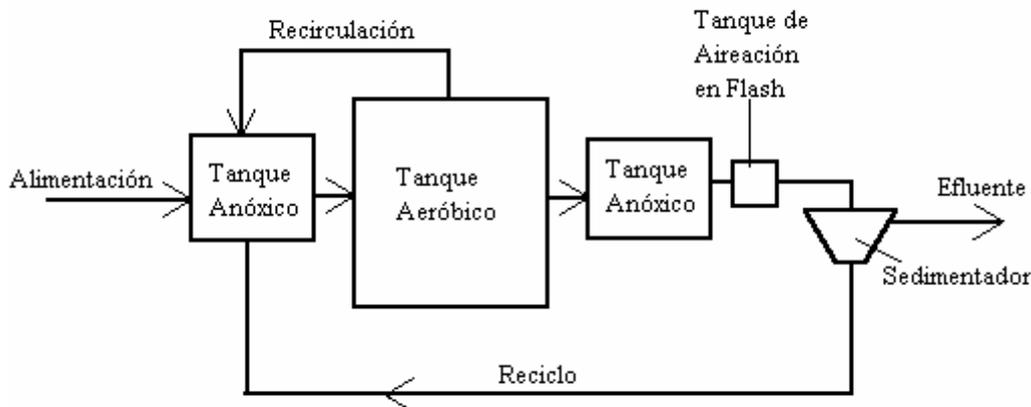


Figura 3.4. Esquema del proceso Bardenpho

3.4.4. Ecuaciones del modelo

El programa resuelve las ecuaciones de balance de materia para los componentes más importantes en un sistema de tratamiento aeróbico de aguas residuales identificados por la IAWQ (Henze y col., 1986). En general se denota con S a los componentes solubles mientras que X simboliza a los componentes en suspensión. Todos los componentes, así como los procesos que actúan sobre ellos, se presentan en el Apéndice en forma de matriz. La velocidad de reacción observada para cada componente puede ser determinada moviéndose hacia abajo por la columna que lo representa y sumando los productos de los coeficientes estequiométricos de la columna por la expresión de la velocidad de reacción en el lado derecho de las filas que contienen los coeficientes. Por ejemplo, si se examina la columna correspondiente al componente 9 (nitratos totales) es evidente que solamente son dos los procesos relevantes: el crecimiento anóxico de los microorganismos heterotróficos y el crecimiento aeróbico de los autótrofos. Siguiendo el método descrito anteriormente, la ecuación cinética para los nitratos totales (nitrato + nitrito) es:

$$r_{S_{NO}} = - \left[\frac{1 - Y_H}{2.86 Y} \right] \mu_H \left[\frac{S_S}{K_S + S_S} \right] \left[\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right] \left[\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right] \eta_g X_{B,H} + \frac{\mu_A}{Y_A} \left[\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right] \left[\frac{S_O}{K_{O,A} + S_O} \right] X_{B,A}$$

En el modelo todos los componentes orgánicos están expresados en gramos de DQO por metro cúbico y los componentes que contienen nitrógeno están expresados en gramos de nitrógeno por metro cúbico con el objeto de simplificar los balances de materia y la especificación de los parámetros. A continuación se describen brevemente los componentes relevantes:

- 1.- DQO fácilmente biodegradable (S_S). Sustrato orgánico soluble (azúcares simples y ácidos orgánicos) que puede ser utilizado directamente para el mantenimiento de las funciones vitales y síntesis de nueva biomasa heterotrófica.
- 2.- DQO lentamente biodegradable (X_S). Materia orgánica particulada o moléculas complejas de alto peso molecular (proteínas y polisacáridos) la cual es hidrolizada extracelularmente resultando en DQO rápidamente biodegradable.
- 3.- Biomasa heterotrófica ($X_{B,H}$). Utiliza el sustrato rápidamente biodegradable como fuente de carbono y energía. Crece en condiciones aeróbicas y anóxicas pero no anaeróbicamente. A partir de su decaimiento se obtiene DQO lentamente biodegradable (X_S) y productos particulados no biodegradables (X_P). La biomasa heterotrófica capta amonio para síntesis de material celular bajo condiciones aeróbicas o anóxicas pero convierte nitrato en nitrógeno gaseoso (N_2) solamente en condiciones anóxicas (desnitrificación).
- 4.- Biomasa autotrófica ($X_{B,A}$). Utiliza dióxido de carbono como fuente de carbono y convierte amonio en nitrato para obtener energía (nitrificación). Su crecimiento ocurre solamente en condiciones aeróbicas ya que el oxígeno es el aceptor final de electrones. A partir de su decaimiento se obtiene DQO lentamente biodegradable (X_S) y productos particulados no biodegradables (X_P). Los microorganismos nitrificantes también captan amonio para síntesis celular. Se asume que la nitrificación ocurre en un pasop, por lo tanto el programa no distingue entre las bacterias oxidadoras de amonio y las oxidadoras de nitrito.
- 5.- Productos particulados (X_P). Materia orgánica particulada que resulta del decaimiento de $X_{B,H}$ y $X_{B,A}$. Su velocidad de degradación es tan baja que a efectos prácticos se lo considera inerte.
- 6.- Nitratos totales (S_{NO}). Actúa como aceptor final de electrones durante la respiración de la biomasa heterotrófica cuando el oxígeno no está presente y es convertido en nitrógeno gaseoso. Es producido durante la oxidación del amonio.
- 7.- Amonio (S_{NH}). Se produce por la amonificación del nitrógeno orgánico soluble biodegradable (S_{ND}). Es utilizado para síntesis celular y es convertido en nitrato cuando sirve de fuente de energía para el desarrollo aeróbico de los microorganismos autótrofos.
- 8.- Nitrógeno orgánico soluble biodegradable (S_{ND}). Se forma por lisis del nitrógeno orgánico particulado (X_{ND}) y se transforma en amonio por amonificación.
- 9.- Nitrógeno orgánico particulado biodegradable (X_{ND}). Se forma por el decaimiento de la biomasa autotrófica y heterotrófica. Algo del X_{ND} formado queda formando parte de los productos particulados (X_P) y no está disponible para los diferentes procesos metabólicos. El resto es lentamente convertido en S_{ND} por hidrólisis.

10.- Oxígeno disuelto (S_O). Sirve como primer aceptor de electrones y es transferido a solución por difusión desde el exterior. Se utiliza durante la oxidación del sustrato soluble por la biomasa heterotrófica y durante la oxidación de amonio a nitrato por la biomasa autotrófica.

11.- Alcalinidad (S_{ALK}). Los cambios importantes en la alcalinidad resultan en cambios en el pH del medio. Aunque el efecto del pH no está incluido directamente en el modelo, es conveniente incluir la alcalinidad a fin de poder predecir efectos adversos por cambios importantes en el pH y el efecto de la descarga de efluentes con baja alcalinidad en los cuerpos receptores. La alcalinidad se consume durante la conversión de amonio en aminoácidos durante la síntesis de biomasa y se produce durante el proceso inverso de amonificación. Sin embargo, el cambio más importante en la alcalinidad durante el proceso de tratamiento se debe a la pérdida asociada a la oxidación de amonio a nitrato durante la nitrificación. Uno de los beneficios de la desnitrificación es la restitución de parte de la alcalinidad perdida durante el proceso de nitrificación.

12.- Materia orgánica particulada inerte (X_i). La materia orgánica inerte en suspensión está presente en el influente, es concentrada en el reactor debido a la hidráulica asociada al reciclo de barros y sólo puede ser removida por purga de barros.

A continuación se presenta una breve descripción de las constantes cinéticas y estequiométricas asociadas a las expresiones de la velocidad de los procesos:

1.- μ_{max} (d^{-1}). Velocidad específica máxima de crecimiento de la biomasa. Se deben especificar valores para la biomasa autotrófica y heterotrófica por separado.

2.- K_S DQO ($gDQO\ m^{-3}$). Coeficiente de saturación de Monod para el crecimiento de la biomasa heterotrófica utilizando sustrato soluble.

3.- K_S NH_4 ($gN\ m^{-3}$). Coeficiente de saturación de Monod para el crecimiento aeróbico de la biomasa autotrófica empleando amonio como fuente de energía.

4.- K_S O_2 ($gO_2\ m^{-3}$). Coeficiente de saturación de Monod para el crecimiento aeróbico de la biomasa utilizando oxígeno como aceptor final de electrones. Se deben especificar valores individuales para la biomasa heterotrófica y autotrófica.

5.- K_S NO_3 ($g\ N\ m^{-3}$). Coeficiente de saturación de Monod para el crecimiento anóxico de la biomasa heterotrófica utilizando nitrato como aceptor final de electrones.

6.- Y_H ($gDQO\ gDQO^{-1}$). Rendimiento heterotrófico. Cantidad de biomasa heterotrófica formada por unidad de sustrato orgánico oxidado.

7.- Y_A ($gDQO\ gN^{-1}$). Rendimiento autotrófico. Cantidad de material celular formado por unidad de amonio oxidado.

8.- b (d^{-1}). Coeficiente de decaimiento para la conversión de biomasa en productos particulados y sustrato lentamente biodegradable. Se deben especificar valores individuales para la biomasa heterotrófica y autotrófica.

- 9.- η_g (adimensional) Coeficiente de crecimiento anóxico. Factor con un valor comprendido entre 0 y 1. El modelo supone que solamente una fracción η_g de la biomasa heterotrófica puede utilizar nitrato como aceptor final de electrones.
- 10.- k_h (d^{-1}). Velocidad específica máxima de hidrólisis durante la conversión de sustrato lentamente biodegradable en sustrato rápidamente biodegradable.
- 11.- K_x ($gDQO\ gDQO^{-1}$). Coeficiente de saturación de Monod para la hidrólisis de sustrato particulado expresado como el cociente entre la concentración de sustrato lentamente biodegradable y la concentración de biomasa heterotrófica.
- 12.- η_h (adimensional) Coeficiente de hidrólisis anóxica. Factor para la hidrólisis anóxica de sustrato particulado; no debería ser mayor que el coeficiente de crecimiento anóxico.
- 13.- k_a ($m^3\ d^{-1}\ gDQO^{-1}$). Constante de velocidad para la conversión de nitrógeno orgánico soluble en amonio (amonificación).
- 14.- f_p ($gDQO\ gDQO^{-1}$). Fracción de productos particulados. Representa la fracción de producto particulado no biodegradable que aparece por el decaimiento de la biomasa.
- 15.- i_{XB} ($gN\ gDQO^{-1}$). Parámetro estequiométrico que representa la masa de nitrógeno contenida en la biomasa por unidad de masa de ésta. Este número está determinado por la fórmula mínima de la biomasa que sea asumida en los cálculos.
- 16.- i_{XP} ($gN\ gDQO^{-1}$). Parámetro estequiométrico que representa la cantidad de nitrógeno en el producto particulado no biodegradable que aparece por el decaimiento de la biomasa.

3.4.5. Simplificaciones e hipótesis asumidas en el desarrollo del modelo

Antes de utilizar el programa se debe tener en cuenta que durante el desarrollo del modelo se realizaron las siguientes hipótesis (Henze y col., 1986):

- 1.- El sistema opera a temperatura constante y los valores asignados a los parámetros deben ser los correspondientes a la temperatura asumida.
- 2.- El pH es constante y cercano a la neutralidad.
- 3.- La naturaleza o tipo de materia orgánica es constante aunque su concentración pueda variar con el tiempo.
- 4.- El influente presenta todos los nutrientes en cantidad suficiente para permitir el crecimiento balanceado de la biomasa.
- 5.- Los factores de corrección para desnitrificación, el coeficiente de crecimiento anóxico y el coeficiente de hidrólisis anóxica son fijos y constantes para un determinado tipo de agua residual.
- 6.- Los coeficientes para la nitrificación no cambian mientras son removidos los otros componentes del agua residual.
- 7.- La composición de la biomasa es homogénea y constante.
- 8.- La inclusión de la materia orgánica particulada en la biomasa es instantánea.

- 9.- La hidrólisis de la materia orgánica y la del nitrógeno orgánico están acopladas y ocurren simultáneamente con velocidades iguales.
- 10.- El tipo de aceptor de electrones presente no afecta la pérdida de biomasa por decaimiento.

3.4.6. Aplicabilidad del modelo - Restricciones

A fin de obtener resultados aplicables a la práctica se deben tener en cuenta las siguientes restricciones (Dold y Marais, 1986):

- 1.- El tiempo de residencia de sólidos (θ_x) debe estar dentro de un rango que permita la formación de un barro con buenas propiedades de sedimentabilidad (3 a 30 días).
- 2.- La configuración del reactor debe ser tal que la concentración de barro activado que llega al sedimentador sea de 750 a 7500 gDQO/m³ a fin de obtener una sedimentación apropiada; aunque pueden existir concentraciones mayores, en ciertas ocasiones pueden traer problemas de sedimentación.
- 3.- La fracción no aireada del volumen total del sistema no debe superar el 50%. En la práctica se observa que fracciones mayores pueden deteriorar la formación de flóculo o la sedimentabilidad del barro.
- 4.- La intensidad de mezclado es baja; para ello, el valor del K_La no debe exceder los 240 d⁻¹ a fin de prevenir efectos de corte sobre los flóculos. Esta limitación debe ser tomada en cuenta durante la selección del tamaño de los reactores con aireación.

3.4.7. Descripción del programa

Cuando se inicia el programa, aparece la pantalla de iniciación y los títulos. Luego se debe cambiar al menú principal (MAIN MENU) desde donde se pueden seleccionar las diferentes opciones.

3.4.7.1. Entrada de datos

Cuando se inicia el SSSP se deben asignar datos o responder a opciones moviendo el cursor con la tecla [Enter] o bien con las teclas [↑], [↓]. Cuando se escribe mal un carácter, se puede volver hacia atrás con la tecla [Backspace], la tecla [←] o borrar con la tecla DEL. Para facilitar el inicio del programa se suministran valores por defecto en respuesta a todas las preguntas necesarias comenzar con una simulación. En la mayoría de los casos, las respuestas previas son los valores por defecto.

Además de las teclas de movimiento del cursor existen otras seis teclas importantes en el manejo del programa: [Home], [Pg Up], [Pg Dn], [F1], [F9] y [F10]. En la parte inferior de la pantalla aparece indicado si las teclas [Home], [Pg Up] y [Pg Dn] están activadas. La tecla [Home] se utiliza para retornar al menú principal, desde donde se pueden ejecutar otras operaciones. Presionando las teclas [Pg Up]/[Pg Dn] se puede cambiar hacia la próxima/anterior pantalla de

datos de un determinado menú. A la tecla [F1] le fueron asignadas diferentes funciones. Cuando el mensaje "F1: Print" aparece en la parte inferior de la pantalla, es posible imprimir la pantalla presionando la tecla [F1]. Del mismo modo, cuando son asignadas otras funciones a la tecla [F1] aparecerán los correspondientes mensajes. Las teclas [F9] y [F10] están asignadas al control de las operaciones de impresión.

3.4.7.1. Opciones del Menú Principal (MAIN MENU)

En el menú principal aparecen diferentes opciones que serán explicadas en el mismo orden en que aparecen en pantalla:

(1) Nombre de la simulación que se va a realizar. Una vez ingresado, el título aparecerá en la parte superior de todas las pantallas y en todo el material impreso.

(2) Parámetros cinéticos y estequiométricos de los microorganismos autotróficos y heterotróficos. Cuando se entra a esta opción desde el menú principal, aparecen los parámetros correspondientes a los heterótrofos. A fin de moverse por la tabla hasta el parámetro deseado se deben utilizar las teclas [Enter], [↑] o [↓]. El parámetro es ingresado simplemente escribiéndolo, no es necesario presionar [Enter]. Presionando [Pg Up] aparece la pantalla correspondiente a los parámetros de la biomasa autótrófica, presionando [Pg Dn] se retorna a la pantalla anterior y con la tecla [Home] se vuelve al menú principal. Mediante la tecla [F1] se pueden imprimir los parámetros para ambos tipos de microorganismos. Los valores por defecto representan la situación típica encontrada en plantas de tratamiento de aguas residuales de Estados Unidos. Es importante recalcar que los valores por defecto de los parámetros necesarios para realizar la simulación no tienen por qué ser los correspondientes al sistema real que se trata de simular y debe darse preferencia a los valores determinados experimentalmente para un sistema dado.

(3) Concentraciones de todos los componentes en el influente o corriente de entrada al sistema. Debido a la técnica de resolución utilizada, en el influente debe aparecer siempre una pequeña cantidad de sustrato soluble o particulado. Si no se pone nada, es decir, si se supone que el agua residual a ser tratada no contiene ningún tipo de sustrato, entonces aparecerá un mensaje de error cuando se trate de encontrar la solución. Los valores por defecto están basados en las concentraciones de los componentes halladas en un agua residual doméstica típica. Estos valores fueron adaptados a fin de ser consistentes con los constituyentes del modelo y tener en cuenta el efecto de un sedimentador primario, el cual normalmente está presente en todas las plantas de tratamiento de líquidos cloacales. De todas maneras, debe darse prioridad a la información experimental en cada caso.

(4) Diagrama de flujo del sistema de tratamiento. Esta opción consta de un número variable de pantallas según sea el número de reactores utilizados durante la simulación. En la primera pantalla se debe especificar número de reactores, SRT, caudal y modo de operación con respecto al oxígeno. Presionando [Pg Dn] se deben ingresar las características del Reactor #1: volumen,

fracción del caudal de influente que ingresa, concentración de oxígeno disuelto o $K_L a$ según sea necesario, caudal de reciclo, caudal de recirculación y el número de reactor desde donde se origina la recirculación. La corriente de recirculación solamente puede ser dirigida hacia reactores anteriores no posteriores. Por ejemplo, la corriente de recirculación originada en el Reactor #3 puede ir a cualquier reactor anterior (#1 o #2) pero no al Reactor #6. Además un determinado reactor puede originar más de una corriente de recirculación pero puede llegar a él solo una. Por otro lado, no hay restricción en cuanto a caudal de reciclo o el número de reactor donde llega, sin embargo, en la mayoría de las plantas de tratamiento de aguas residuales el reciclo llega al primer reactor. Esta flexibilidad permite la simulación de diferentes configuraciones, incluyendo el tipo estabilización por contacto (contact stabilization). Presionando [Pg Up] o [Pg Dn] se pueden pasar a las pantallas correspondientes a los otros reactores.

(5) Solución en estado estacionario. Una vez que fueron ingresados los parámetros cinéticos y estequiométricos, las concentraciones de los componentes del agua residual y la configuración del reactor, se puede obtener la solución para el caso de estado estacionario mediante la Opción (5). Una vez que la solución fue hallada, el programa regresa al menú principal. Para ver la solución resultante se debe utilizar la Opción (7).

El programa puede encontrar la solución en estado estacionario para una gran variedad de configuraciones, diferentes valores de composición del influente, SRT y velocidades de reciclo y recirculación. Además tiene diferentes trampas para evitar errores en caso de que, por ejemplo, se haya olvidado de ingresar el volumen de un reactor o una recirculación hacia un tanque de adelante en el diagrama de flujo. De todas maneras, el programa no es a prueba de errores. El método numérico utilizado convergerá cuando la solución esperada y el valor de los parámetros estén dentro del rango de valores encontrado en una planta de tratamiento de aguas residuales. Por ejemplo, la especificación de valores negativos de algunos parámetros, poner en cero la concentración de sustrato soluble y particulado en la corriente de alimentación o la simulación de alguna configuración del sistema muy poco común, harán que el programa aborte y se perderán todos los datos ingresados a menos que se hayan guardado anteriormente. Dada la naturaleza de la técnica numérica empleada, las soluciones halladas no son exactas. Sin embargo, para sistemas típicos las concentraciones de los componentes particulados estarán dentro del 1% de los valores correctos y las concentraciones de los componentes solubles serán correctas con un error de ± 0.1 mg/L (Henze y col., 1986).

(6) Mensajes de errores y advertencias. Si se especifica alguna configuración no válida y se quiere correr el programa, aparecerá un mensaje de error automáticamente. Además, esta pantalla provee información de advertencia cuando la alcalinidad de algún reactor cae por debajo del nivel considerado como necesario para no limitar el desarrollo microbiano.

(7) Una vez que se obtuvo la solución para el caso de estado estacionario, ésta puede ser visualizada seleccionando la Opción (7). Si aparece una W intermitente en la esquina superior

derecha se debe chequear la Opción (6) de errores y advertencias. Si el sistema simulado presenta más de 4 tanques en serie, se debe presionar la tecla [Pg Up] para ver la solución del Reactor #5 y los demás.

(8) Menú de control de impresión de copias de los parámetros cinéticos, el diagrama de flujo del sistema y la solución en estado estacionario.

(9) Permite realizar operaciones tales como crear, editar, borrar y renombrar archivos, cambiar el directorio en uso y examinar los archivos existentes. Se asume que el usuario tiene conocimiento mínimo de las operaciones básicas de DOS.

Para ejecutar las opciones de archivo primero se debe escribir el nombre del archivo o directorio al cual se desee acceder. Si el archivo o directorio está en un disquete, se debe especificar correctamente la ruta de acceso. Por ejemplo, si se desea acceder al archivo SRTNO3 que se encuentra en el drive B en el directorio ACTSLUDG entonces se debe escribir 'b:\actsludg\srtno3'. La ruta de acceso y el nombre del archivo deben tener la forma habitual del sistema DOS. La lista de caracteres no permitidos se puede encontrar en cualquier manual de DOS. Una vez que la ruta y nombre del archivo fueron especificados, se puede acceder a las opciones de archivo mediante la tecla [↓].

La Opción de Archivo #1 (store simulation) crea un archivo que contiene el título de la simulación, los parámetros cinéticos y estequiométricos, la composición del agua residual (influyente), el diagrama de flujo del proceso, las condiciones operativas y los resultados correspondientes a la solución en estado estacionario. Esto permite regresar a una simulación en particular sin tener que cargar a mano todos los datos. Por ejemplo, si se cambiaron algunos parámetros cinéticos a fin de adaptarlos a una condición local determinada, éstos pueden ser guardados creando un archivo mediante la Opción #1. Posteriormente estos parámetros pueden ser recuperados escribiendo el nombre del archivo que los contiene y ejecutando la Opción de Archivo #2 (retrieve simulation). La Opción de Archivo #3 (erase file) borra el archivo especificado. Esta opción verifica la existencia del archivo y la intención de borrarlo. La Opción de Archivo #4 (rename file) permite asignar un nuevo nombre a un archivo preexistente. Cuando se elige esta opción, el programa solicita el nuevo nombre del archivo. Si se decide por no cambiar el nombre, entonces se debe presionar [Enter] para continuar sin efectuar cambios. La Opción de Archivo #5 (display directory of files) muestra el espacio disponible en el disco y los nombres de los archivos en el directorio especificado. La Opción de Archivo #6 (Change/Create directory) permite cambiar el directorio de trabajo. Si el nuevo directorio no existe en la ruta especificada, entonces será creado automáticamente. El programa asume que todos los archivos a ser editados, renombrados, borrados o llamados para su utilización en la generación de gráficos así como las subrutinas de simulación dinámica existen en el directorio actual a menos que se especifique una ruta diferente. Además, todos los archivos creados son guardados en el directorio de trabajo, a menos que se especifique una ruta diferente. Esta opción es muy útil cuando se desean trabajar con archivos

que están en otro directorio y elimina la necesidad de escribir la ruta de acceso en cada paso. La ventaja de esto se verá mejor en la sección donde se trata el cálculo de soluciones dinámicas. La Opción de Archivo #7 (Save/Edit a data file for curve plotting) genera un archivo de datos o edita uno preexistente en coordenadas cartesianas para la rutina de graficación. Para regresar al menú de opciones de archivo se debe presionar [Pg Up] o [Pg Dn] y mediante la tecla [Home] se regresa al menú principal. Cuando se sale de esta opción, el archivo de trabajo se guarda automáticamente.

(10) Permite calcular y guardar automáticamente en archivos de datos las variables del proceso y otros datos pertinentes al estudio del sistema de tratamiento de aguas residuales. Una vez que fueron creados los archivos de datos, éstos pueden ser graficados mediante la rutina de graficación de curvas. Para ver las variables que pueden ser almacenadas se debe presionar [F1].

A fin de crear un archivo de datos primero se debe ingresar un nombre apropiado. Se puede especificar la ruta completa en caso de que no se desee crear el archivo en el directorio de trabajo. Entonces, se elige el número de tanque en el que se desee calcular la variable del proceso. Si se ingresa el cero para el número de tanque, entonces el programa calculará la variable en todo el sistema y no en un tanque determinado. Seguidamente se ingresa el número apropiado de la variable deseada para los ejes x e y. Finalmente se debe contestar 'y' (si) a la última pregunta si se desea almacenar las variables en un archivo cada vez que se calcula una solución en estado estacionario. Por ejemplo, si se desea estudiar el efecto del SRT en la cantidad de amonio removido durante todo el proceso, se debe ingresar "0" para el número de tanque, "6" para la coordenada en x, "1" para la coordenada en y, contestar 'y' a la última pregunta y hacer simulaciones con diferente SRT. Cada vez que se calcule una solución en estado estacionario, se agregará un par de datos al archivo especificado previamente. Mediante la rutina de graficación de curvas se puede examinar el efecto del SRT en la remoción de amonio en base a los datos almacenados. Alternativamente se pueden observar los datos mediante la Opción (9) del menú principal. Se pueden almacenar hasta nueve pares de variables para cada simulación. Mediante las teclas [Pg Up] y [Pg Dn] se puede mover por los diferentes pares de variables. Algunas combinaciones de variables del proceso y número de tanque no son compatibles. Por ejemplo, si se ingresa "0" (toda la planta) para el número de tanque y "20" (concentración de nitrato) para la variable en el eje x se obtendrá un mensaje de error debido a que la concentración de nitrato cambia según el tanque y no tiene sentido asociar esta concentración a toda la planta de tratamiento.

Muchas de las definiciones de las variables son evidentes; sin embargo, algunas requieren una pequeña explicación:

- Variable 1: $\text{NH}_4\text{-N}$ removido. Es la masa de amonio que entra al tanque menos la que sale por unidad de tiempo. Se expresa como porcentaje de la entrada. Un valor negativo indica que genera más amonio del que se consume.

- Variable 2: Velocidad de nitrificación. Velocidad a la cual el amonio es convertido en nitrato por los autótrofos durante el crecimiento aeróbico. No incluye la remoción de amonio por incorporación a nueva biomasa.
- Variable 3: $\text{NO}_3\text{-N}$ removido. Es la masa de nitrato que entra al tanque menos la que sale por unidad de tiempo. Se expresa como porcentaje de la entrada. Un valor negativo indica que genera más nitrato del que se consume.
- Variable 4: velocidad de desnitrificación. Velocidad a la cual el nitrato es convertido en nitrógeno gaseoso durante el crecimiento anóxico de los heterótrofos.
- Variable 5: $\Delta\text{S}/\Delta\text{N}$. La diferencia entre la masa de sustrato soluble que ingresa al reactor menos la que sale por unidad de tiempo dividido por la masa de nitrato que entra menos la que sale por unidad de tiempo.
- Variables 11 y 12: primera y última entradas de recirculación. Caudales correspondientes a la primera y última corriente de recirculación en la cadena de tanques aireados. Si el sistema investigado tiene más de dos corrientes de recirculación, no es posible guardar estos datos y deberá hacerse manualmente.
- Variable 13: $K_{L,a}$. Si se fija una concentración determinada de oxígeno en cada tanque, el programa calcula el valor de $K_{L,a}$ necesario para mantener esa concentración. Ya que no se tiene en cuenta el aporte de oxígeno que entra desde los otros tanques, el valor de $K_{L,a}$ será una leve sobreestimación del valor real necesario para mantener la concentración de oxígeno deseada.
- Variables 14-24: son las concentraciones de los diferentes componentes del agua residual en un tanque en estado estacionario.
- Variables 25 y 26: son las velocidades totales en masa del consumo de aceptor de electrones en un tanque. La variable 26 es idéntica a la 4 pero ambas fueron incluidas para facilitar la lectura e interpretación de datos.
- Variables 27 y 28: son las velocidades totales en masa del consumo de aceptor de electrones por volumen en un tanque.
- Variables 29-36: se refieren las expresiones de velocidad descritas en el Apéndice.
- Variables 37-45: representan la velocidad neta de síntesis de cada especie reactiva. Se obtienen sumando todos los términos de reacción en las ecuaciones de balance de materia y no incluyen los términos de flujo. Los términos de reacción y los parámetros estequiométricos apropiados para cada especie fueron mostrados en el Apéndice.

(11) Graficación de hasta cinco curvas bidimensionales en un mismo gráfico.

(12) Permite realizar gráficos de barras (histogramas) de una de las variables del proceso en función del número del reactor o bien del porcentaje acumulativo del volumen del sistema.

(13) Solución dinámica. Se utiliza para obtener las soluciones de las ecuaciones de balance de masa para concentraciones y caudales que cambien en un ciclo de 24 horas. Para utilizar esta rutina se deben especificar las variaciones en la alimentación durante un ciclo de 24 horas. El

programa calcula automáticamente el caudal promedio y las concentraciones promedio caudal-ponderadas de las especies involucradas las cuales son utilizadas como punto de partida para la rutina de integración numérica. El programa repite la integración dentro del ciclo de 24 horas varias veces hasta que se obtenga un perfil constante. En otras palabras, el sistema determina la respuesta del sistema a una alimentación que cambia con un ciclo de 24 horas y se repite día tras día, por lo tanto, la respuesta del sistema depende solamente de la variación diaria de la carga.

El primer paso para calcular la solución dinámica consiste en especificar la ruta de acceso y el directorio dentro del cual residen o serán creados los archivos de datos de entrada. Seguidamente se debe entrar la letra que designa el archivo de datos que se desea crear o generar. No es necesario especificar un nombre ya que el programa lo hace automáticamente con la extensión FED (Tabla 1). Por ejemplo, si se desea generar o modificar un archivo que especifica el caudal en un ciclo de 24 horas se escribe "L" (letra correspondiente a la opción "Caudal") y aparecerá la pantalla de entrada de datos.

El mecanismo de entrada de datos es similar al descrito anteriormente para la rutina de graficación de curvas. Mediante las teclas [\uparrow] y [\downarrow] se puede recorrer el archivo de datos. El programa permite entrar valores con una separación de 15 minutos o más. En este último caso, el intervalo debe ser múltiplo de 15 minutos. Si, por ejemplo, se ingresan datos cada hora, los datos intermedios cada 15 minutos son generados automáticamente por interpolación lineal. Si se desea mantener constante la concentración de una especie determinada, se debe entrar solo un valor en el archivo ya que el resto de los valores serán calculados por interpolación. Cuando no existe un archivo para una determinada variable, el programa asume que la concentración de éste en la alimentación es cero durante las 24 horas. Una vez que se finaliza con la edición del archivo, presionando [Pg Up] o [Pg Dn] se regresa al menú de solución dinámica. El programa creará un archivo con el nombre apropiado (Tabla 3.1) en el directorio especificado anteriormente. Si existe un archivo preexistente, el programa preguntará si se desea escribir sobre éste. Cuando se desea estudiar diferentes perfiles de alimentación, deben generarse archivos de datos de entrada en subdirectorios diferentes y cambiar de directorio de trabajo cada vez que se desea investigar un nuevo perfil, de lo contrario, los archivos de salida de datos serán reescritos en cada simulación.

En el disco de sistema se provee un conjunto de archivos de datos de entrada correspondiente a un agua residual sedimentada típica de EEUU (Henze y col., 1987) a fin de realizar estudios exploratorios. El archivo correspondiente al caudal tiene un caudal promedio de $1000 \text{ m}^3/\text{día}$ y por lo tanto, el volumen de los tanques del sistema deben estar en concordancia con el caudal de agua residual que se desea tratar. Debe recalcar que los datos suministrados son solamente una guía y que debe darse prioridad a los datos experimentales correspondientes a cada agua residual en particular.

Una vez que la solución dinámica fue calculada, el programa crea automáticamente los archivos de salida de datos para cada reactor (Tabla 3.2). En la pregunta (3) del menú de la

solución dinámica se debe especificar la ruta de creación de éstos archivos; si el subdirectorio especificado no existe, el programa creará uno. Si se especifica el directorio raíz en vez de un subdirectorio, se obtendrá un mensaje de error debido a que DOS permite solamente almacenar 64 archivos en este directorio. Ya que se generan 15 archivos por cada reactor, en sistemas de múltiples tanques se generarán en total más de 64 archivos y provocará un aborto del programa. Sin embargo, esta limitación no se aplica los subdirectorios. Cuando se estudia más de una solución dinámica, es importante especificar diferentes rutas para los archivos de salida de datos para cada simulación. Si esto no se hace, el programa reescribirá una y otra vez los archivos de salida, sin previa advertencia. El tiempo de cálculo depende del número de tanques, del diagrama de flujo del sistema y del tipo de oxigenación elegida. Si se recibe el mensaje de error “unknown I/O error 234” mientras la solución dinámica esta siendo calculada, el programa no ha sido instalado correctamente. Una vez obtenida la solución dinámica, los resultados pueden ser graficados utilizando la rutina de graficación de curvas (opción 11 del menú principal).

Tabla 3.1. Archivos de entrada de datos (composición de la alimentación)

	Componente	Archivo		Componente	Archivo
1*	Materia orgánica soluble	SS.FED	7*	Nitrógeno orgánico soluble	SN.FED
2*	Materia orgánica particulada	XS.FED	8*	Nitrógeno orgánico particulado	XN.FED
3	Biomasa heterotrófica	XHET.FED	9	Oxígeno disuelto	O2.FED
4	Biomasa autotrófica	XAUT.FED	10*	Alcalinidad bicarbonato	ALK.FED
5	Nitrato soluble	NO.FED	11*	Material particulado inerte	XI.FED
6*	Amonio soluble	NH.FED	12*	Caudal	FLOW.FED

* Archivos de datos de un agua residual típica de EEUU (Henze y col., 1987)

Tabla 3.2. Archivos de salida de datos generados por el programa para el reactor n

	Componente	Archivo		Componente	Archivo
1	Materia orgánica soluble	nSS.DYN	9	Nitrógeno orgánico particulado	nXN.DYN
2	Materia orgánica particulada	nXS.DYN	10	Oxígeno disuelto	nO2.DYN
3	Biomasa heterotrófica	nXHET.DYN	11	Alcalinidad bicarbonato	nALK.DYN
4	Biomasa autotrófica	nXAUT.DYN	12	Material particulado inerte	nXI.DYN
5	Productos particulados	nXP. DYN	13	Sólidos suspendidos volátiles	nMLVSS.DYN
6	Nitrato soluble	nNO.DYN	14	Oxígeno consumido	nTO2. DYN
7	Amonio soluble	nNH.DYN	15	Nitrato consumido	nTNO. DYN
8	Nitrógeno orgánico soluble	nSN.DYN			

Nota: n es un número entero que corresponde al tanque correspondiente

4. ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA BIODEGRADACIÓN AERÓBICA DE COMPUESTOS DE CARBONO Y NITRÓGENO - RESULTADOS

Una de las aplicaciones más importantes de los modelos matemáticos es la optimización del proceso o sistema representado. Generalmente estos modelos contienen varios coeficientes cuyos valores deben conocerse para que el modelo pueda emplearse como herramienta exploratoria o predictiva del comportamiento del sistema representado. En la primera parte del presente capítulo se describen los experimentos realizados con el objeto de determinar parámetros cinéticos y estequiométricos que representan la biodegradación aeróbica de compuestos de carbono y nitrógeno empleando un respirómetro abierto. Parte de los resultados obtenidos serán utilizados en la optimización del proceso de remoción de carbono y nitrógeno mediante barros activados. En la segunda parte se estudia el efecto de diferentes variables ambientales en la velocidad de respiración de microorganismos autótrofos empleando un respirómetro cerrado.

4.1 Determinación de parámetros cinéticos y estequiométricos que caracterizan la biodegradación aeróbica de compuestos de C y N mediante respirometría abierta

4.1.1. Principio de operación del respirómetro abierto

La respirometría es la medición e interpretación de la velocidad de consumo de oxígeno por parte de los microorganismos (biomasa) en estudio bajo condiciones definidas y controladas. Las medidas respirométricas están basadas en la determinación de los cambios que se producen en la velocidad de respiración de los microorganismos presentes cuando son expuestos a un pulso de sustrato. La velocidad total de respiración de los microorganismos (R_T) puede ser dividida en una velocidad de respiración endógena (R_{en}) y una exógena (R_{ex}). Cuando no hay ningún tipo de sustrato oxidable, los microorganismos oxidan su propia biomasa con el objeto de generar energía para las funciones de mantenimiento celular (Pirt, 1975); en este caso: $R_T = R_{en}$. Al agregar un sustrato determinado, los microorganismos lo oxidan observándose un aumento en la velocidad de consumo de oxígeno; en este caso $R_T = R_{en} + R_{ex}$ (Vanrollehem y col., 1994).

El respirómetro abierto consiste en un biorreactor que se llena con un volumen conocido de la suspensión de microorganismos que se desea estudiar. La muestra debe acondicionarse de tal manera que no haya sustrato oxidable (carbono y/o nitrógeno) antes de iniciar las mediciones mediante el lavado del cultivo (por ejemplo con un buffer fosfato) y/o aireando la muestra de tal forma que los propios microorganismos consuman todo el sustrato presente. La concentración de OD en el respirómetro depende de dos procesos: el aporte neto de oxígeno por la aireación y el

consumo de los microorganismos. Una vez que el sustrato se agota, si la aireación continúa se observará que la concentración de OD se mantiene constante debido a que la velocidad de respiración (endógena) es igual a la velocidad de ingreso de oxígeno desde la fase gaseosa a la fase líquida. Cuando se agrega un pulso de sustrato la velocidad de respiración aumenta y consecuentemente la concentración de OD disminuye. El balance de materia para el OD en la fase líquida resulta:

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C_s - C) - R_{en} - R_{ex} \quad (4.1)$$

donde C es concentración de OD, $K_L a$ es el coeficiente global de transferencia de oxígeno correspondiente al sistema de aireación y C_s la concentración de OD de saturación. Reordenando la ec.(4.1) se obtiene la siguiente expresión:

$$R_{ex} = K_L a (C_s - C) - R_{en} - \frac{dC}{dt} \quad (4.2)$$

la cual permite calcular R_{ex} para todo instante del experimento si se conoce $K_L a$, C_s y R_{en} . Estos valores deben ser determinados experimentalmente en una etapa previa que puede ser considerada como la calibración del respirómetro.

4.1.2. Calibración del respirómetro

La calibración del respirómetro es clave para el correcto cálculo de los parámetros cinéticos y estequiométricos mediante la respirometría abierta. Existen varios factores que afectan el valor del $K_L a$ entre los que se pueden citar la composición del medio de cultivo (presencia de surfactantes, electrolitos, pH), la temperatura, la geometría del reactor, el sistema de aireación, el volumen de llenado del reactor, el caudal de aire y la agitación (Ros, 1993; Winkler, 1996). Debido a que el $K_L a$ es afectado por gran cantidad de variables experimentales es conveniente determinar su valor cada vez que se analiza una nueva muestra.

Aunque existen diferentes métodos para estimar la eficiencia de los equipos para transferir oxígeno a un reactor (Cooper y col., 1944; Tsao y Kempe, 1960; Taguchi y Humphrey, 1966; Hisieh y col., 1969; Corrieu y col., 1975), el método en estado no estacionario (método dinámico) utilizando un electrodo para la medición continua de la concentración de oxígeno disuelto ha sido adoptado como el procedimiento estándar (Ros, 1993). La principal ventaja de este método es que la determinación es rápida, precisa y se hace en condiciones de operación. La calibración del respirómetro se realiza en dos etapas. Primero se llena el reactor con un volumen conocido de muestra de barros activados (500 ml en el presente estudio) y se ajusta la agitación, el caudal de aireación, temperatura, etc., a los valores deseados. Pasado un cierto tiempo, los microorganismos agotarán el sustrato que pueda quedar del cultivo original y se llegará a la etapa

de respiración endógena (R_{en}). En este momento se interrumpe la aireación y se registra el descenso de la concentración de OD en función del tiempo. Planteando el balance de materia para el oxígeno se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C_s - C) - R_{en} \quad (4.3)$$

donde C_s es la concentración de oxígeno disuelto (OD) de saturación en las condiciones experimentales cuando $R_{en} = 0$. Es importante aclarar que el valor de C_s no necesariamente es igual al de saturación en agua (el cual se puede hallar en tablas); se sabe que este último es alterado por la presencia de sales (fosfatos, sulfatos), sustancias orgánicas, presencia de microorganismos, etc. (Ramalho, 1993; Ros, 1993).

Cuando se interrumpe la aireación la concentración de OD disminuye siguiendo la ec.(4.3) (Fig. 4.1, Etapa I). Es importante aclarar que siempre ingresa oxígeno desde la superficie y en ciertas condiciones de operación (especialmente con altas velocidades de agitación y tiempos de ensayo largos) puede ser significativo; en este caso se observa una disminución no lineal de la concentración de OD en función del tiempo. Si R_{en} se mantiene constante durante todo el experimento, la expresión anterior (ec.4.3) se puede integrar obteniendo la siguiente ecuación:

$$C = C_s - \frac{R_{en}}{K_L a_1} - \left(C_s - C_i - \frac{R_{en}}{K_L a_1} \right) \exp^{-K_L a_1 t} \quad (4.4)$$

donde C_i es la concentración de OD para $t = 0$ y $K_L a_1$ el valor de $K_L a$ en la Etapa I correspondiente al ingreso de oxígeno por agitación. A un cierto tiempo t_0 se enciende la aireación y se registra el aumento de la concentración de OD en función del tiempo (Fig. 4.1, Etapa II). La integración de la ec.(4.3) resulta en una expresión similar a la anterior:

$$C = C_s - \frac{R_{en}}{K_L a_2} - \left(C_s - C_0 - \frac{R_{en}}{K_L a_2} \right) \exp^{-K_L a_2 (t - t_0)} \quad (4.5)$$

donde $C_0 = C_s - \frac{R_{en}}{K_L a_1} - \left(C_s - C_i - \frac{R_{en}}{K_L a_1} \right) \exp^{-K_L a_1 t_0}$ es la concentración de OD cuando $t = t_0$ y $K_L a_2$ el valor de $K_L a$ correspondiente a las condiciones de operación con el aireador encendido (Etapa II). Las ecs. (4.4) (para $t < t_0$) y (4.5) (para $t \geq t_0$) fueron ajustadas a los datos experimentales mediante regresión no lineal utilizando el programa Sigma Plot 2.0. Es importante destacar que

con este programa se pueden ajustar simultáneamente ambas ecuaciones permitiendo la determinación de C_i , C_s , R_{en} , K_{La1} , K_{La2} y t_0 sin intervención del operador.

Una vez realizada la calibración del respirómetro, éste puede ser empleado para medir la velocidad de respiración exógena (R_{ex}) como respuesta al agregado de un sustrato oxidable (S). En este caso el cultivo es aireado en forma continua y cuando se agrega un pulso de sustrato de concentración S_0 , se observa un descenso en la concentración de OD (Fig. 4.2a) debido a un aumento de la velocidad de respiración de los microorganismos; mediante la ecuación (4.2) se puede calcular la velocidad de respiración exógena (Fig. 4.2b). Como puede observarse en la Figura 4.2b el agregado de sustrato provoca un aumento de R_{ex} que determina un rápido descenso de la concentración de OD. Asimismo, a medida que el sustrato es oxidado y se agota, el valor de R_{ex} disminuye y el OD retorna paulatinamente al valor inicial.

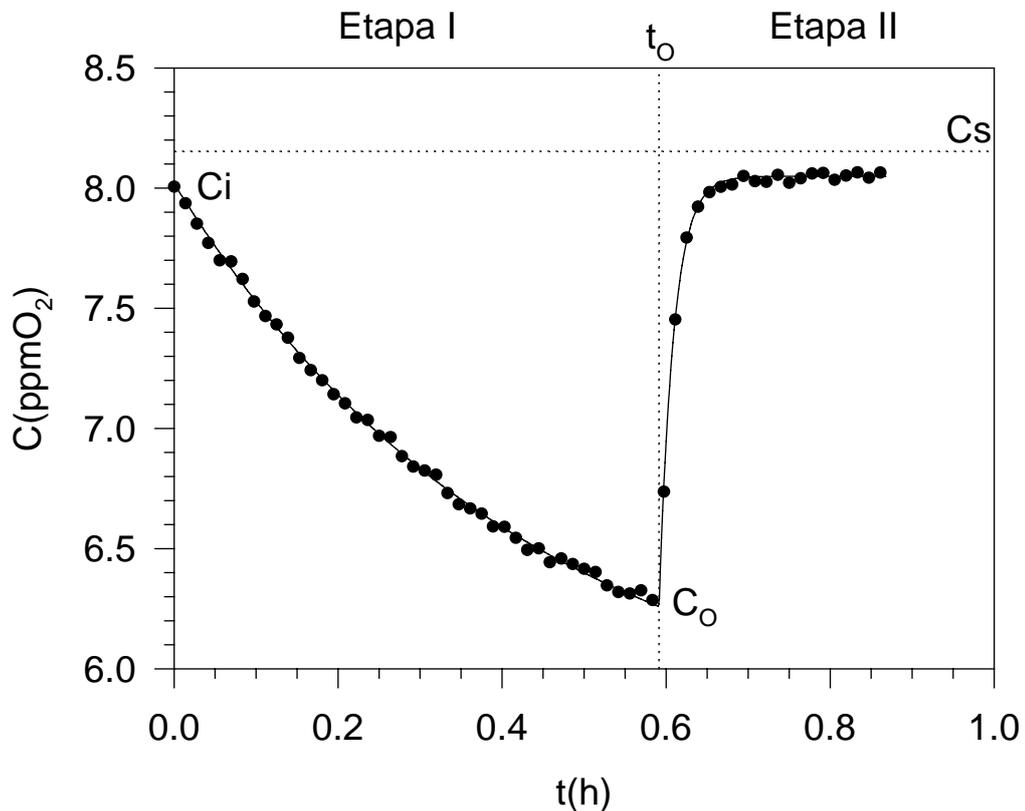


Figura 4.1. Calibración del respirómetro mediante el método dinámico.

(λ) Datos experimentales, (—) Ecs. (4.4) y (4.5). En este caso: $C_i = 8.02$ mgO₂ L⁻¹; $C_s = 8.15$ mgO₂ L⁻¹; $R_{en} = 5.83$ mgO₂ L⁻¹ ppmO₂ h⁻¹; $t_0 = 0.59$ h; $K_{La1} = 2.4$ h⁻¹; $K_{La2} = 55.9$ h⁻¹

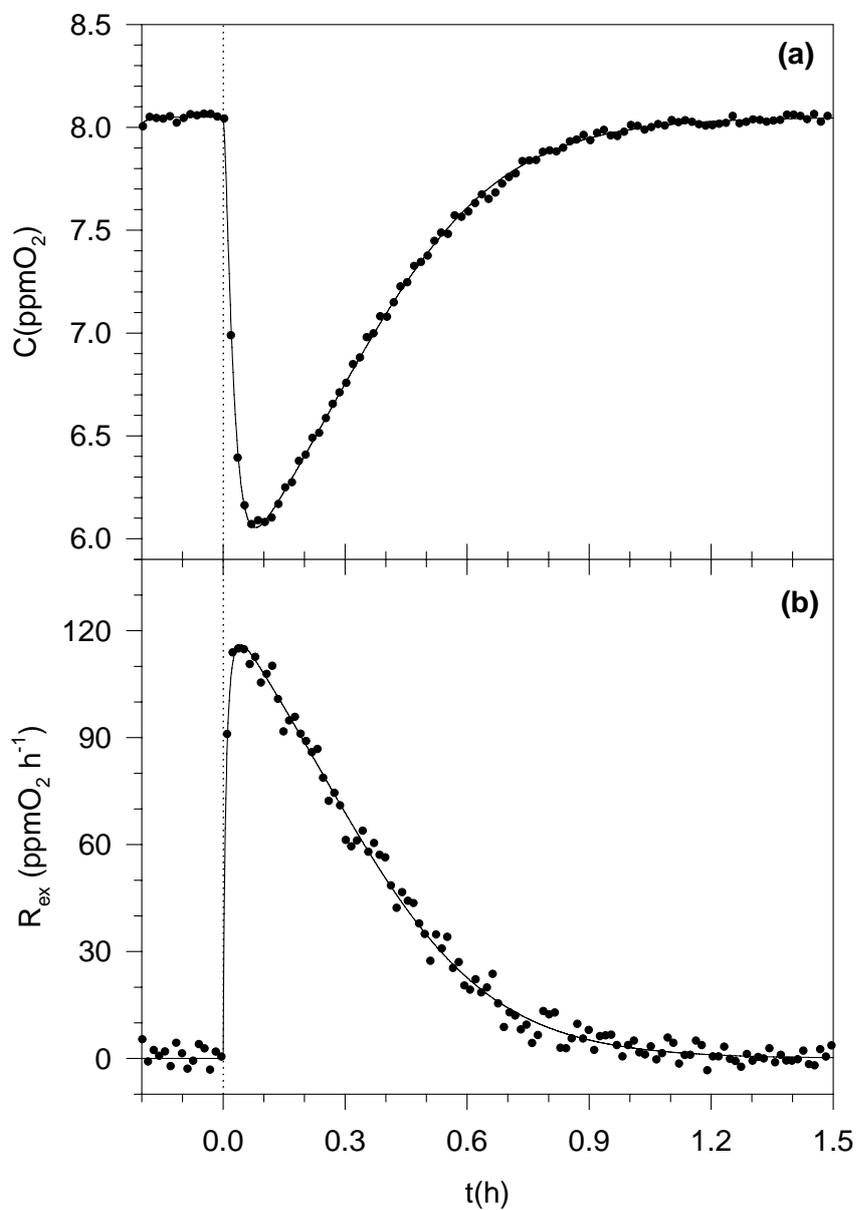


Figura 4.2. Ejemplo de un respirograma.

(a) Concentración de oxígeno disuelto (C); (b) Velocidad de respiración exógena (R_{ex}) en función del tiempo. $t = 0$ corresponde al agregado de un pulso de sustrato.

4.1.3. Interpretación del respirograma

El oxígeno consumido (OC) durante la oxidación del sustrato se calcula mediante la siguiente expresión (Vanrolleghem y col., 1994; Orhon y Artan, 1994):

$$OC = \int R_{ex} dt \quad (4.6)$$

Es importante destacar que según varios autores (Vanrolleghem y col., 1994; Gernaey y col., 2001; Marsili-Libelli y Tabani, 2002) el valor de OC corresponde a la Demanda Bioquímica de Oxígeno del sustrato evaluada a corto plazo (BOD_{st}). Se define el coeficiente de oxidación del sustrato ($Y_{O/S}$) como la cantidad de oxígeno que consumen los microorganismos (OC) por unidad de sustrato agregado (S_0):

$$Y_{O/S} = \frac{OC}{S_0} \quad (4.7)$$

Las curvas respirométricas fueron interpretadas matemáticamente según el modelo ASM No. 1 (Henze y col., 1986). En este modelo se utiliza la ecuación de Monod para la dependencia de la velocidad de respiración exógena (R_{ex}) con la concentración de sustrato (S):

$$R_{ex} = q_{O2m} \left(\frac{S}{K_S + S} \right) X \quad (4.8)$$

donde q_{O2m} es la velocidad específica máxima de consumo de oxígeno, K_S la constante de semisaturación del sustrato y X la concentración de biomasa. Asimismo, la velocidad de consumo de sustrato (R_S) tiene la siguiente expresión:

$$R_S = q_{Sm} \left(\frac{S}{K_S + S} \right) X \quad (4.9)$$

donde q_{Sm} es la velocidad específica máxima de consumo de sustrato. Se incluyó además un término que tenía en cuenta el período de arranque (*start-up*) del sistema biológico. El *start-up* biológico es un fenómeno bien conocido relacionado con el transporte y los procesos de conversión intracelular del sustrato (Vanrolleghem y col., 1998; Gernaey y col., 2001; Marsili-Libelli y Tabani, 2002). Este fenómeno se modela suponiendo que el pulso de sustrato es agregado a un compartimento externo obteniéndose una concentración S_e ; el ingreso del sustrato al sistema se asume de primer orden con una constante k (Gernaey y col., 2001). Teniendo en cuenta el modelo

biocinético propuesto, las ecuaciones que representan la variación de las concentraciones de oxígeno disuelto (C) y sustrato (S) en función del tiempo en el respirómetro son las siguientes:

$$\frac{dS_e}{dt} = -k S_e \quad (4.10)$$

$$\frac{dS}{dt} = k S_e - q_{Sm} \left(\frac{S}{K_S + S} \right) X \quad (4.11)$$

$$\frac{dC}{dt} = K_L a_2 (C_s - C) - R_{en} - q_{O2m} \left(\frac{S}{K_S + S} \right) X \quad (4.12)$$

La ec.(4.10) tiene en cuenta el fenómeno de *start-up* biológico. El primer término de la ec.(4.11) corresponde al ingreso de sustrato al sistema mientras que el segundo es el consumo de sustrato por los microorganismos. La ec.(4.12) corresponde a la variación de la concentración de oxígeno disuelto (C) y tiene tres términos: el primero está relacionado con la aireación, el segundo corresponde a la respiración endógena (R_{en}) y el último a la respiración exógena. Cabe aclarar que el sistema de ecuaciones propuesto no considera el crecimiento de los microorganismos ya que su concentración (X) se asume constante; esta es una aproximación válida ya que se agregan bajas concentraciones de sustrato y la biomasa que se genera es despreciable frente a la cantidad inicial que se coloca en el respirómetro.

La estimación de los coeficientes k , $(q_{Sm} X)$, $(q_{O2m} X)$ y K_S se realizó mediante el ajuste del sistema de ecuaciones propuesto (4.10, 4.11, 4.12) a los datos experimentales utilizando el programa GEPASI 3.21. Como la concentración de biomasa (X) en el respirómetro se determina independientemente, se pueden calcular los valores de q_{Sm} y q_{O2m} . Cabe aclarar que en este caso, el coeficiente de oxidación del sustrato ($Y_{O/S}$) puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$Y_{O/S} = \frac{q_{O2m}}{q_{Sm}} \quad (4.13)$$

La diferencia entre el cálculo de $Y_{O/S}$ mediante la ec.(4.7) y la ec.(4.13) es que la primera es aplicable en todos los casos, es decir, aunque el modelo propuesto no se ajuste al respirograma obtenido.

Para el caso de los microorganismos heterótrofos $Y_{O/S}$ representa la cantidad de oxígeno utilizada cuando consumen un gramo de DQO de sustrato. En este caso se debe verificar que (Irvine y Bryers, 1985):

$$Y_{X/S} = 1 - Y_{O/S} \quad (4.14)$$

donde $Y_{X/S}$ es el rendimiento en biomasa expresado en unidades DQO. La velocidad específica máxima de crecimiento (μ_{\max}) se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$\mu_{\max} = Y_{X/S} q_{Sm} \quad (4.15)$$

Para el caso de los microorganismos autótrofos el sustrato es un compuesto nitrogenado (amonio en el presente trabajo) y el valor de $Y_{O/S}$ representa los gramos de oxígeno utilizado cuando se oxida un gramo de nitrógeno. En este caso, la relación entre $Y_{O/S}$ e $Y_{X/S}$ depende del estado de oxidación final del nitrógeno (Henze y col., 2002). Si la oxidación es parcial (es decir hasta NO_2^-) la relación es:

$$Y_{X/S} = 3.43 - Y_{O/S} \quad (\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-) \quad (4.16)$$

Cuando la oxidación es completa (es decir hasta NO_3^-) la relación resulta:

$$Y_{X/S} = 4.57 - Y_{O/S} \quad (\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-) \quad (4.17)$$

Generalmente se asume que cuando $Y_{O/S}$ es mayor que $3.43 \text{ mgO}_2/\text{mgN}$, debe haber formación de nitratos y se utiliza la eq. (4.17) para calcular $Y_{X/S}$; por el contrario cuando $Y_{O/S} < 3.43 \text{ mgO}_2/\text{mgN}$, $Y_{X/S}$ se calcula mediante la eq.(4.16). De todas maneras siempre es conveniente verificar experimentalmente la presencia de nitritos y la formación nitratos. Una vez estimado el valor de $Y_{X/S}$, μ_{\max} se calcula mediante la ec.(4.15). Finalmente, es importante resaltar que las ecuaciones (4.14) a (4.17) son válidas solamente si la biomasa y el sustrato carbonáceo se expresan en unidades DQO y el sustrato nitrogenado se expresa como masa de nitrógeno.

Es importante destacar que los valores de q_{O2m} , q_{Sm} y μ_{\max} estimados por este método son en realidad una cota inferior ya que se supone que toda la biomasa es la responsable de la degradación de los sustratos ensayados. Algunos autores afirman que existen subpoblaciones especializadas en la degradación de los diferentes sustratos presentes en un agua residual (Ellis y col., 1996; Kong y col., 1996; Magbanua y col., 1998). Si f_s es la fracción de la población especializada en la degradación de un sustrato S, los valores verdaderos correspondientes a q_{O2m} , q_{Sm} y μ_{\max} (q_{O2m-v} , q_{Sm-v} y $\mu_{\max-v}$) pueden calcularse de la siguiente manera:

$$q_{O_2m-V} = q_{O_2m} / f_s \quad (4.18)$$

$$q_{Sm-V} = q_{Sm} / f_s \quad (4.19)$$

$$\mu_{max-V} = \mu_{max} / f_s \quad (4.20)$$

Como f_s es un número comprendido entre 0 y 1, los valores verdaderos serán mayores a los estimados, los cuales por lo tanto son una cota inferior.

4.1.4. Ejemplo de los cálculos realizados en la interpretación del respirograma

A continuación se presenta un ejemplo de los cálculos realizados en la interpretación del respirograma. El ejemplo (Fig. 4.3) corresponde al estudio de la utilización de glucosa por una muestra de barros activados provenientes de la planta alimentada con el efluente modelo de la industria láctea. En este caso la concentración de biomasa era $X = 6900 \text{ mgDQO L}^{-1}$ y el $\text{pH} = 7.0$. La curva para $t < 0$ corresponde al procedimiento de calibración del respirómetro y se obtuvieron los siguientes valores $R_{en} = 50.5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $K_{La_2} = 31.7 \text{ h}^{-1}$ y $C_s = 7.45 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$.

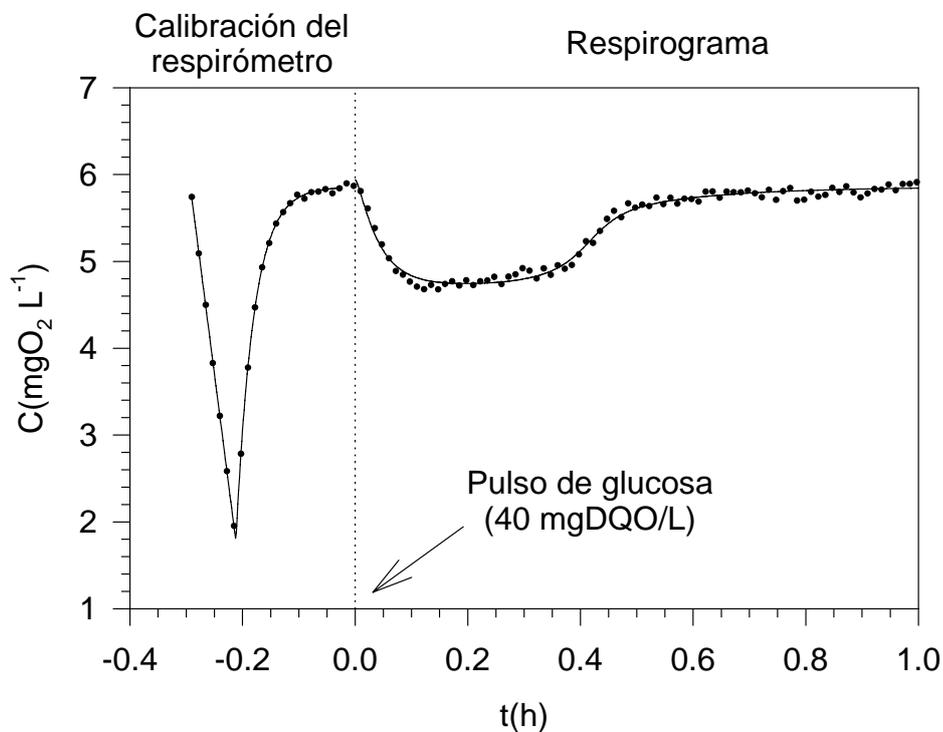


Figura 4.3. Respirograma correspondiente al agregado de 40 mgDQO L^{-1} glucosa

Una vez realizada la calibración se agregó un pulso de 40 mgDQO/l de glucosa ($t = 0$) y se registró la concentración de OD en función del tiempo. A partir de los datos obtenidos se calculó la velocidad de respiración exógena (R_{ex}) y el oxígeno consumido (OC) mediante las Ecs.(4.2) y (4.6) respectivamente (Fig. 4.4); en este caso el valor de OC fue $14.5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$. Tomando en cuenta que se agregaron 40 mgDQO L^{-1} de glucosa (S_0) mediante la ec.(4.7) se calculó el valor de $Y_{O/S} = 0.36 \text{ mgO}_2 \text{ mgDQO}^{-1}$.

A partir del ajuste de las ecs. (4.10) a (4.12) a los datos experimentales (R_{ex} en función del tiempo) mediante el programa GEPASI se obtuvieron los siguientes valores para las constantes del modelo aplicado: $k = 6.318 \pm 0.226 \text{ h}^{-1}$, $(q_{sm} X) = 141.4 \pm 3.3 \text{ mgDQO L}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $(q_{O2m} X) = 51.3 \pm 1.2 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y $K_s = 4.6 \pm 0.4 \text{ mgDQO L}^{-1}$. El valor de $Y_{O/S}$ calculado mediante la ec.(4.13) resultó $0.36 \pm 0.01 \text{ mgO}_2 \text{ mgDQO}^{-1}$, similar al estimado previamente empleando la ec.(4.7). Aplicando la ec.(4.14) se calculó el valor de $Y_{X/S} = 0.64 \pm 0.01 \text{ mgDQO mgDQO}^{-1}$ y teniendo en cuenta que $X = 6900 \text{ mgDQO L}^{-1}$ la velocidad específica máxima de crecimiento (μ_{max}) resultó 0.013 h^{-1} (ec. 4.15).

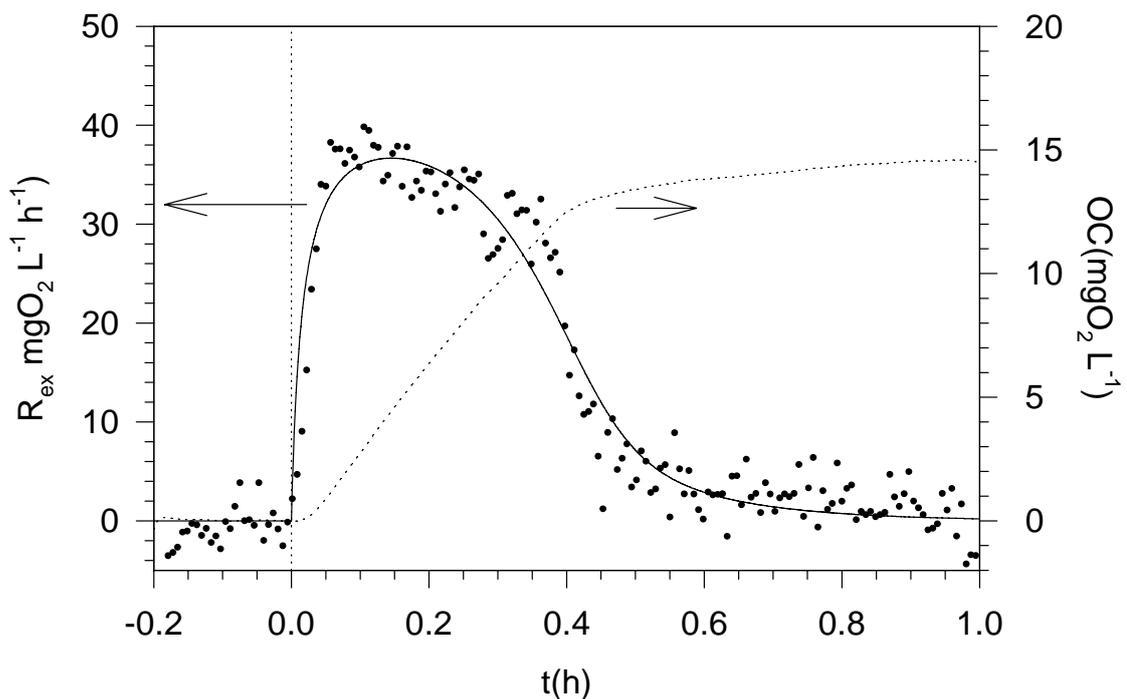


Figura 4.4. Velocidad de respiración exógena (R_{ex}) y oxígeno consumido (OC) en función del tiempo luego del agregado de glucosa (40mgDQO/l).

4.1.5. Estudio de la dinámica del electrodo de oxígeno disuelto YSI modelo 5739

La dinámica del electrodo empleado en la técnica respirométrica es uno de los puntos clave en la determinación de la velocidad de respiración y en los cambios que ocurren en ella por el agregado de un sustrato oxidable. Si la dinámica del electrodo es rápida en relación a la velocidad de cambio en la concentración de oxígeno disuelto (OD), la lectura del electrodo (E) será prácticamente igual al valor verdadero de la concentración de OD (C). Sin embargo, si la respuesta del electrodo es más lenta que los cambios en la concentración verdadera de OD, los resultados obtenidos pueden verse afectados fuertemente por la dinámica del electrodo.

Generalmente la dinámica de los electrodos de OD se describe como un proceso de primer orden (Vanrolleghem y col., 1998):

$$\frac{dE}{dt} = k_{el}(C - E) \quad (4.21)$$

donde k_{el} es la constante de respuesta del electrodo (s^{-1}), E es la lectura del electrodo y C el valor verdadero de la concentración de OD. La constante del electrodo puede determinarse sometiendo al electrodo a un cambio de la concentración de OD en forma de escalón. El experimento más sencillo consiste en colocar el electrodo en una atmósfera de aire saturada en vapor de agua y sumergirlo en agua con una concentración baja de OD. Si no hay ingreso de oxígeno al sistema C se mantiene constante y la integración de la ecuación (4.21) resulta:

$$E = C + (E_0 - C)e^{-k_{el}(t-t_0)} \quad (4.22)$$

donde E_0 es el valor de la señal para $t \leq t_0$.

La dinámica del electrodo se estudió mediante un procedimiento similar al empleado por Vanrolleghem y col. (1998). Primero se calibró el electrodo de OD según las especificaciones del fabricante; el electrodo se puso en contacto con una atmósfera saturada en vapor de agua a la temperatura de trabajo y se ajustó el botón de calibración para llevar la lectura al 100% de saturación. Posteriormente se eliminó el oxígeno disuelto mediante el agregado de 8 mg/l de sulfito de sodio y 0.1 - 0.5 mg/l de $CoCl_2$ por cada mg/l de OD. Es recomendable un ligero exceso de sulfito para mantener en cero la concentración de OD. Se sumergió el electrodo y se midió la lectura del electrodo en función del tiempo manteniendo la agitación constante mediante un buzo magnético. Se encendió la aireación un corto tiempo para aumentar aproximadamente en 1 mg/l el OD y se repitió el procedimiento. Todas las determinaciones fueron realizadas a 23.5 ± 0.5 oC.

En la Figura 4.5 se presentan algunos resultados de las experiencias realizadas para la determinación del valor de k_{el} para diferentes valores finales de OD. Como puede observarse, el

tiempo que demoró el electrodo para llegar a una lectura constante fue mayor a medida que disminuía la concentración de OD. Asimismo, el error relativo en la determinación de la concentración de OD (calculado como $100(E-C)/C$) resultó en todos los casos menor al 5% (es decir que se alcanza más del 95% de la lectura final) para tiempos mayores a 30 segundos (Fig. 4.6).

A partir del ajuste de la ecuación (4.22) a los datos experimentales se determinaron los valores de la constante de respuesta del electrodo para diferentes valores de OD. Los resultados obtenidos demostraron que k_{el} era independiente de la concentración de OD en la muestra (Fig. 4.7); el valor promedio de k_{el} para 34 determinaciones fue $0.210 \pm 0.004 \text{ seg}^{-1}$ el cual corresponde a un tiempo medio de respuesta $\tau = \ln(2)/k_{el} = 3.30 \pm 0.06 \text{ seg}$. La respuesta del electrodo observada en el presente estudio resultó similar a la informada por diferentes fabricantes para otras sondas. Por ejemplo, la sonda Lazarlab DO-166 llega al 90% de la lectura final en 12 segundos a 25 °C; los electrodos Vernier DO-BTA llegan al 95% en 30 segundos, mientras que el Orion 97-08 tarda menos de 30 segundos en alcanzar el 96%.

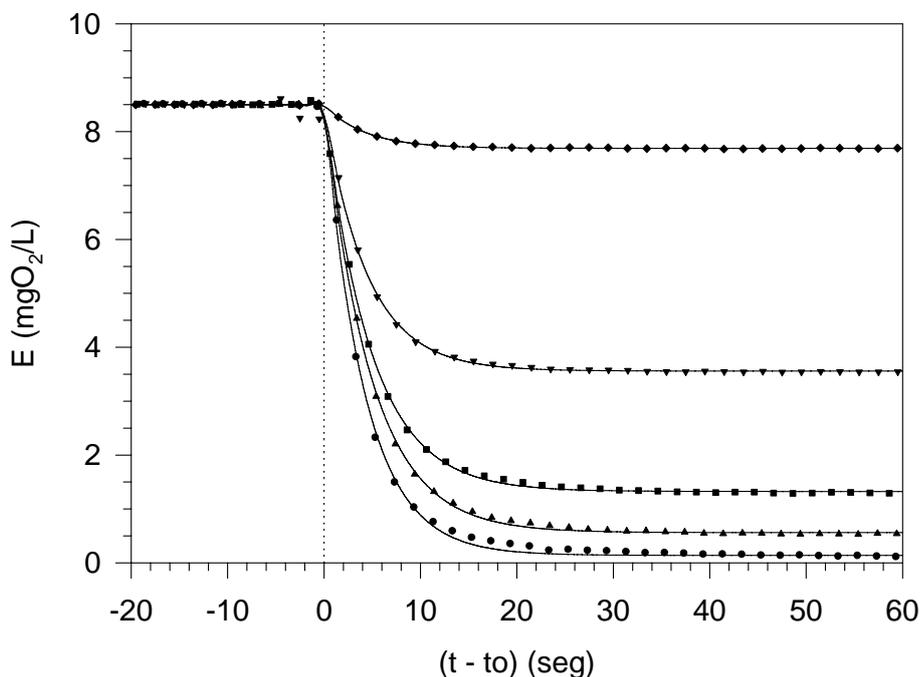


Figura 4.5. Respuesta del electrodo para diferentes concentraciones de oxígeno disuelto en la fase líquida: (λ) 0.13, (σ) 0.56, (ν) 1.32, (τ) 3.56, (ν) 7.69 mgO_2/l

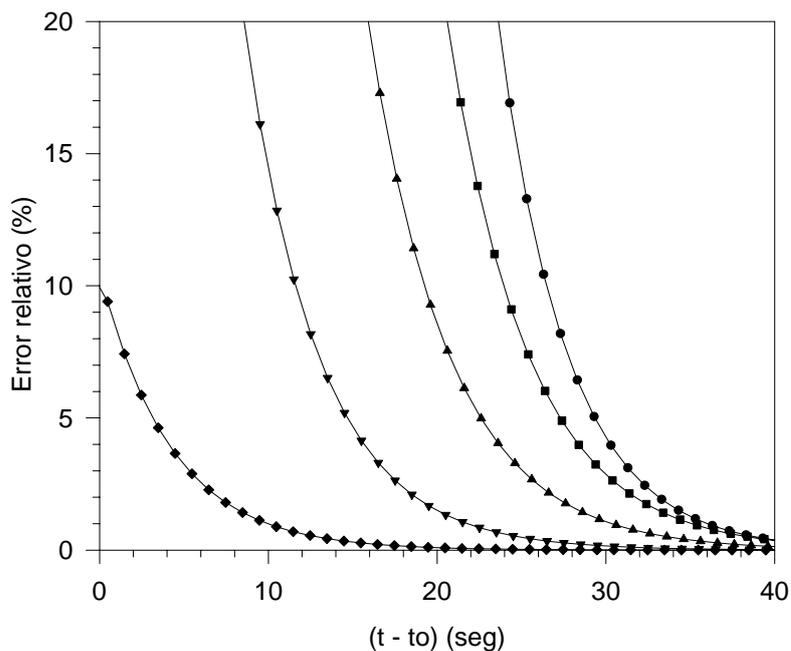


Figura 4.6. Error relativo de la medida (%) en función del tiempo para diferentes concentraciones de oxígeno disuelto: (λ) 0.13, (ν) 0.56, (σ) 1.32, (τ) 3.56, (υ) 7.69 mgO₂/l

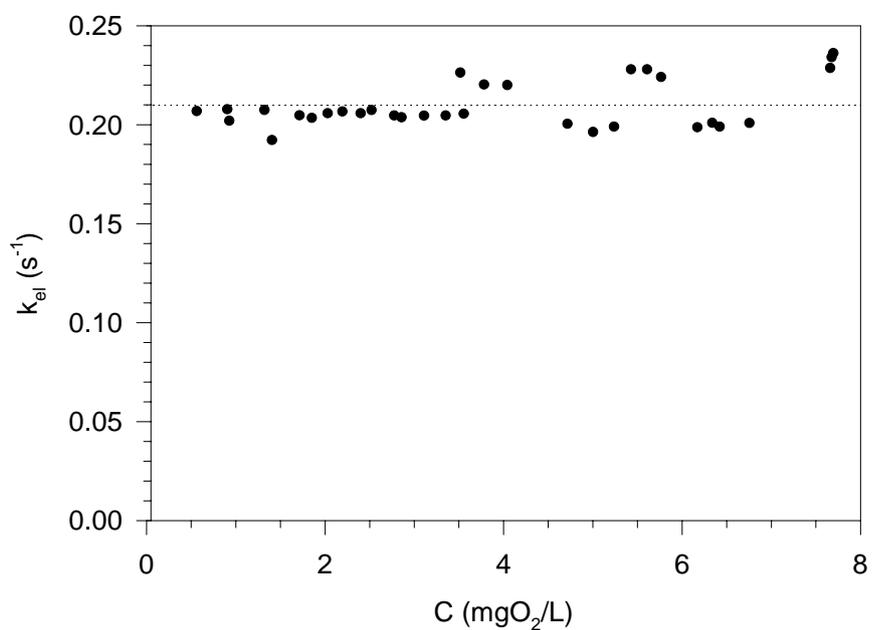


Figura 4.7. Constante del electrodo (k_{el}) en función de la concentración de oxígeno disuelto (C)

Con el objeto de verificar si la dinámica del electrodo era significativa en los resultados obtenidos se realizó una simulación numérica del experimento de respirometría mostrado en el ejemplo para la glucosa (Figs. 4.3 y 4.4). Para ello se realizó una integración numérica del sistema de ecuaciones diferenciales compuesto por las ecs. (4.10), (4.11), (4.12) y (4.17). Los valores de las constantes empleados en la simulación fueron los mismos que los obtenidos en el ejemplo analizado previamente; se emplearon valores de $k_{el} = 0.21, 0.02$ y 0.01 s^{-1} con el objeto de simular el efecto de la dinámica del electrodo. Los resultados de las simulaciones demostraron que la lectura del electrodo resultó prácticamente similar a la concentración real de OD (Fig. 4.8a) incluso para un tiempo de respuesta 20 veces mayor ($\tau_l = 66$ seg) que la respuesta determinada experimentalmente ($\tau = 3.3$ seg). Asimismo, mediante la ec.(4.2) se calculó R_{ex} a partir de la respuesta del electrodo para los diferentes valores de k_{el} (Fig. 4.8b) encontrándose una muy buena concordancia con los valores reales. Estos resultados demuestran que la respuesta del electrodo no tuvo influencia en la estimación de la velocidad de respiración.

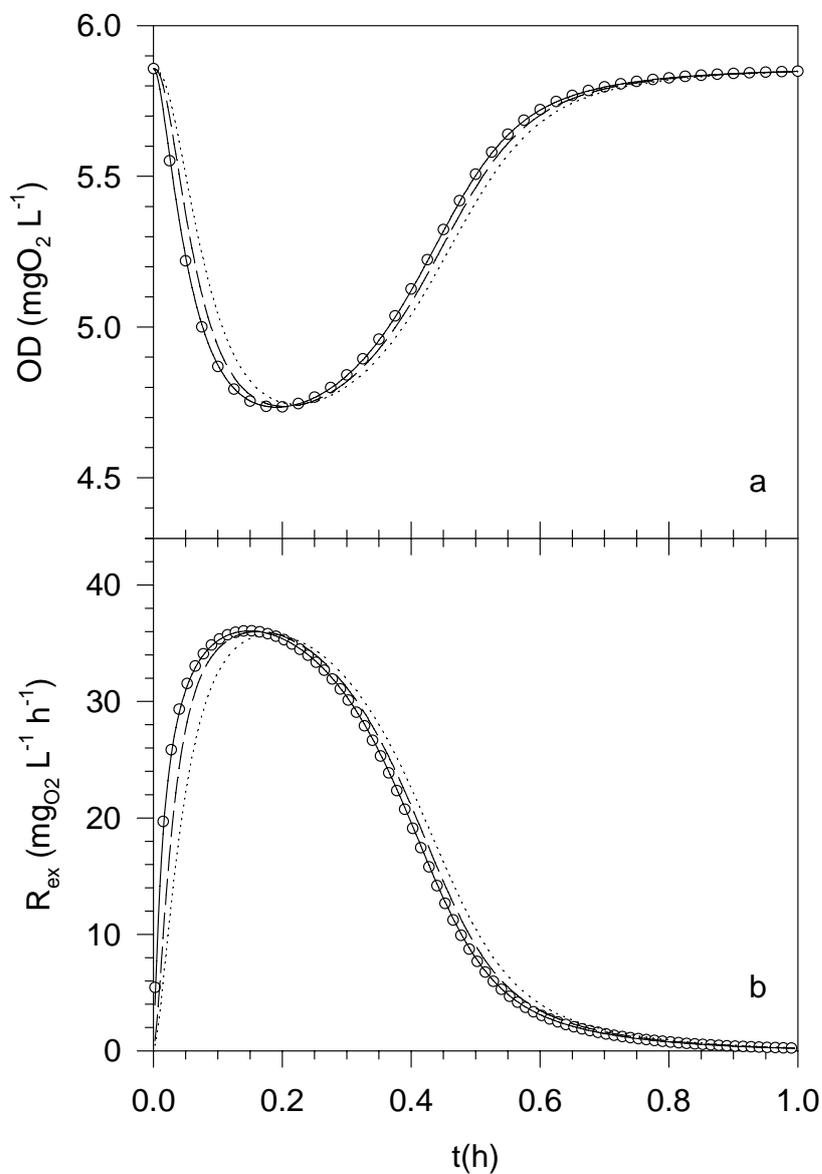


Figura 4.8. Simulación numérica de un respirograma. Los símbolos corresponden a los valores verdaderos y las líneas representan las diferentes respuestas del electrodo empleando los siguientes valores para k_{el} : 0.21 s^{-1} (—); 0.02 s^{-1} (---), 0.01 s^{-1} (· · · · ·).

4.1.6. Aplicación de la técnica respirométrica en el estudio de los barros obtenidos de la planta alimentada con un efluente modelo de la industria láctea

4.1.6.1. Degradación de azúcares simples

Se aplicó la técnica respirométrica en la determinación de los parámetros cinéticos y estequiométricos que caracterizan la biodegradación aeróbica de glucosa, lactosa y galactosa. La elección de estos azúcares se debió a que el suero de queso está compuesto principalmente por lactosa; a su vez, glucosa y galactosa fueron estudiadas debido a que pueden aparecer como resultado de la hidrólisis de la lactosa.

En la Figura 4.9 se muestran algunas de las curvas respirométricas obtenidas con los azúcares estudiados; puede observarse que el modelo propuesto (ecs. 4.10, 4.11, 4.12) se ajustó satisfactoriamente a los resultados experimentales cuando se utilizó como sustrato glucosa y galactosa. En la Tabla 4.1 se presentan los coeficientes obtenidos del modelo para éstos azúcares. Los valores del coeficiente de oxidación ($Y_{O/S}$) calculados mediante la ec.(4.7) resultaron similares a los calculados mediante la ec.(4.13) indicando una buena concordancia entre el modelo matemático empleado y los resultados experimentales. A partir de las ecs.(4.14) y (4.15) se calcularon los valores de $Y_{X/S}$ y μ_{max} respectivamente para los diferentes azúcares estudiados: para glucosa $Y_{X/S} = 0.71 \pm 0.09$ mgDQO/mgDQO, $\mu_{max} = 0.39 \pm 0.10$ d⁻¹; para galactosa $Y_{X/S} = 0.86 \pm 0.09$ mgDQO/mgDQO, $\mu_{max} = 0.33 \pm 0.08$ d⁻¹ y para lactosa $Y_{X/S} = 0.84 \pm 0.05$ mgDQO/mgDQO, $\mu_{max} = 0.45 \pm 0.27$ d⁻¹. El valor de $Y_{O/S}$ para glucosa resultó mayor que para los otros azúcares; asimismo, los parámetros cinéticos (q_{O2m} , q_{Sm} y K_S) correspondientes a glucosa indicaron que su biodegradación es más rápida que para los otros azúcares. Estos resultados demuestran la necesidad de estudiar la cinética de biodegradación aeróbica para cada tipo de efluente en particular, incluso para el caso de compuestos tan similares como los azúcares estudiados.

Chudoba y col. (1985) estudiaron la biodegradación de diferentes compuestos por barros activados mediante respirometría. Sus plantas de barros activados estaban alimentadas con un efluente multicomponente sintético (tirosina, glutamato, valerato, metanol y cantidades variables de glucosa, galactosa, ácido cítrico y fenol); el rango de valores de los parámetros cinéticos y estequiométricos informados por estos autores correspondientes a glucosa y galactosa concuerda satisfactoriamente con los determinados en el presente estudio.

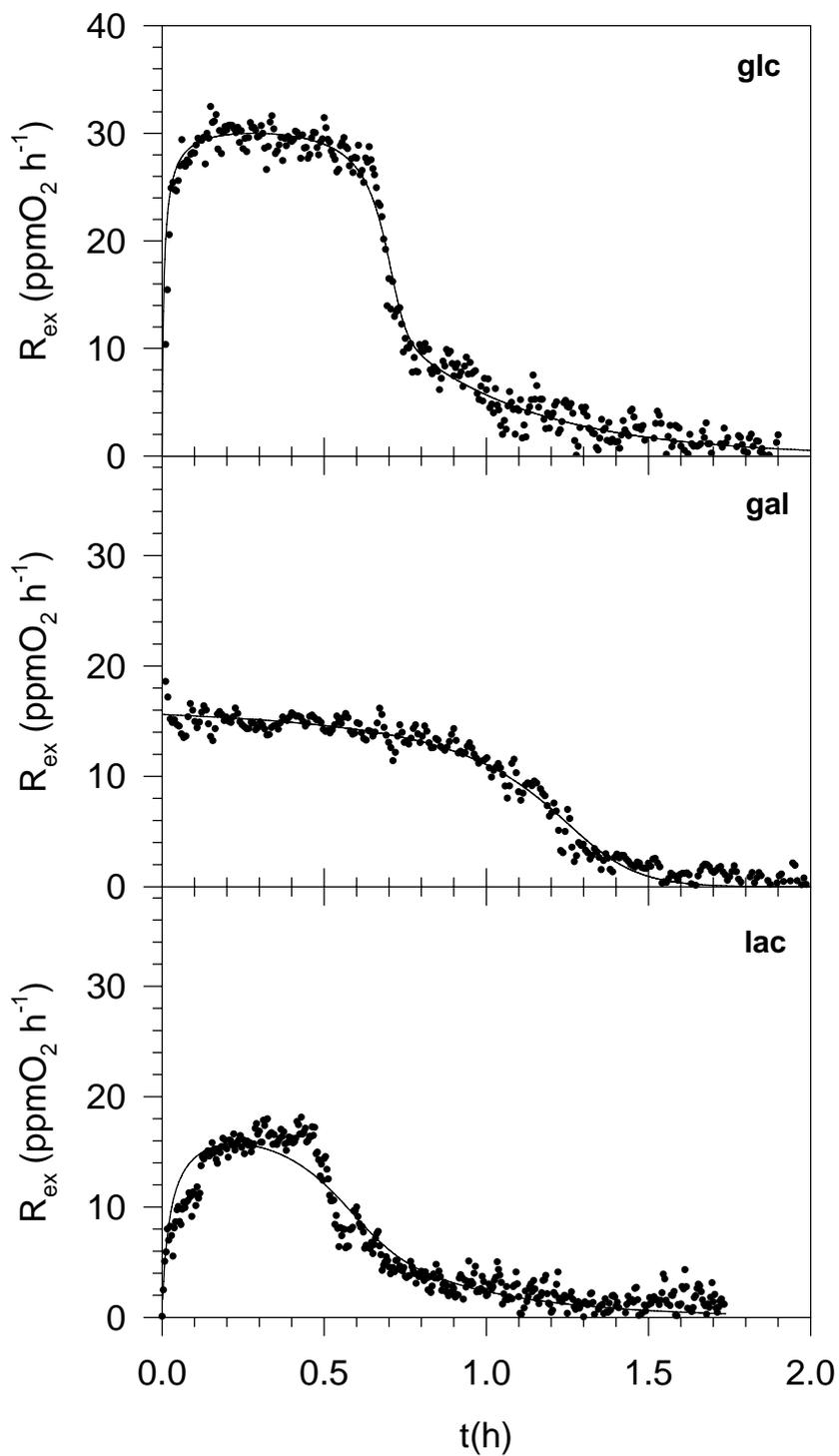


Figura 4.9. Velocidad de respiración exógena correspondiente al agregado de glucosa (glc), galactosa (gal) y lactosa (lac)

Tabla 4.1. Coeficientes cinéticos y estequiométricos correspondientes a la biodegradación de diferentes azúcares

Sustrato	TRH ⁽¹⁾	TRC ⁽¹⁾	X ⁽²⁾	So ⁽²⁾	q _{o2m} ⁽³⁾	q _{sm} ⁽⁴⁾	K _s ⁽²⁾	Y _{o/s} ⁽⁵⁾ (ec. 4.7)	Y _{o/s} ⁽⁵⁾ (ec. 4.13)
Glucosa	5.3	5.3	6900	20	0.16	0.43	3.2	0.39	0.37
	5.3	5.3	2923	40	0.18	0.46	4.9	0.39	0.39
	5.3	5.3	3407	40	0.15	0.36	1.1	0.41	0.42
	5.3	5.3	6900	40	0.14	0.38	1.1	0.37	0.37
	5.3	5.3	6900	80	0.15	0.55	5.2	0.27	0.27
	2.1	16.0	4830	107	0.16	0.69	1.3	0.23	0.23
	2.1	16.0	5230	108	0.13	0.69	0.7	0.18	0.18
	2.1	16.0	5230	108	0.10	0.75	1.6	0.12	0.13
				Promedio	0.15	0.54	2.4	0.29	0.30
				IC95%	0.02	0.13	1.5	0.09	0.09
Galactosa	2.1	16.0	5230	65	0.03	0.31	3.1	0.11	0.10
	2.1	16.0	5034	97	0.04	0.38	8.9	0.10	0.11
	2.1	16.0	5685	97	0.09	0.42	12.2	0.23	0.21
	2.1	16.0	5685	97	0.07	0.41	17.1	0.12	0.17
				Promedio	0.06	0.38	10.3	0.14	0.15
			IC95%	0.04	0.08	9.4	0.09	0.09	
Lactosa	5.3	5.3	3407	20	0.05	0.22	0.1	0.21	0.23
	2.1	16.0	5682	69	0.10	0.75	10.3	0.13	0.13
	2.1	16.0	4830	104	0.16	0.76	19.5	0.20	0.21
	2.1	16.0	4830	170	0.08	0.63	28.2	0.12	0.13
				Promedio	0.09	0.53	11.9	0.16	0.17
			IC95%	0.05	0.32	15.0	0.05	0.06	

⁽¹⁾ d⁻¹, ⁽²⁾ mgDQO/l, ⁽³⁾ mgO₂(mgDQO)⁻¹d⁻¹, ⁽⁴⁾ mgDQO(mgDQO)⁻¹d⁻¹, ⁽⁵⁾ mgO₂(mgDQO)⁻¹

IC95% = Intervalo de confianza al 95%

Cuando se estudió la biodegradación de lactosa se observó que el modelo propuesto se desviaba de los datos experimentales; adicionalmente, los valores de K_S aumentaban a medida que se incrementaban las concentraciones ensayadas. Debido a este efecto los errores asociados con la estimación de los parámetros resultaron mayores que para los otros azúcares. La dependencia de K_S con la concentración inicial de lactosa se debía a que las curvas respirométricas presentaban dos fases (Fig. 4.10). Cuando se agregaba el pulso de sustrato R_{ex} aumentaba hasta alcanzar un cierto valor, pasado un cierto tiempo disminuía pero no llegaba a cero, se estabilizaba en otro valor hasta que finalmente decaía. Este tipo de respuesta en dos fases se hacía más evidente cuanto mayor era la concentración inicial de sustrato (Fig. 4.10); cuando se ajustaba el modelo propuesto a este tipo de curvas la aparición de la segunda fase de respuesta determinaba un aumento en el valor estimado para K_S . Coen y col. (1998) observaron curvas respirométricas similares cuando analizaron la biodegradación aeróbica de un efluente industrial. Según estos autores los perfiles respirométricos complejos podían deberse a la presencia de más de un sustrato oxidable en el agua residual analizada. Sin embargo, esta explicación no es aplicable para los perfiles respirométricos obtenidos en el presente trabajo para la lactosa. Las desviaciones observadas podrían deberse a que la lactosa es un dímero; es posible que el proceso de degradación sea más complejo y que su modelado requiera términos adicionales que tengan en cuenta la hidrólisis y la oxidación de los productos de hidrólisis.

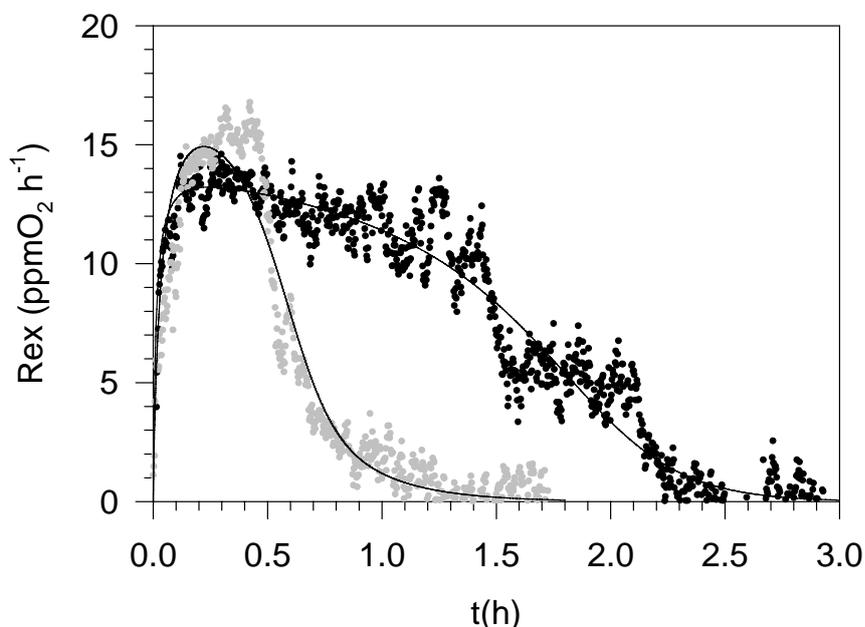


Figura 4.10. Curvas respirométricas correspondientes al agregado de 69 ppm (λ) y 170 ppm (λ) de lactosa como sustrato oxidable. Las líneas representan el modelo propuesto.

4.1.6.2. Degradación de un modelo de efluente de la industria láctea

En trabajos previos (Bertola y col., 2001) se determinó que el suero de queso tenía una relación DQO:N:P = 100:7.0:0.62 y que 1 gramo de suero correspondía a 0.98 ± 0.01 grDQO. Asimismo, debido a que el suero no contenía amonio, nitrito o nitratos todo el nitrógeno presente era nitrógeno orgánico. Como el modelo de efluente contenía 1.5 g/l de suero, éste aportaba 103 mgN/l de nitrógeno orgánico.

Generalmente se acepta que una relación DQO:N = 20 resulta adecuada para el buen desarrollo de los microorganismos presentes (Orhon y Artan, 1994); para el suero la relación DQO:N = 14.3 indicaba un ligero exceso de N respecto de los requerimientos nutricionales de los microorganismos heterótrofos. Debido a que el exceso de N era relativamente bajo, se agregaron 200 mgN/l como sulfato de amonio al sistema modelo de efluente con el objeto de aumentar la población de microorganismos autótrofos (nitrificantes). De esta manera se esperaba contar con una biomasa mixta compuesta por microorganismos heterótrofos y enriquecida con autótrofos.

La planta de barros activados que trataba el modelo de efluente de la industria láctea fue operada con un caudal de alimentación de 2 L/d (TRH = 54 h) y un caudal de purga de 100 mL/d (TRC = 45 d). Luego de 5 meses de operación se llegó a un estado estacionario y se determinaron los siguientes parámetros de funcionamiento de la planta: concentración de biomasa = 3045 mgDQO/l; DQO soluble = 110 mg/l; amonio = 79 mgN/l; nitrito < 1.5 mgN/l, nitrato = 105 mgN/l; pH = 6.2 y OD = 7.0 mgO₂/l. Debido a que la alimentación no contenía nitrato, su presencia en la corriente de salida del reactor se debía a la actividad de bacterias nitrificantes. Asimismo como no se observó acumulación de nitrito, la velocidad de nitrificación estaba limitada por la primera etapa del proceso (oxidación de amonio a nitrito) (Chandran y Smets, 2000a,b).

En la Figura 4.11 se presentan los respirogramas obtenidos por el agregado de una suspensión de suero de queso (80 mgDQO/l), amonio (12.8 mgN/l) y una mezcla de suero + amonio. El aumento en la velocidad de respiración exógena observada con el agregado de un pulso de amonio indicaba la presencia de bacterias nitrificantes en la muestra de barros obtenida de la planta, consistente con la presencia de nitrato en el reactor. Como puede observarse en la Figura 4.11 la suma de los respirogramas obtenidos por el agregado de suero y amonio en forma individual resultó igual al agregado en forma simultánea de ambos componentes. Esto indicó que los procesos de biodegradación de suero y amonio eran realizados por diferentes grupos de bacterias (heterótrofas y autótrofas respectivamente) los cuales podían ser estudiados en forma independiente.

Kong y col. (1996) emplearon la técnica respirométrica en el estudio de la utilización conjunta de ácido acético y amonio (como cloruro) por una muestra de barros activados obtenida de una planta que trataba efluentes cloacales. Estos autores encontraron que las velocidades de respiración obtenidas como respuesta a los compuestos ensayados eran independientes;

asimismo los respirogramas obtenidos por el agregado de una mezcla de ambos sustratos podían ser modelados matemáticamente como una suma de procesos.

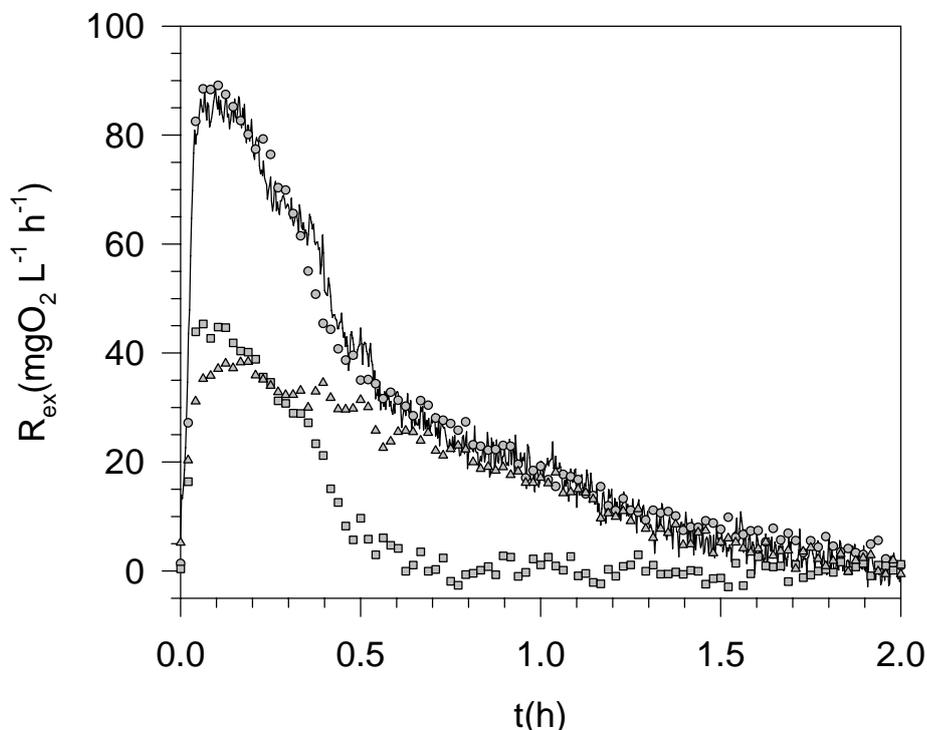


Figura 4.11. Respirogramas correspondientes al agregado de suero (ν), amonio (σ), suero + amonio (λ). La línea continua indica la sumatoria de los respirogramas de suero y amonio.

Debido a que el suero contenía carbono y nitrógeno en una relación 14.3 gDQO/gN, era posible que el respirograma obtenido fuera resultado de la oxidación de ambos sustratos ya que el agregado de 80 mgDQO/l de suero también aportaba 5.6 mgN/l de nitrógeno orgánico. Con el objeto de identificar independientemente los procesos involucrados en el respirograma del suero se realizaron ensayos inhibiendo selectivamente a los microorganismos nitrificantes; para ello se utilizó un inhibidor comercial Hach (2-cloro-6-(triclorometil)piridina). Como puede observarse en la Figura 4.12, los perfiles respirométricos con y sin el agregado de inhibidor resultaron similares indicando que el respirograma correspondiente al suero reflejaba solamente la actividad de los microorganismos heterótrofos y por lo tanto no era oxidado el nitrógeno orgánico. Cabe aclarar que la efectividad del inhibidor fue corroborada ya que no se observó respuesta luego del agregado de un pulso de amonio. Los experimentos descritos demostraron que el respirograma correspondiente al suero reflejaba solamente la oxidación del carbono y no la oxidación del nitrógeno orgánico por parte de los microorganismos nitrificantes.

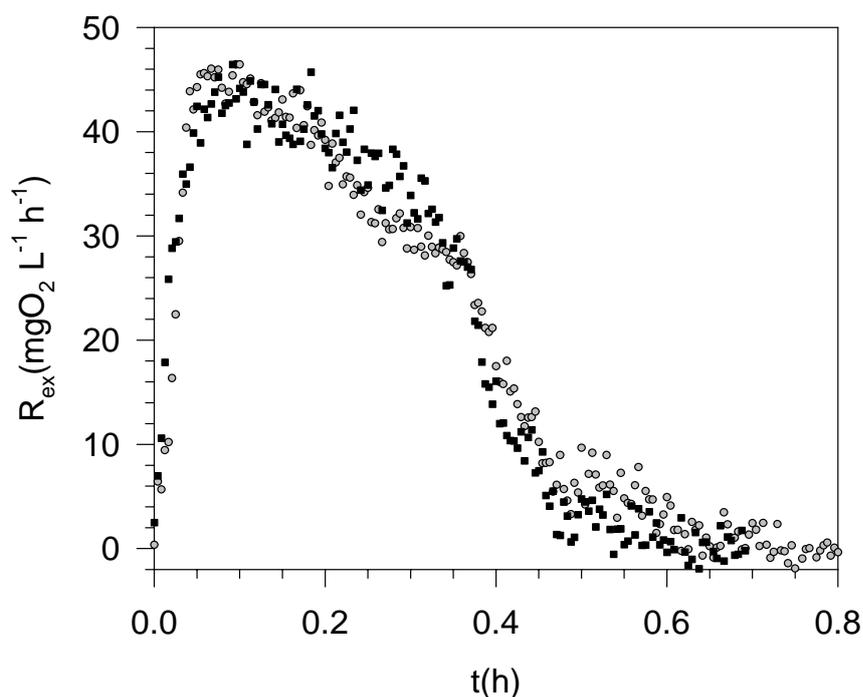


Figura 4.12. Respirograma obtenido por el agregado de suero (80 mgDQO/l) antes (v) y después (λ) del agregado de inhibidor de la nitrificación

Para que las bacterias nitrificantes puedan oxidar el nitrógeno orgánico primero deben convertirlo a amonio (Orhon y Artan, 1994). La conversión de nitrógeno orgánico a amonio ocurre en dos etapas. En la primera etapa las moléculas complejas (principalmente proteínas) son hidrolizadas para dar moléculas simples (aminoácidos); en la segunda etapa a partir de moléculas simples se libera amonio (amonificación). Los perfiles respirométricos mostrados en la Figura 4.12 indican que este proceso es muy lento o no ocurre en las condiciones experimentales en que se hicieron los ensayos respirométricos. En el caso del modelo de efluente de la industria láctea empleado en el presente trabajo los microorganismos tenían una gran cantidad de amonio disponible el cual estaba en exceso ya que no era utilizado totalmente (la concentración de amonio a la salida era 79 mgN/l); por lo tanto, es posible que no se hayan desarrollado las enzimas necesarias para la amonificación del nitrógeno orgánico. De esta forma mientras que el amonio serviría como fuente de energía para los nitrificantes, el nitrógeno orgánico sería empleado preferentemente como fuente de nitrógeno para la síntesis de biomasa.

En la Tabla 4.2 se presentan los coeficientes cinéticos y estequiométricos del modelo propuesto correspondientes a la biodegradación del suero de queso mediante barros activados. Al igual que para los azúcares estudiados previamente, los valores del coeficiente de oxidación ($Y_{O/S}$) calculados mediante la ec.(4.7) resultaron similares a los calculados mediante la ec.(4.13)

indicando una buena concordancia entre el modelo matemático empleado y los resultados experimentales. Asimismo, el valor de $Y_{O/S}$ correspondiente al suero resultó similar al hallado para glucosa; sin embargo los coeficientes cinéticos q_{O_2m} y q_{Sm} correspondientes al suero resultaron mayores que para los azúcares estudiados indicando que los microorganismos estudiados estaban mejor adaptados al suero. El valor de K_S correspondiente al suero resultó el doble que el obtenido para lactosa y 10 veces mayor que para glucosa. A partir de las ecs.(4.14) y (4.15) se calculó $Y_{X/S} = 0.74 \pm 0.02$ mgDQO/mgDQO y $\mu_{max} = 1.18 \pm 0.28$ d⁻¹ respectivamente; nuevamente, el valor de μ_{max} correspondiente al suero resultó mayor que el estimado para los azúcares debido a una mejor aclimatación de los microorganismos por este sustrato.

Tabla 4.2. Coeficientes cinéticos y estequiométricos correspondientes a la biodegradación del suero de queso

Nro. de Ensayo	$X^{(1)}$	$S_o^{(1)}$	$q_{O_2m}^{(2)}$	$q_{Sm}^{(3)}$	$K_S^{(1)}$	$Y_{O/S}^{(4)}$	$Y_{O/S}^{(4)}$
						(ec. 4.7)	(ec. 4.13)
I	5940	80	0.25	0.66	26.6	0.38	0.39
	5940	80	0.31	1.11	28.4	0.28	0.28
	5940	80	0.34	1.19	35.3	0.28	0.28
II	4320	40	0.27	1.72	6.1	0.16	0.16
III	4470	80	0.35	2.31	48.5	0.15	0.15
	4470	80	0.48	2.43	40.7	0.19	0.20
	4470	80	0.29	1.53	8.7	0.19	0.19
	4470	80	0.29	1.50	8.8	0.22	0.19
IV	4090	40	0.54	2.09	28.8	0.26	0.26
	4090	40	0.67	3.38	41.3	0.20	0.20
	4090	80	0.30	1.12	28.3	0.27	0.27
V	6900	80	0.40	1.13	53.4	0.35	0.35
	6900	80	0.33	1.07	38.5	0.31	0.31
VI	3574	40	0.48	2.22	8.8	0.21	0.21
	3574	40	0.30	1.26	15.5	0.24	0.24
	3574	40	0.28	0.87	3.0	0.35	0.32
Promedio			0.37	1.60	26.3	0.26	0.25
IC95%			0.06	0.38	8.6	0.02	0.04

⁽¹⁾ mgDQO/l, ⁽²⁾ mgO₂(mgDQO)⁻¹d⁻¹, ⁽³⁾ mgDQO(mgDQO)⁻¹d⁻¹, ⁽⁴⁾ mgO₂(mgDQO)⁻¹

IC95% = Intervalo de confianza al 95%

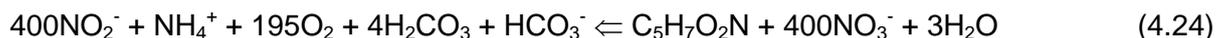
4.1.7. Oxidación biológica de amonio

Se estudió mediante respirometría abierta el proceso de nitrificación biológica de amonio en dos tipos de barros activados: un barro obtenido de la planta alimentada con el modelo de efluente de la industria láctea (Barros L) y una muestra proveniente de una planta alimentada con un medio selectivo para bacterias nitrificantes (Barros N). Como se comentó en las secciones precedentes, el Barro L estaba formado por una biomasa mixta compuesta principalmente por bacterias heterótrofas y una proporción menor de microorganismos autótrofos; por el contrario, el Barro N estaba formado principalmente por bacterias autótrofas.

En la Tabla 4.3 se presentan los coeficientes cinéticos y estequiométricos para las dos muestras de barros estudiadas. Como puede observarse, los valores de K_S correspondientes a ambos tipos de barros fueron similares. Sin embargo, los valores de q_{Sm} y q_{O2m} resultaron entre 6 y 7 veces mayor para los Barros N que para los Barros L; esto indicó que había una mayor proporción de microorganismos nitrificantes en los primeros, consistente con el uso de un medio selectivo para estas bacterias. Asimismo, el valor de $Y_{O/S}$ resultó mayor para los Barros N.

Según las ecs. (4.16) y (4.17), un mayor valor de $Y_{O/S}$ implica un menor rendimiento en biomasa ($Y_{X/S}$). De esta manera, aunque los Barros L tenían una menor proporción de microorganismos nitrificantes, éstos resultaron más eficientes para sintetizar biomasa. Tradicionalmente se considera que todo el carbono necesario para biosíntesis en microorganismos autótrofos era obtenido exclusivamente del CO_2 , HCO_3^- y/o $CO_3^{=}$ en solución. Sin embargo, existen estudios que indican que algunos de estos microorganismos también son capaces de incorporar compuestos orgánicos como piruvato y acetato en presencia de CO_2 . Esta incorporación de carbono orgánico provoca un aumento importante del crecimiento, específicamente del rendimiento celular (Orhon y Artan, 1994), tal como se observó en el caso de los Barros L comparados con los Barros N.

Como se comentó previamente, la nitrificación involucra la oxidación secuencial de amonio a nitrito y nitrito a nitrato por dos grupos bacterianos diferentes. La estequiometría de estos procesos propuesta por Grady y col. (1999) es:



Combinando ambas ecuaciones se obtiene la estequiometría para la oxidación completa del amonio:



Según estas ecuaciones, el coeficiente de oxidación de amonio correspondiente a la primera etapa (ec. 4.23) es $3.16 \text{ mgO}_2(\text{mgN})^{-1}$ y para la oxidación completa (ec. 4.25) es $4.24 \text{ mgO}_2(\text{mgN})^{-1}$; los valores obtenidos en el presente trabajo $3.11 \pm 0.20 \text{ mgO}_2(\text{mgN})^{-1}$ para los Barros N y $2.57 \pm 0.21 \text{ mgO}_2(\text{mgN})^{-1}$ para los Barros L son similares al correspondiente a la oxidación de amonio a nitrito según la ec.(4.23). Por lo tanto, el rendimiento en biomasa autótrofa se calculó mediante la ec. (4.16) siendo $Y_{X/S} = 0.31 \pm 0.20 \text{ mgDQO}(\text{mgN})^{-1}$ para los Barros N y $Y_{X/S} = 0.84 \pm 0.25 \text{ mgDQO}(\text{mgN})^{-1}$ para los Barros L. Los valores de los parámetros cinéticos y estequiométricos presentados en la Tabla 4.3 están dentro del rango informado por otros autores (Dold y Marais, 1986; Drtil y col., 1993; Kong y col., 1996; Ficara y col., 2000).

En una muestra de barros activados compuesta por biomasa autótrofa (X_A) y heterótrofa (X_H), la velocidad específica máxima observada de consumo de amonio y oxígeno (q_{Sm} , q_{O2m}) asociada a la actividad de los microorganismos nitrificantes será (Orhon y Artan, 1994):

$$q_{Sm} = \frac{q_{SmA} X_A}{X_A + X_H} = q_{SmA} f_A \quad (4.26)$$

$$q_{O2m} = \frac{q_{O2mA} X_A}{X_A + X_H} = q_{O2mA} f_A \quad (4.27)$$

donde q_{SmA} y q_{O2mA} son los valores correspondientes a los microorganismos autótrofos y f_A es la fracción de autótrofos en la muestra de barros. Debido a que los Barros N fueron obtenidos empleando un medio selectivo para microorganismos autótrofos puede asumirse que $f_{A-BN} = 1$; por lo tanto los valores de q_{Sm} y q_{O2m} determinados experimentalmente para estos barros (Tabla 4.3) corresponden a los microorganismos autótrofos (q_{SmA} y q_{O2mA}). Asimismo, como se determinaron los coeficientes q_{Sm} y q_{O2m} para los Barros L (Tabla 4.3), reordenando las ecs. (4.26) y (4.27) se puede estimar la fracción de microorganismos autótrofos en los Barros L (f_{A-BL}). Utilizando los datos mostrados en la Tabla 4.3 se estimó que f_{A-BL} estaba comprendido entre 0.14 y 0.16.

La fracción de biomasa autótrofa en los Barros L también puede ser estimada a partir de la composición de la alimentación mediante la siguiente expresión (Orhon y Artan, 1994):

$$f_A = \frac{Y_A N_O}{Y_A N_O + Y_H S_O} \quad (4.28)$$

donde Y_A , Y_H son los rendimientos en biomasa autotrófica y heterotrófica respectivamente; N_O y S_O son las concentraciones de nitrógeno total y de sustrato orgánico de la alimentación

respectivamente. Para el sistema modelo de efluente de la industria láctea empleado para obtener los Barros L los valores son $N_0 = 303 \text{ mgN/l}$ y $S_0 = 1470 \text{ mgDQO/l}$. Asimismo, los rendimientos obtenidos experimentalmente en este trabajo fueron $Y_H = 0.74 \text{ mgDQO (mgDQO)}^{-1}$ para los heterótrofos y $Y_A = 0.84 \text{ mgDQO(mgN)}^{-1}$ para los autótrofos en los Barros L. Empleando estos valores en la ec.(4.28) se obtiene $f_{A-BL} = 0.19$, muy cercana al valor estimado previamente ($f_{A-BL} = 0.14 - 0.16$) en base a las ecs.(4.26) y (4.27) demostrando una buena concordancia de los datos.

Finalmente, es importante destacar que los resultados obtenidos demostraron la necesidad de estudiar la cinética de biodegradación aeróbica para cada tipo de efluente en particular, incluso para el caso de compuestos tan similares como son los azúcares estudiados. La respirometría abierta demostró ser una técnica adecuada para obtener los coeficientes cinéticos y estequiométricos necesarios para modelar matemáticamente los procesos de oxidación biológica de compuestos de carbono y nitrógeno en un sistema de barros activados. De esta manera, la obtención de coeficientes específicos para cada tipo de efluente permite que el modelo aplicado genere una predicción del comportamiento del sistema más cercana a la realidad.

Tabla 4.3. Coeficientes cinéticos y estequiométricos correspondientes a la oxidación de amonio

Barro N							
Nro. de Ensayo	X ⁽¹⁾	So ⁽²⁾	q _{o2m} ⁽³⁾	q _s ⁽⁴⁾	K _s ⁽²⁾	Y _{o/s} ⁽⁵⁾ (ec.4.7)	Y _{o/s} ⁽⁵⁾ (ec.4.13)
I	1195	1.25	1.73	0.58	1.8	2.96	2.97
	1195	2.50	1.51	0.53	1.8	2.88	2.85
	1195	5.00	1.39	0.52	1.6	2.64	2.65
	1195	10.00	1.53	0.52	2.0	2.92	2.93
	1195	20.00	1.68	0.48	2.9	3.52	3.50
II	1270	2.50	5.79	1.70	7.5	3.36	3.41
	1270	5.00	5.50	1.63	9.5	3.34	3.37
	1270	10.00	5.76	1.40	15	4.10	4.10
	1270	20.00	2.56	0.64	5.2	4.03	4.02
III	1050	1.25	1.73	0.60	7.9	2.80	2.89
	1050	2.50	0.77	0.25	2.8	3.12	3.12
	1050	5.00	1.12	0.32	3.3	3.44	3.50
IV	1870	1.25	5.52	1.80	4.7	3.04	3.07
	1870	5.00	1.75	0.65	1.8	2.68	2.71
	1870	10.00	2.00	0.56	2.0	3.63	3.59
V	1425	5.00	1.33	0.40	5.0	3.28	3.34
	1425	5.00	1.45	0.42	8.7	3.36	3.42
	1425	5.50	6.09	1.53	24.8	3.78	3.97
	1425	5.50	0.91	0.29	4.3	3.00	3.08
	1425	16.50	3.68	1.28	14.4	2.85	2.88
	1425	16.50	4.15	1.49	16.3	2.77	2.78
	1425	55.00	1.78	0.60	7.76	3.00	2.98
VI	1455	25.60	3.52	1.67	12.4	2.06	2.11
	1455	51.20	3.77	1.70	17.0	2.21	2.23
	1455	76.90	5.03	1.66	13.5	3.02	3.03
		Promedio	2.88	0.93	7.8	3.11	3.14
		IC95%	0.75	0.23	2.6	0.20	0.20
Barro L							
I	4400	12.80	0.48	0.20	7.4	2.34	2.36
II	4320	25.60	0.31	0.12	8.6	2.44	2.47
III	4470	12.80	0.33	0.12	7.3	2.63	2.68
IV	4090	6.40	0.38	0.13	6.7	2.75	2.88
V	3600	13.80	0.46	0.17	4.9	2.67	2.70
		Promedio	0.39	0.15	7.0	2.57	2.62
		IC95%	0.09	0.04	1.7	0.21	0.25

⁽¹⁾ mgDQO/l, ⁽²⁾ mgN/l, ⁽³⁾ mgO₂(mgDQO)⁻¹d⁻¹, ⁽⁴⁾ mgN(mgDQO)⁻¹d⁻¹, ⁽⁵⁾ mgO₂(mgN)⁻¹

IC = Intervalo de confianza

4.2. Estudio de la velocidad de respiración de microorganismos nitrificantes mediante respirometría cerrada

Se estudió el efecto del pH, amonio, nitrito, nitrato y oxígeno disuelto sobre la velocidad de respiración de las bacterias nitrificantes mediante respirometría cerrada. Con relación al respirómetro empleado en las secciones anteriores, esta técnica presenta la ventaja de requerir poco volumen de muestra (lo cual es muy importante cuando se trabaja con reactores escala laboratorio), es más fácil de operar y resulta más sencillo investigar diferentes condiciones experimentales. La biomasa empleada en estos estudios fue obtenida de la planta de barros activados alimentada con el medio selectivo para bacterias nitrificantes (Barros N). Las muestras fueron lavadas varias veces en buffer (K_2HPO_4 5 g l⁻¹, pH = 8) para eliminar todo el amonio y nitrito presentes. Es importante aclarar que la velocidad de respiración determinada en estos experimentos era la resultante de diferentes procesos: oxidación de amonio a nitrito por bacterias oxidadoras de amonio (AOB), oxidación de nitrito a nitrato por bacterias oxidadoras de nitrito (NOB) y respiración endógena (Surmacz-Gorska y col., 1996).

4.2.1. Efecto del pH en la velocidad de respiración de microorganismos nitrificantes

Se estudió el efecto del pH en la velocidad de consumo de oxígeno (R) correspondiente a los microorganismos nitrificantes. Los diferentes valores de pH fueron obtenidos mediante el agregado de gotas de soluciones concentradas de H_2SO_4 o NaOH según fuera necesario. En todos los casos se agregó un pulso de una solución stock concentrada de sulfato de amonio para obtener una concentración final de 500 mg l⁻¹ de nitrógeno amoniacal total (NAT). Esta concentración fue elegida ya que según datos bibliográficos se evitaba la limitación de la velocidad respiración por falta de sustrato o su inhibición por exceso del mismo. Asimismo, se trabajó con concentraciones de oxígeno disuelto (OD) mayores a 5 mg l⁻¹ para evitar que éste sea limitante en las medidas (Weismann, 1994).

Los experimentos demostraron que la velocidad de respiración era afectada fuertemente por el pH en las condiciones experimentales empleadas obteniéndose una curva tipo campana invertida con un máximo para un pH comprendido entre 7 y 8 mientras que el valor de R correspondiente a los extremos del intervalo de pH estudiado (6.0 y 9.5 respectivamente) fueron aproximadamente cinco veces menor que el valor obtenido en el rango máximo. Con el objeto de comparar los diferentes experimentos realizados los datos fueron expresados como un porcentaje del valor de la velocidad de respiración a pH = 8 (actividad relativa, AR) correspondiente aproximadamente al máximo para todas los ensayos (Fig. 4.13). Para poder interpretar el grado de inhibición observado es necesario tener en cuenta que la concentración de amoníaco libre es función del pH:

$$[\text{NH}_3] = \text{NAT} \frac{10^{-\text{pK}_a}}{10^{-\text{pK}_a} + 10^{-\text{pH}}} \quad (4.29)$$

donde $\text{pK}_a = 9.25$ es la constante de disociación ácida del amonio. La AR decrece a medida que disminuye el pH en parte porque el equilibrio $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ se aleja de NH_3 , el verdadero sustrato para las AOB (Suzuki y col., 1974); para valores de pH mayores a 8, el descenso en la AR podría deberse al efecto tóxico de la alta concentración de amoníaco libre (Weismann, 1994).

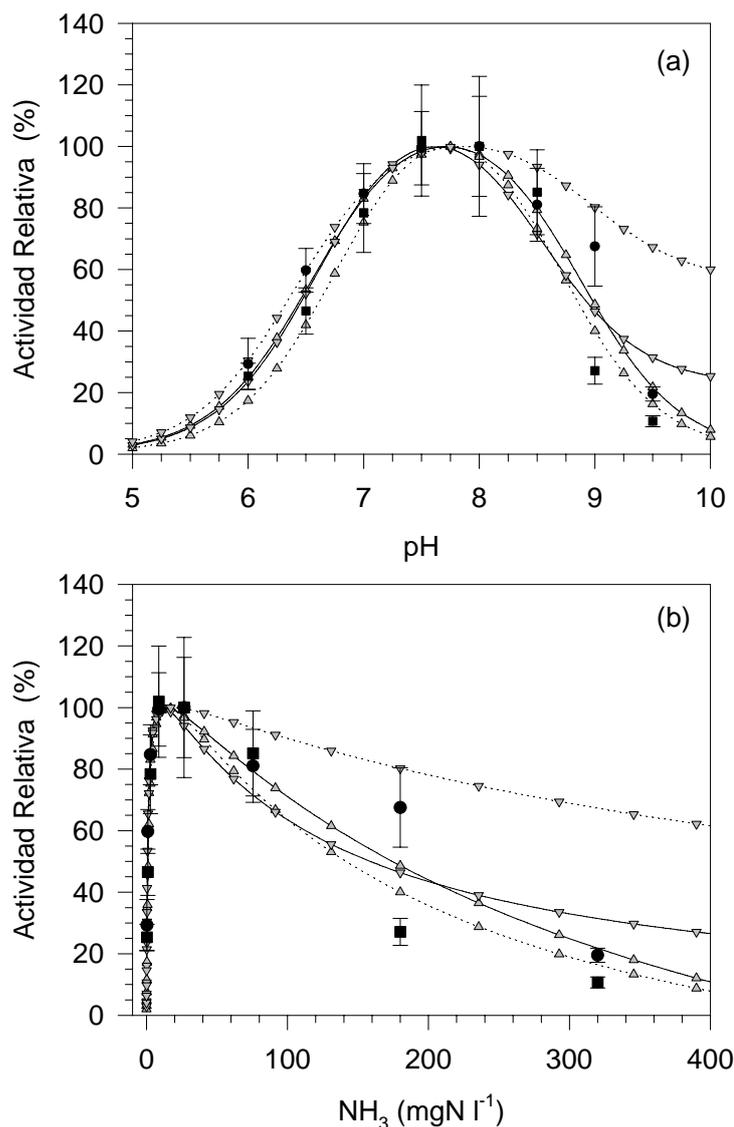


Figura 4.13. Efecto del pH (a) y la concentración de amonio libre (b) en la actividad relativa (AR) de barros nitrificantes. Las barras de error indican el desvío estándar de cuatro determinaciones: (λ) Ensayo 1, (v) Ensayo 2. Las líneas continuas representan los valores de AR emleando la ecs.(4.34) (σ) y (4.36) (τ). Las líneas punteadas representan los valores de AR adaptados de Antoniou y col. (1990) (σ) y Weismann (1994) (τ).

En la literatura se proponen dos modelos que interpretan el efecto del pH y la concentración de amoníaco en la velocidad de respiración:

- Modelo 1: supone que la enzima responsable de la velocidad de respiración es activa solamente en un estado particular de ionización (Bailey y Ollis, 1986):



donde K_1 y K_2 son las constantes de la primera y segunda ionización de la enzima respectivamente (mol l^{-1}). Si se asume equilibrio rápido entre todas las especies y si la cantidad total de enzima es constante y proporcional a la cantidad de microorganismos presentes, entonces se obtiene la siguiente expresión:

$$SOUR = \frac{\alpha}{\left[1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]}\right]} \quad (4.31)$$

donde SOUR es la velocidad específica (por unidad de biomasa) de respiración y α ($\text{mgO}_2 \text{ mgDQO}^{-1} \text{ h}^{-1}$) es un coeficiente experimental. Haciendo la derivada de SOUR en función de $[H^+]$ e igualando a cero se puede obtener el valor de $[H^+]$ ($[H^+]^*$) tal que SOUR sea un máximo ($SOUR^*$); de esta manera:

$$[H^+]^* = \sqrt{K_1 K_2} \quad (4.32)$$

$$SOUR^* = \frac{\alpha}{\left[1 + 2\sqrt{K_1 K_2}\right]} \quad (4.33)$$

Combinando las ecs.(4.31) y (4,33) se obtiene una expresión para la dependencia de la actividad relativa en función de la concentración de protones:

$$AR(\%) = 100 \frac{SOUR}{SOUR^*} = 100 \frac{1 + 2\sqrt{K_2/K_1}}{1 + [H^+]/K_1 + K_2/[H^+]} \quad (4.34)$$

- Modelo 2: supone que la inhibición es por efecto de las altas concentraciones de amoníaco libre (S). Generalmente la inhibición por sustrato es descrita por la expresión de Haldane (Orhon y Artan, 1994):

$$\text{SOUR} = a \frac{S}{K_{SH} + S + S^2/K_{iH}} = a \frac{1}{1 + \frac{K_{SH}}{S} + \frac{S}{K_{iH}}} \quad (4.35)$$

Aplicando un razonamiento similar al anterior se puede demostrar que para este modelo se obtiene la siguiente expresión:

$$\text{AR}(\%) = 100 \frac{\text{SOUR}}{\text{SOUR}^*} = 100 \frac{1 + 2\sqrt{K_{SH}/K_{iH}}}{1 + S/K_{iH} + K_{SH}/S} \quad (4.36)$$

Con el objeto de obtener las constantes de los modelos propuestos, las ecuaciones (4.34) y (4.36) fueron ajustadas a los datos experimentales (Fig. 4.13) mediante regresión no lineal empleando el programa Sigma Plot 2.0. Como puede observarse en la Tabla 4.4 el Modelo 1 (ec. 4.34) se ajustó mejor a los datos experimentales que el Modelo 2 (ec. 4.36); para el primero se obtuvieron coeficientes con menor coeficiente de variación (CV), mayor coeficiente de correlación y menor error cuadrático medio (ECM) que para el segundo. Asimismo, el Modelo 2 predice valores de AR sistemáticamente mayores a los datos experimentales especialmente en condiciones alcalinas (Fig. 4.13a) y altas concentraciones de amoníaco libre (Fig. 4.13b). En la Figura 4.13 también se muestran los valores calculados de AR a partir de los coeficientes informados por Antoniou y col. (1990) para el Modelo 1 y por Weismann (1994) para el Modelo 2. Como puede observarse, los resultados para el Modelo 1 coinciden con los datos experimentales; sin embargo se obtiene una desviación importante empleando los datos de literatura para el Modelo 2 indicando que el primero representa mejor el efecto del pH en la AR de los microorganismos nitrificantes. Por lo tanto, el pH correspondiente al máximo de AR se calculó a partir del Modelo 1; empleando los coeficientes de la Tabla 4.4 correspondientes a la ec.(4.32) el valor óptimo de pH resulta 7.71 ± 0.07 , similar al informado por otros autores (Downing y Knowles 1967; Antoniou y col., 1990).

Tabla 4.4. Coeficientes correspondientes a las ecs. (4.34) y (4.36)

Ec.	Coeficiente	Valor	DE	CV(%)	R ²	ECM	Literatura
(4.34)	K ₁ (mol l ⁻¹)	2.80 x 10 ⁻⁷	5.33 x 10 ⁻⁸	19.1	0.9250	2.300	1.66 x 10 ⁻⁷ (a)
	K ₂ (mol l ⁻¹)	1.34 x 10 ⁻⁹	2.49 x 10 ⁻¹⁰	18.6			2.05 x 10 ⁻⁹ (a)
(4.36)	K _{SH} (mgN l ⁻¹)	1.147	0.287	25.0	0.8804	2.904	0.71 (b)
	K _{iH} (mgN l ⁻¹)	113.6	24.71	21.7			540 (b)

(a) Adaptado de Antoniou y col., 1990. (b) Adaptado de Weismann, 1994.

4.2.2. Efecto del amonio, nitrito, nitrato y oxígeno disuelto en la velocidad de respiración de microorganismos nitrificantes

A partir de los resultados descriptos en la sección previa se decidió estudiar el efecto del amonio, nitrito y nitrato en la velocidad de respiración de los microorganismos nitrificantes a pH = 8.0, cercano al pH óptimo obtenido previamente. Los experimentos para estudiar el efecto de nitrito y nitrato se hicieron colocando 10 ml de la muestra de barros lavada con buffer fosfato a pH = 8.0 en un matraz de 25 ml, se agregó 1 ml de una solución de sulfato de amonio (sustrato) obteniendo una concentración final de 500 mgN/l, diferentes volúmenes de soluciones stock de nitrito (o nitrato) y se llevó a volumen con buffer. El estudio del efecto del amonio se hizo en forma similar a los anteriores aunque variando la cantidad de amonio y sin agregar nitrito o nitrato. En todos los casos los resultados se expresaron como velocidad específica de respiración (SOUR).

En la Figura 4.14 se presenta un ejemplo de una curva obtenida mediante respirometría cerrada. En todos los casos se observó un rápido descenso de la concentración de oxígeno disuelto (Fig. 4.14a) alcanzándose valores menores a 2 mgO₂/l durante los primeros cinco minutos. A partir de esta curva se calculó la velocidad de respiración como $R = -dC/dt$, donde C es la concentración de OD y se calculó la velocidad específica de respiración como $SOUR = R/X$, donde X es la concentración de biomasa en el ensayo (Fig. 4.14b).

Para niveles no inhibitorios de amonio generalmente se acepta una relación tipo Mododoble entre SOUR, concentración de oxígeno disuelto (C) y amonio (S) (Orhon y Artan, 1994):

$$SOUR = SOUR_m \left(\frac{C}{K_o + C} \right) \left(\frac{S}{K_{NH} + S} \right) \quad (4.37)$$

donde $SOUR_m$ es la velocidad específica máxima de respiración, K_o la constante de saturación para el OD y K_{NH} la correspondiente al amonio. Los valores informados para esta última están comprendidos entre 0.05 y 2 mgN/l (Kong y col., 1996; Gernaey y col., 1998; Ficara y col., 2000); como la mínima concentración ensayada en el presente trabajo fue 50 mgN/l (25 a 1000 veces mayor que los valores informados de K_{NH}) el segundo término de la ec.(4.37) es cercano a la unidad y puede ser omitido obteniendo la siguiente expresión:

$$SOUR = SOUR_m \left(\frac{C}{K_o + C} \right) \quad (4.38)$$

La ec.(4.38) fue ajustada a los datos experimentales empleando regresión no lineal (Sigma Plot 2.0) con el objeto de estimar $SOUR_m$ y K_o en las diferentes condiciones experimentales.

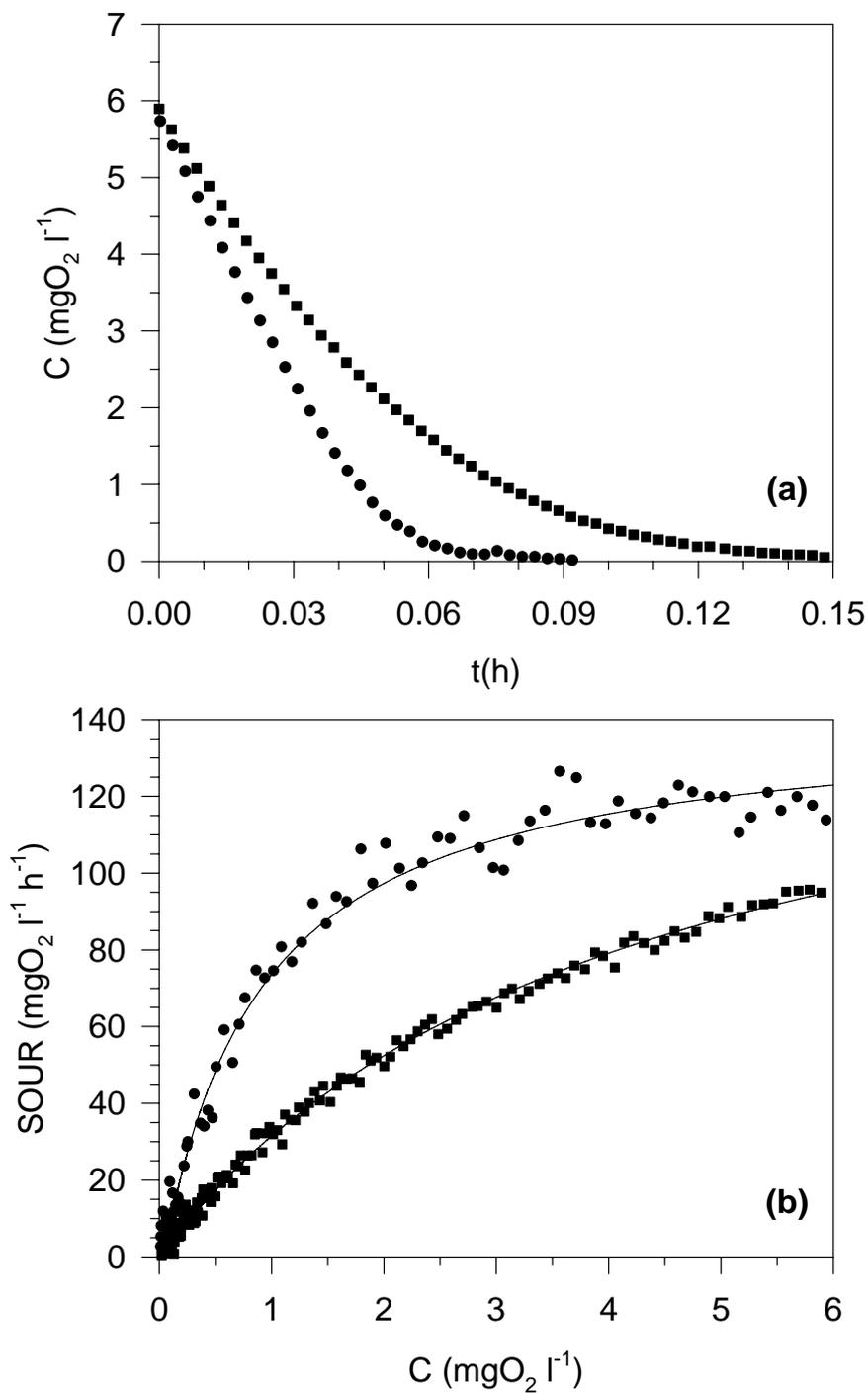


Figura 4.14. Ejemplos de curvas obtenidas con el respirómetro cerrado para dos concentraciones iniciales de nitrito: a) oxígeno disuelto (C) en función del tiempo y b) velocidad específica de respiración (SOUR) en función de C . Las líneas representan el ajuste de la ec.(4.38) a los datos experimentales.

En la Figura 4.15 se presenta el efecto de la concentración de nitrito, nitrato y amonio en los coeficientes $SOUR_m$ y K_O . El valor de $SOUR_m$ resultó aproximadamente constante para todas las condiciones ensayadas; asimismo, no se observaron diferencias para nitrito, nitrato y amonio (Fig. 4.15 a, c, e); el promedio general para $SOUR_m$ fue $133 \pm 16 \text{ mgO}_2 \text{ mgDQO}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Por otra parte, K_O no fue afectado por nitrato y amonio en las concentraciones ensayadas (Fig. 4.15 d,f); el promedio de K_O para los ensayos con nitrato y amonio fue $0.71 \pm 0.05 \text{ mgO}_2 \text{ l}^{-1}$. Sin embargo, el valor de K_O aumentó de $0.7 \pm 0.2 \text{ mgO}_2 \text{ l}^{-1}$ para nitrito = 0 hasta $4.6 \pm 1.2 \text{ mgO}_2 \text{ l}^{-1}$ para una concentración de nitrito = 1360 mgN l^{-1} (Fig. 4.15b).

Es importante destacar que en estos experimentos concentraciones de NAT hasta 3000 mgN/L no produjeron inhibición de la respiración (Fig. 4.15e,f). Este resultado es coherente con el ensayo del efecto del pH descrito en la sección previa y confirma que la inhibición observada en la Figura 4.13a se debe realmente a un efecto del pH y no a la toxicidad del amoníaco. Asimismo, a pesar que se observa un aumento en el valor de K_O con el incremento en la concentración de nitrito (Fig. 4.15a,b), la Figura 4.15c,d indica que no hubo efecto del nitrato dentro del intervalo de concentraciones ensayadas. Como nitrito y nitrato son similares en términos de carga neta, tamaño y composición (Stein y Arp, 1998), los resultados sugieren que el efecto inhibitorio del nitrito no se debería a la molécula en sí sino a un producto asociado a la química del mismo.

El valor de K_O en ausencia de nitrito obtenido en este trabajo ($0.7 \pm 0.2 \text{ mgO}_2/\text{l}$) resultó similar al informado por otros autores. Stenstrom y Poduska (1980) realizaron una revisión bibliográfica con relación al requerimiento de oxígeno de los microorganismos nitrificantes encontrando valores de K_O comprendidos entre 0.25 y 2.0 mgO_2/l ; recientemente el valor adoptado para diseño y simulación es 1 mgO_2/l (Henze y col., 2002). Surmacz-Gorska y col. (1996) estudiaron el efecto de la concentración de amonio en la velocidad de respiración de los microorganismos nitrificantes. Estos autores encontraron que la velocidad de respiración aumentaba con la concentración de amonio hasta un cierto punto a partir del cual comenzaba a disminuir debido, según los autores, a una inhibición por sustrato. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la velocidad de respiración se calculó a partir de datos obtenidos en un reactor batch secuencial operado bajo tres condiciones diferentes de carga, donde las concentraciones de amonio siempre eran inferiores a 20 mgN/l. Painter (1970) informó que la toxicidad del nitrito en *Nitrosomonas sp.* ocurre a concentraciones de nitrito superiores a 420 mgN/l en experimentos efectuados a diferentes valores de pH. Estudios posteriores demostraron que los microorganismos nitrificantes son muy sensibles a la acumulación del nitrito (Anthoniesen y col., 1976). Zumft (1993) informó que muchas especies de bacterias son susceptibles a la toxicidad del nitrito a causa de la formación del complejo metal-nitrosyl que ocurre cuando los iones NO^+ o los radicales NO^\cdot interactúan con enzimas bacterianas. Los radicales se forman espontáneamente del nitrito siendo esta reacción más favorable en medio ácido. En este sentido, Stein y Arp (1998) observaron una importante pérdida de actividad de la enzima amonio monooxigenasa (AMO,

primer paso en la oxidación del amonio) cuando un cultivo de *Nitrosomonas europaea* era expuesto a altas concentraciones de nitrito; según estos autores la AMO tiene cobre en su sitio activo el cual podría formar un complejo metal-nitrosyl determinando su inactivación. Asimismo, no observaron efecto del nitrato en la actividad de esta enzima.

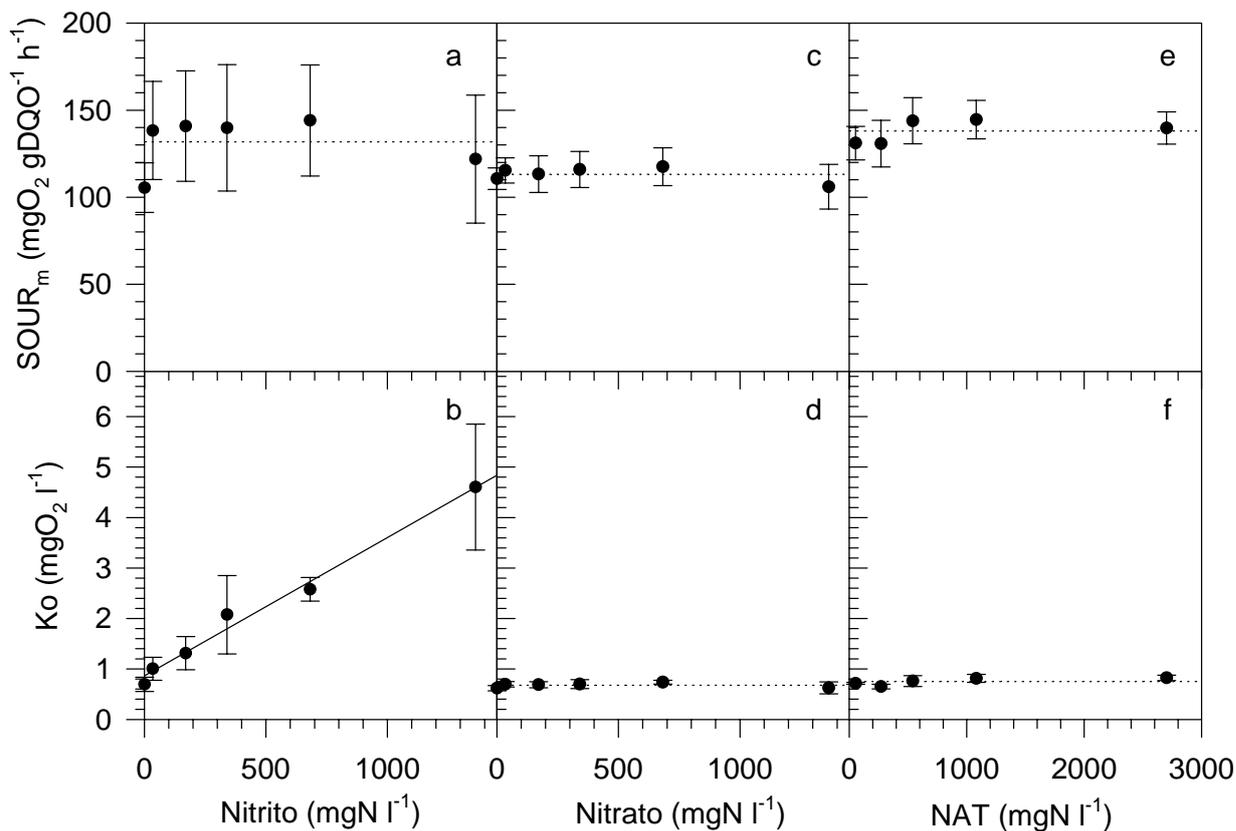


Figura 4.15. Efecto de la concentración de nitrito (a,b), nitrato (c,d) y amonio (e,f) en los coeficientes R_m y K_O (ec. 4.38). Los puntos corresponden a la media de cuatro determinaciones, las barras representan el desvío estándar.

Los resultados presentados en la Figura 4.15a,b son típicos de un inhibidor competitivo (Orhon y Artan, 1994). La inhibición competitiva se debe a que el sustrato (el oxígeno en este caso) y el inhibidor (el nitrito o alguna molécula asociada a éste) compiten por el mismo sitio enzimático. El inhibidor se une reversiblemente al sitio enzimático para formar un complejo enzima-inhibidor que no tiene (o es menor) actividad catalítica. La expresión para SOUR en presencia de un inhibidor competitivo (I) es:

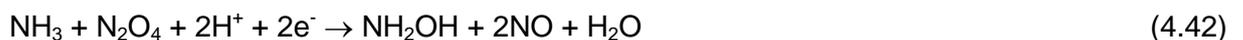
$$\text{SOUR} = \text{SOUR}_m \left[\frac{C}{K_o^T \left(1 + \frac{I}{K_i} \right) + C} \right] \quad (4.39)$$

donde K_i es la constante de disociación correspondiente al complejo enzima-inhibidor y K_o^T la constante de saturación para el oxígeno en ausencia de inhibidor. Si se comparan las ecs.(4.38) y (4.39) se demuestra que el valor de K_o en presencia de inhibidor es:

$$K_o = K_o^T \left(1 + \frac{I}{K_i} \right) = K_o^T + \frac{K_o^T}{K_i} I \quad (4.40)$$

La ec.(4.40) indica que en el caso de un inhibidor competitivo K_o aumenta linealmente con el incremento de la concentración de inhibidor, tal como se muestra en la Figura 4.15b. Por lo tanto, mediante regresión lineal de los valores de K_o en función de la concentración de nitrito se obtuvieron los siguientes coeficientes: $K_o^T = 0.8 \pm 0.1 \text{ mgO}_2/\text{l}$ y $K_i = 315 \pm 51 \text{ mgN/l}$ ($r^2 = 0.9870$).

Como se discutió previamente, es posible que una especie asociada a la presencia de nitrito, y no el nitrito en sí, sea la responsable de la inhibición ya que el nitrato (una especie muy similar a nitrito) no producía ningún efecto en la respiración dentro de las concentraciones ensayadas. La información disponible en literatura indica que el tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) podría ser realmente el inhibidor ya que compite con el oxígeno por la enzima del primer paso en la oxidación del amonio a nitrito. La oxidación de amonio esta catalizada por dos enzimas. La primera, amonio monooxigenasa (AMO), oxida amonio hasta hidroxilamina (NH_2OH); en esta etapa tanto el oxígeno molecular como el tetróxido de dinitrógeno pueden actuar como dadores de átomos de oxígeno (Schmidt y col., 2003):



La segunda enzima, hidroxilamina oxidorreductasa (HAO), cataliza la oxidación de hidroxilamina a nitrito:



Dos de los electrones liberados son consumidos por la AMO mientras que los otros dos son empleados o bien en la fijación de carbono para síntesis de biomasa o van a la cadena de transporte de electrones para generar ATP (Wood, 1986). Si la velocidad de la reacción (4.42) es menor que la de la reacción (4.41), entonces el N_2O_4 podría actuar como un inhibidor competitivo de la respiración. El N_2O_4 podría formarse abióticamente a partir de nitrito mediante las siguientes reacciones:



Si la concentración de nitrito aumenta, las reacciones (4.44) y (4.45) se desplazarían hacia la derecha determinando un incremento de la concentración de N_2O_4 el cual competiría con el oxígeno molecular por la AMO determinando una inhibición de la respiración de tipo competitivo, tal como se observó experimentalmente.

4.3. Conclusiones del Capítulo

Se determinaron los parámetros cinéticos y estequiométricos correspondientes a microorganismos heterótrofos y autótrofos empleando un respirómetro abierto; para ello los respirogramas obtenidos fueron interpretados matemáticamente empleando la ecuación de Monod para la dependencia de la velocidad de respiración exógena (R_{ex}) y para la velocidad de consumo de sustrato (R_s) con la concentración de sustrato (S). Se incluyó además un término que tenía en cuenta el período de arranque (*start-up*) del sistema biológico.

El estudio del efecto del tiempo de respuesta de la sonda de oxígeno disuelto en los respirogramas demostró que la sonda empleada tenía una respuesta que podía ser representada como un proceso de primer orden. La constante del electrodo resultó aproximadamente independiente de la concentración de oxígeno disuelto (OD). Las simulaciones numéricas de los experimentos de respirometría demostraron que la respuesta del electrodo no tuvo influencia en la estimación de la velocidad de respiración.

Se aplicó la técnica respirométrica en la determinación de los parámetros cinéticos y estequiométricos que caracterizan la biodegradación aeróbica de glucosa, lactosa y galactosa. *Los parámetros cinéticos correspondientes a glucosa indicaron que su biodegradación es más rápida que para los otros azúcares estudiados.*

Los respirogramas obtenidos por el agregado de una suspensión de suero de queso, amonio y una mezcla de suero + amonio demostraron que los procesos de biodegradación del

suero y amonio eran realizados por diferentes grupos de bacterias (heterótrofas y autótrofas respectivamente) los cuales podían ser estudiados en forma independiente. Asimismo los respirogramas correspondientes al suero reflejaron solamente la oxidación del carbono y no la oxidación del nitrógeno orgánico por parte de los microorganismos nitrificantes. Los coeficientes cinéticos correspondientes a la biodegradación del suero resultaron mayores que para los azúcares estudiados indicando que los microorganismos estudiados estaban mejor adaptados al suero; sin embargo el valor de K_S correspondiente al suero resultó el doble que el obtenido para lactosa y 10 veces mayor que para glucosa.

Se estudió mediante respirometría abierta el proceso de nitrificación biológica de amonio en dos tipos de barros activados: un barro obtenido de la planta alimentada con el modelo de efluente de la industria láctea (Barros L) y una muestra proveniente de una planta alimentada con un medio selectivo para bacterias nitrificantes (Barros N). Por comparación de los valores de los coeficientes cinéticos correspondientes a los Barros N y L se demostró que había una mayor proporción de microorganismos nitrificantes en los primeros, consistente con el uso de un medio selectivo para estas bacterias; a partir de los resultados obtenidos se estimó que la biomasa autótrofa en los Barros L era un 14 a 19% de la biomasa total.

Los resultados obtenidos mediante respirometría abierta demostraron la necesidad de estudiar la cinética de biodegradación aeróbica para cada tipo de efluente en particular, incluso para el caso de compuestos tan similares como son los azúcares estudiados. La respirometría abierta demostró ser una técnica adecuada para obtener los coeficientes cinéticos y estequiométricos necesarios para modelar matemáticamente los procesos de oxidación biológica de compuestos de carbono y nitrógeno en un sistema de barros activados.

Los experimentos de respirometría cerrada demostraron que la velocidad de respiración de las bacterias nitrificantes tenía un máximo para un pH comprendido entre 7 y 8. El efecto de la concentración de oxígeno disuelto en la velocidad de respiración fue modelado con una ecuación tipo Monod. No se observó efecto de amonio o nitrato en el valor de los coeficientes de la ecuación empleada dentro del intervalo estudiado de concentraciones. Por el contrario, el efecto del nitrito resultó similar al producido por el agregado de un inhibidor competitivo de la respiración de los microorganismos nitrificantes. La información disponible en literatura indica que el tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) podría ser realmente el inhibidor ya que compite con el oxígeno por la enzima del primer paso en la oxidación del amonio a nitrito.

5. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE REMOCIÓN DE CARBONO Y NITRÓGENO EN EFLUENTES DE LA INDUSTRIA LÁCTEA MEDIANTE BARROS ACTIVADOS - RESULTADOS

En el presente Capítulo se describe la optimización de un proceso de remoción biológica de carbono y nitrógeno para efluentes de la industria láctea empleando el programa SSSP (Simulation of Single-Sludge Processes). En la primera parte se define un sistema de barros activados típico y se hace una revisión bibliográfica con el objeto de definir el caudal y la composición (en términos del modelo empleado) de un efluente proveniente de la industria láctea. Una vez definido el sistema y las condiciones de operación se simula su comportamiento empleando dos conjuntos de coeficientes cinéticos y estequiométricos: a) un conjunto de coeficientes sugeridos en literatura para efluentes domésticos (ED) y b) un conjunto de coeficientes específicos para efluentes de la industria láctea (EIL) determinados experimentalmente como se describió en el capítulo anterior. En la segunda parte se estudian diferentes modificaciones del sistema de tratamiento inicial con el objeto de mejorar su desempeño en términos de remoción de materia orgánica y nitrógeno. En todos los casos se evalúa la producción de barros (P_X) y la potencia de aireación (P_A), los dos principales costos de operación en plantas de este tipo.

5.1. Definición del sistema de tratamiento

En la Figura 5.1 se presenta una planta típica de barros activados (Higa, 2000); el sistema está compuesto por un sedimentador primario para remover sólidos gruesos, un tanque de aireación donde ocurren las reacciones biológicas, un sedimentador secundario donde se separan los microorganismos del efluente tratado y un tanque de cloración final del efluente. Con el objeto de mantener una concentración alta de microorganismos, una parte de los barros del sedimentador secundario es reciclada hacia el tanque de aireación. El exceso de lodos del sedimentador secundario conjuntamente con los barros del sedimentador primario son estabilizados en espesador/digestor anaerobio y posteriormente son secados y llevados a disposición final. Es importante recalcar que mediante el programa SSSP solamente se puede simular los tanques aeróbicos y anóxicos (sin oxígeno, con nitratos).

La edad de lodos o tiempo de residencia celular (θ_X) y el tiempo de residencia hidráulico (θ_H) son los parámetros fundamentales en el diseño de sistemas de tratamiento por barros activados (Orhon y Artan, 1994). La edad de lodos representa el tiempo de residencia medio de los sólidos en el sistema y se define como el cociente entre la biomasa total en el sistema ($V X$) y la biomasa que sale diariamente del mismo ($Q_W X_R$); por otra parte, el tiempo de residencia

hidráulico es el cociente entre el volumen del sistema (V) y el caudal de líquido ingresante (Q_0). De esta manera, si se conoce Q_0 y se define un valor deseado para el tiempo de residencia hidráulico (θ_H) entonces queda determinado el volumen del reactor: $V = Q_0 \theta_H$.

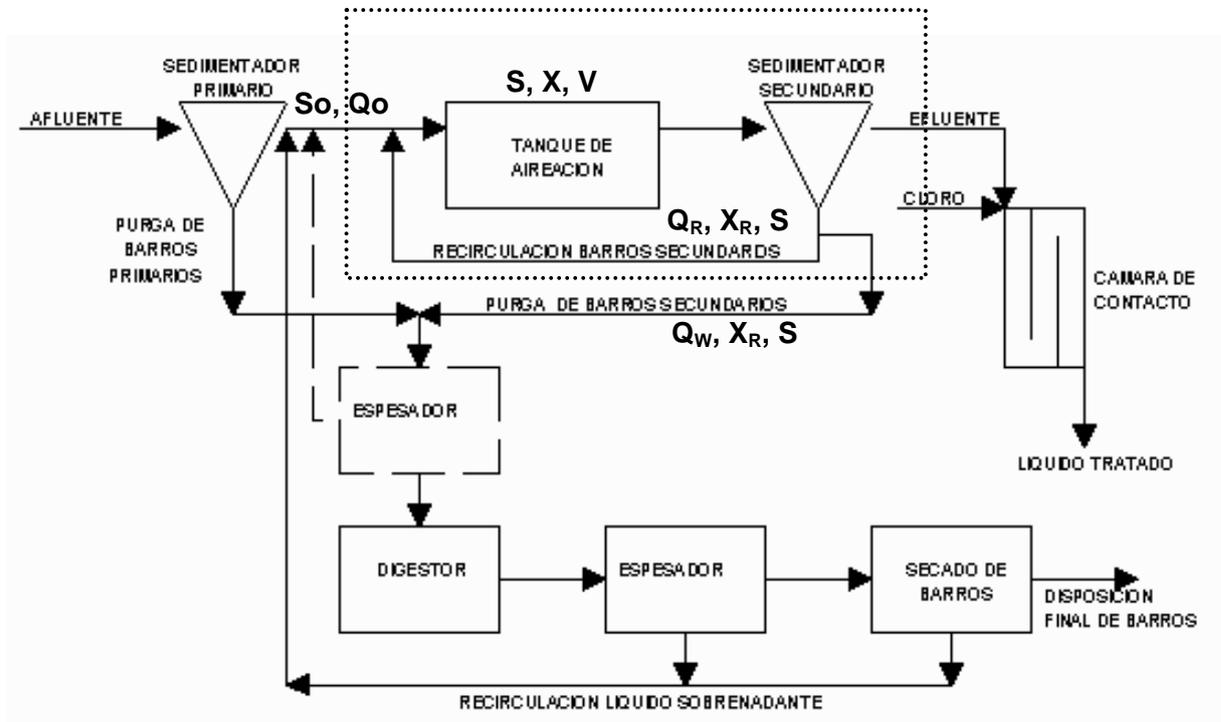


Figura 5.1. Esquema de una planta de barros activados. El recuadro punteado indica la sección de la planta que puede ser simulada con el programa SSSP

Debido a que el desempeño del sistema depende principalmente del buen funcionamiento del sedimentador secundario, los tiempos de residencia celular e hidráulico generalmente se eligen en base a este criterio, es decir para obtener una biomasa floculenta que tenga buenas propiedades de sedimentación (Orhon y Artan, 1994); en la Tabla 5.1 se muestran los valores recomendados para efluentes cloacales. Asimismo, en la Tabla 5.2 se presentan algunos ejemplos de plantas de tratamiento de efluentes por barros activados en funcionamiento en Argentina. Como puede observarse los valores de θ_H y θ_X empleados para el tratamiento de efluentes industriales son relativamente altos comparados con los valores recomendados en la Tabla 5.1 para efluentes cloacales. En base a los datos de la Tabla 5.2 y teniendo en cuenta que en el presente trabajo se estudia un efluente industrial proveniente de la industria láctea, se seleccionó un tiempo de residencia hidráulico $\theta_H = 48$ horas para todas las simulaciones.

Tabla 5.1. Valores de edad de lodos (θ_x) y tiempo de residencia hidráulico (θ_H) recomendados para obtener buena sedimentabilidad de barros en plantas de tratamiento de líquidos cloacales (Orhon y Artan, 1994)

Parámetro	Sistema convencional	Aireación extendida
θ_x (d)		
Cálido	3 – 6	10 – 20
Clima Templado	5 – 10	20 – 30
Frío	10 – 15	>30
θ_H (h)	3 – 8	12 – 36

Tabla 5.2. Ejemplos de algunas plantas de tratamiento biológico de efluentes de Argentina

Planta de tratamiento	Tipo de efluente	Caudal (m^3/d)	Tratamiento primario	Tratamiento secundario	θ_H (h)	θ_x (d)	Referencia
Volswagen Argentina S.A.	Industrial + Cloacal	2760	Separación de metales	Aeróbico	--	--	Pelizzari, 2001a
Maprimed S.A.	Industrial	720	Nutrientes	Aeróbico	--	--	Pelizzari, 2001b
Mc Cain Argentina S.A.	Industrial	10000	Filtros	Anaeróbico + aeróbico	32	17	Pelizzari, 2001c
Eastman Chemical S.A.	Industrial	156	Adición nutrientes	Anaeróbico + aeróbico	93	--	Franzoni, 2002
Procesadora de Huevos	Industrial + Cloacal	432	Separación de grasas	Aeróbico	52	4.1	Navarro y Palladino, 1999
Planta Chapelco	Cloacal	42 - 328	Separación de sólidos	Anóxico + Aeróbico	--	15	Botta y col., 2004
Planta Depuradora Norte	Cloacal	80400	Rejas, desarenador y sedim.	Aeróbico	4	3.3	Aguas Argentinas

Los sistemas de tratamiento biológico de efluentes mediante barros activados generalmente requieren importantes inversiones de dinero y por lo tanto solamente son económicamente viables para grandes empresas. Según las últimas estadísticas de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación (S.A.G.P. y A.) el 50 – 55% de la producción de leche es procesada por este tipo de empresas. Tomando en cuenta que en 2002 la producción anual de leche fue 8111 millones de litros y que aproximadamente son 10 a 12 las empresas con alta capacidad de procesamiento, el caudal promedio de leche procesada por la industria resulta $2000 \text{ m}^3/\text{d}$ (CIL, 2003). Asimismo, se estima que estas industrias generan en promedio 5 litros de aguas residuales por litro de leche procesada (CNMA, 1998) que corresponde aproximadamente a $Q_0 = 10000 \text{ m}^3/\text{d}$ de aguas residuales a tratar para este tipo de plantas; este caudal (Q_0) será empleado en todas las simulaciones. Teniendo en cuenta que el tiempo de residencia hidráulico seleccionado para las simulaciones es de 48 hs. (2 d), el volumen total del sistema de tratamiento empleado en las simulaciones resulta $V = 20000 \text{ m}^3$.

5.2. Composición del agua residual

Los efluentes líquidos de las industrias lácteas presentan una composición variada y depende de los productos elaborados (Tabla 5.3) debido a que en general las principales fuentes de contaminantes son las pérdidas de producto durante la fabricación de quesos, cremas, manteca y el suero de queso en los casos en que se desecha (CNMA, 1998). La DQO en este tipo de efluentes es aportada principalmente por lactosa, proteínas y aminoácidos provenientes del suero. Las fuentes principales de nitrógeno del agua residual son proteínas, aminoácidos y amonio, sin embargo, la cantidad relativa de cada uno depende del grado de hidrólisis y amonificación que ocurra (Atkinson y Mavituna, 1991; Ghaly y col., 2003). Teniendo en cuenta que en un suero de queso el nitrógeno orgánico (proteínas + aminoácidos) representa el 83% del Nitrógeno Total Kjeldahl (NTK = nitrógeno orgánico + amoniacal) mientras que el 18% restante es nitrógeno amoniacal (Ghaly y col., 2003), es evidente que el porcentaje de nitrógeno orgánico en el agua residual debe ser igual o menor al valor correspondiente al suero debido al proceso de hidrólisis y amonificación. Por otra parte, se han identificado en el suero varias vitaminas (biotina, colina, ácido nicotínico, ácido pantoténico, piridoxina, riboflavina y tiamina) (Atkinson y Mavituna, 1991) y minerales (sodio, potasio, calcio, magnesio, hierro, fósforo, azufre y cloro) (Ghaly y col., 2003) que hacen que los efluentes de la industria láctea sean particularmente aptos para el tratamiento biológico. Por otra parte, si se comparan los efluentes de los procesos de producción con los efluentes de las industrias (Tabla 5.3) puede observarse que en general estos últimos tienen una menor carga orgánica y una menor relación DQO:NTK debido principalmente a los procesos de lavado de torres de secado y/o el mezclado con aguas cloacales (CNMA, 1998).

Tabla 5.3. Composición de aguas residuales provenientes de diferentes procesos e industrias lácteas.

	DQO (mg/l)	NTK (mgN/l)	DQO:NTK		Referencias
Efluente de producción					
Queso, caseína	16000	200	80	N	Donkin (1997)
Suero	70000	1400	50	N	Donkin (1997)
Suero	68050	1560	44	N	Ghaly y col. (2003)
Leche en polvo, manteca	3000	70	43	N	Donkin (1997)
Efluente de la empresa					
FFU – Chilton	3000	96	31	N	Kim y col. (2001)
Adell Corporation	5428	184	29	N	Kim y col. (2001)
Alto Dairy Coop.	1016	91	11	C	Kim y col. (2001)
Mullins Cheese, Inc.	1125	135	8	C	Kim y col. (2001)
Packerland Whey	6000	750	8	C	Kim y col. (2001)

N: efluente limitado en nitrógeno, C: limitado en carbono

La relación DQO:NTK óptima para satisfacer el requerimiento nutricional de los microorganismos heterótrofos puede estimarse si se conoce el rendimiento en biomasa (Y_H) y la cantidad de nitrógeno en la biomasa (i_{XB}) (Irvine y Bryers, 1985). La biomasa heterotrófica (X_H) formada a partir de una cierta cantidad de DQO (sustrato orgánico, S_S) es: $X_H = Y_H S_S$. Asimismo, la cantidad mínima de nitrógeno (expresada como NTK) que se requiere para sintetizar la biomasa es: $N = i_{XB} X_H = i_{XB} Y_H S_S$. Por lo tanto, la relación S_S/N resulta: $S_S/N = 1/(i_{XB} Y_H)$. Si se expresa la biomasa en unidades DQO, el valor más comúnmente aceptado para i_{XB} es 0.086 gN/gDQO (Irvine y Bryers, 1985). Por otra parte, generalmente se acepta un valor de $Y_H = 0.6$ gDQO/gDQO (Orhon y Artan, 1994); de esta manera la relación resulta $S_S/N = 1/(i_{XB} Y_H) = 19.4$ gDQO/gN. En general en los cálculos se emplea una relación 20 gDQO/gN (Irvine y Bryers, 1985).

Una relación DQO:NTK > 20 gDQO/gN (Efluente tipo N) indica un exceso de DQO y por lo tanto debería agregarse nitrógeno para satisfacer los requerimientos nutricionales de los microorganismos heterótrofos. Por el contrario, si la relación DQO:NTK < 20 gDQO/gN (Efluente tipo C) el efluente tiene exceso de nitrógeno; en este caso el exceso de nitrógeno sirve como fuente de energía para los microorganismos autótrofos que en condiciones aerobias lo oxidan a nitrato. Los datos presentados en la Tabla 5.3 indican que las aguas residuales de las industrias lácteas pueden pertenecer a cualquiera de estos dos tipos de efluentes. Teniendo en cuenta estas características se propusieron dos composiciones para representar a estas dos clases de

efluentes de la industria láctea. El Efluente tipo N representa a un agua residual rica en lactosa, con pocas proteínas y amonio que determinan una relación DQO:NTK alta. Por el contrario, el Efluente tipo C representa un agua residual con una baja relación DQO:NTK determinada por una baja concentración de lactosa y alta en proteínas y amonio. En ambos casos se consideró que el nitrógeno protéico era un 25% del NTK y que 1 gramo de nitrógeno protéico aporta 8.9 gramos de DQO lentamente biodegradable (Regenstein y Regenstein, 1984). De esta manera, si se asume un cierto valor para la DQO total (en este caso 3000 mg/l) y una determinada relación DQO:NTK (8 y 30 gDQO/gN para los efluentes tipo C y N respectivamente), la composición del efluente en términos de DQO lentamente biodegradable (proteínas, X_S), DQO fácilmente biodegradable (lactosa, S_S), nitrógeno orgánico soluble biodegradable (nitrógeno protéico, S_{ND}) y nitrógeno amoniacal (S_{NH}) queda completamente definida (Tabla 5.4). Es importante destacar que como el programa SSSP estrictamente simula solamente las etapas aeróbicas y anóxicas del proceso, se supone que el efluente ya ha pasado por un tratamiento primario (rejillas, filtros o sedimentador). Asimismo, se supuso que el ingreso de biomasa por la corriente de entrada es despreciable.

Tabla 5.4. Composición de los efluentes empleados en las simulaciones.

		Tipo N	Tipo C
Componente	DQO total (mg/l)	3000	3000
	NTK (mgN/l)	100	375
	DQO:NTK	30	8
Lactosa	S_S (mgDQO/l)	2778	2164
Proteínas	X_S (mgDQO/l)	222	836
Nitrógeno protéico	S_{ND} (mgN/l)	25	94
Nitrógeno amoniacal	S_{NH} (mgN/l)	75	281

5.3. Coeficientes cinéticos y estequiométricos empleados en las simulaciones

La factibilidad del tratamiento biológico está determinada por los parámetros cinéticos y estequiométricos que definen la biodegradabilidad del efluente y el desarrollo de la biomasa (Orhon y Artan, 1994). Sin embargo, tanto el significado como el valor de un determinado coeficiente depende del modelo empleado para representar el proceso en estudio, en este caso el modelo ASM Nro.1. En la Tabla 5.5 se presentan los coeficientes correspondientes a este modelo sugeridos por Henze y col. (1986) correspondientes a aguas residuales domésticas (coeficientes

ED) los cuales son empleados comúnmente para el diseño de los sistemas de tratamiento cuando no se tiene otra información (Orhon y Artan, 1994). Sin embargo, en el caso de efluentes industriales estos valores pueden diferir en mayor o menor grado; por lo tanto, la correcta asignación del valor de los coeficientes es fundamental para obtener simulaciones más cercanas a la realidad. En la Tabla 5.5 se presentan los parámetros cinéticos y estequiométricos correspondientes a la biodegradación aeróbica del efluente modelo de la industria láctea empleados (coeficientes EIL); algunos fueron determinados experimentalmente tal como se explicó previamente mientras que otros fueron asumidos iguales a los coeficientes ED.

Tabla 5.5. Coeficientes cinéticos y estequiométricos empleados en las simulaciones

	Coeficientes ED (Henze y col., 1986)	Coeficientes EIL (Este trabajo)
Heterótrofos		
μ_{\max} (d ⁻¹)	6.0	1.18*
K_S DQO (gDQO m ⁻³)	20	26.3*
K_S O ₂ (gO ₂ m ⁻³)	0.2	0.2
Y_H (gDQO gDQO ⁻¹)	0.67	0.74*
b_H (d ⁻¹)	0.62	0.62
η_g (adimensional)	0.8	0.8
K_S NO ₃ (g N m ⁻³)	0.5	0.5
k_h (d ⁻¹)	3.0	3.0
K_X (gDQO gDQO ⁻¹)	0.03	0.03
η_h (adimensional)	0.4	0.4
k_a (m ³ d ⁻¹ gDQO ⁻¹)	0.16	0.16
f_p (gDQO gDQO ⁻¹)	0.08	0.08
i_{XB} (gN gDQO ⁻¹)	0.086	0.086
i_{XP} (gN gDQO ⁻¹)	0.06	0.06
Autótrofos		
μ_{\max} (d ⁻¹)	0.8	0.29*
K_S NH ₄ (gN m ⁻³)	0.4	7.8*
K_S O ₂ (gO ₂ m ⁻³)	1.0	0.8*
Y_A (gDQO gN ⁻¹)	0.24	0.31*
b_A (d ⁻¹)	0.12	0.04

* Determinados en este trabajo para el modelo de efluente de la industria láctea

5.4. Requerimientos de optimización del sistema de tratamiento

La producción de barros (P_X) y la potencia de aireación (P_A) son los dos principales costos de operación en sistemas de barros activados (Lippel Sant'Anna Jr., 2005). El tratamiento y disposición del exceso de barros comprende entre un 25 – 35% del costo operativo del sistema de tratamiento (Weijers, 2000) mientras que el costo asociado a la aireación puede llegar hasta un 80% (Kadar y Siboni, 1998). Debido a que el costo del tratamiento y disposición de barros y la potencia de aireación comprenden más del 95% del costo total de operación (Vanrolleghem y Gillot, 2002; Bertello y col., 2005), el efecto de la potencia de bombeo en el costo de operación puede ser despreciado. La optimización del sistema de tratamiento no solo debe tener en cuenta que la calidad del efluente cumpla con la legislación vigente sino además la minimización de producción de barros y la potencia de aireación para reducir costos. De esta manera, la restricción referente a la calidad del efluente limita la reducción de los costos de operación. Cabe destacar que si no se tiene en cuenta esta restricción, se llega a la conclusión de que para minimizar los costos la mejor solución consiste en no realizar ningún tratamiento (Weijers, 2000).

5.4.1. Calidad del efluente final

En la Tabla 5.6 se presentan algunos valores de descargas límites admisibles a cuerpos de agua superficiales en Buenos Aires y se comparan con los valores vigentes en Europa. En la provincia de Buenos Aires se encuentra vigente la Resolución Nro. 336/03 de la Autoridad del Agua de la Provincia de Buenos Aires, modificatoria de la Resolución AGOSBA Nro. 389/98. Con relación a los compuestos de nitrógeno la nueva resolución presenta tres parámetros: nitrógeno amoniacal, nitrógeno orgánico y nitrógeno total Kjeldahl (NTK), siendo éste último la suma de los dos anteriores. De esta manera, la Resolución 336/03 no fija un límite de descarga para el nitrógeno total ($N_T = NTK + \text{nitrito} + \text{nitrato}$) y las empresas solamente están obligadas a oxidar el amonio o el nitrógeno orgánico hasta nitrito o nitrato para hasta alcanzar los límites exigidos. Por lo tanto, actualmente se pueden descargar grandes cantidades de nitratos (los cuales favorecen o aceleran el proceso de eutrofización de los cuerpos receptores) sin violar la ley. Sin embargo en otras provincias argentinas como en Santa Fe, así como también en Europa, se fijan límites para la descarga de nitrógeno total. Esto fuerza a las industrias a que deban mejorar sus procesos de tratamiento para reducir el contenido de nitrógeno total incorporando una etapa de desnitrificación. A los efectos de realizar la optimización del sistema de tratamiento se adoptaron los siguientes valores como objetivos (restricciones de calidad) para el efluente final (EF): $DQO_{EF} < 125 \text{ mg/L}$, $DBO_{5EF} < 50 \text{ mg/L}$, Nitrógeno Amoniacal (S_{NH}) $< 25 \text{ mgN/L}$. Asimismo, aunque en la Provincia de Buenos Aires no se exige remoción de nitrógeno, es conveniente que se tenga esto en cuenta ante una eventual modificación de la legislación; por lo tanto la optimización debería tender a lograr una concentración total de nitrógeno en el efluente final cercana a 15 mgN/L .

Tabla 5.6. Descargas límites admisibles a un cuerpo de agua superficial

Parámetro	Buenos Aires	Europa
	(Res. 336/03)	(91/271/EEC)
DBO₅ (mg/l)	50	25
DQO (mg/l)	250	125
Nitrógeno Amoniacal (mgN/l)	25(a)	--
Nitrógeno Orgánico (mgN/L)	10(a)	--
NTK (mgN/l)	35(a)	--
Nitrógeno total (mgN/l)	--	15

(a) Exigidos para descargas en cuerpos de agua favorables a procesos de eutroficación. De ser necesario se fijará la carga total diaria permisible (Kg/d) de fósforo total y nitrógeno total.

Generalmente el principal aporte de DQO y DBO₅ del efluente final no proviene de compuestos en solución sino de los sólidos en suspensión que se fugan del sedimentador secundario (Orhon y Artan, 1994); sin embargo el programa de simulación empleado asume que el sedimentador secundario tiene una eficiencia del 100% y por lo tanto se subestima la DQO de la corriente de salida. En general, la eficiencia de los sedimentadores secundarios cuando funcionan correctamente es mayor al 99% (Orhon y Artan, 1994; Metcalf y Eddy, 1995); a los efectos del cálculo se asumirá que la concentración de sólidos suspendidos en el efluente del sedimentador secundario es el 0.5% de la concentración de sólidos (expresados como mgDQO/L) al ingreso del mismo, es decir que se supone una eficiencia del 99.5%. Por lo tanto, la DQO del efluente final (DQO_{EF}) es:

$$DQO_{EF} = S_S + 0.005 X_F \quad (5.1)$$

donde S_S es la concentración de sustrato fácilmente biodegradable y X_F es la concentración total de sólidos en el último tanque, antes del ingreso al sedimentador secundario. Generalmente se asume una relación $DBO_5/DQO = 0.40$ (Orhon y Artan, 1994); como el valor máximo permitido para la DBO₅ del efluente final (DBO_{5EF}) es de 50 mg/L, esto implica un valor máximo para la DQO_{EF} de 125 mg/L. Es decir que si la DQO_{EF} es menor a 125 mg/L se cumplen simultáneamente los requerimientos de descarga para DQO y DBO₅.

El nitrógeno total del efluente final (N_{TEF}) incluye el aporte del nitrógeno amoniacal (S_{NH}), el nitrógeno soluble orgánico (S_{ND}), los nitratos (S_{NO}) y el nitrógeno proveniente de los sólidos que se

escapan del sedimentador secundario ($= 0.005 X_F$). Teniendo en cuenta que el contenido de nitrógeno de la biomasa es $i_{XB} = 0.086$ gN/gDQO, el valor de N_{TEF} resulta:

$$N_{TEF} = S_{NH} + S_{ND} + S_{NO} + 0.086 (0.005 X_F) \quad (5.2)$$

5.4.2. Cálculo de la producción de barros (P_X)

El exceso de barros generados durante el proceso debe ser retirado mediante la purga con el objeto de mantener una concentración adecuada de microorganismos en el sistema. Los barros deben ser posteriormente tratados para reducir su contenido de agua (espesamiento, deshidratación, secado) y estabilizar la materia orgánica (digestión, compostaje, oxidación) antes de ser llevados a disposición final (Metcalf y Eddy, 1995). Como en la mayoría de los casos el costo de estos tratamientos es proporcional a la cantidad de lodo tratado, es conveniente que la producción de barros sea la menor posible. Para calcular la producción de barros debe tenerse en cuenta que para sistemas con más de un tanque, el programa empleado en las simulaciones (SSSP) supone que la purga se realiza desde cada tanque con un caudal proporcional al volumen de éstos:

$$Q_{Pi} = Q_{PT} \frac{V_i}{V_T} \quad (5.3)$$

donde Q_{Pi} es el caudal de purga desde el tanque de volumen V_i , Q_{PT} es el caudal de purga total y V_T es el volumen total del sistema. En este caso el tiempo de residencia celular (θ_X) es:

$$\theta_X = \frac{\sum V_i X_i}{\sum Q_{Pi} X_i} \quad (5.4)$$

donde X_i es la concentración de lodos en el tanque i . Combinando las ecuaciones (5.3) y (5.4) se obtiene la siguiente expresión:

$$\theta_X = \frac{\sum V_i X_i}{\sum Q_{PT} \frac{V_i}{V_T} X_i} = \frac{V_T}{Q_{PT}} \quad (5.5)$$

El programa tiene como datos θ_X y V_T y calcula el caudal total de purga (Q_{PT}) y el caudal de purga desde cada tanque (Q_{Pi}) mediante las ecs. (5.5) y (5.3) respectivamente.

La producción total de barros (P_X) puede ser calculada mediante la siguiente expresión (Orhon y Artan, 1994):

$$P_X = \sum Q_{Pi} X_i \quad (5.6)$$

Combinando las ecs. (5.4) y (5.6) se obtiene la siguiente expresión:

$$P_X = \frac{\sum V_i X_i}{\theta_X} \quad (5.7)$$

la cual fue empleada para calcular la producción de barros de cada sistema estudiado.

5.4.3. Cálculo de la potencia de aireación (P_A)

Otro costo asociado a la operación de un sistema de barros activados está relacionado al gasto de energía para el suministro de oxígeno. La aireación debe ser suficiente para satisfacer el consumo de oxígeno de los microorganismos y además para mantener una cierta concentración de oxígeno de operación (C). En Argentina es muy común el uso de aireadores mecánicos superficiales; la capacidad de transferencia de oxígeno en condiciones normalizadas (N_O) para este tipo de aireadores varía entre 1.20 a 2.40 kgO_2/kWh . Con el objeto de tener en cuenta las condiciones de funcionamiento reales de campo se emplea la siguiente ecuación (Metcalf y Eddy, 1995):

$$N = \alpha N_O \left(\frac{\beta C_{ST} - C}{C_{S20}} \right) 1.024^{T-20} \quad (5.8)$$

donde N es la capacidad de transferencia de oxígeno en condiciones de campo (kgO_2/kWh), α es un factor de corrección que tiene en cuenta que la transferencia de oxígeno en el líquido del reactor puede ser menor que en agua, β es un factor de corrección por salinidad-tensión superficial, C_{S20} es la concentración de saturación de oxígeno en agua de red a 20 °C, C_{ST} es la concentración de saturación de oxígeno en agua de red a la temperatura y altitud de trabajo y T es la temperatura en grados Celsius. Los valores sugeridos de los coeficientes son (Metcalf y Eddy, 1995): $\alpha = 0.85$, $\beta = 0.9$, $N_O = 2 \text{ kgO}_2/\text{kWh}$, $C_{S20} = 9.0 \text{ mgO}_2/\text{l}$. Asimismo el programa asume que el producto $(\beta C_{ST}) = 9.0 \text{ mgO}_2/\text{l}$, por lo que $C_{ST} = 10.0 \text{ mgO}_2/\text{l}$ que corresponde a $T = 15 \text{ °C}$; empleando estos valores, la ecuación (5.8) resulta:

$$N = 0.17(9 - C) \quad (5.9)$$

donde C (mgO₂/l) es la concentración de oxígeno en el tanque y N (kgO₂/kWh) la capacidad de oxigenación en condiciones reales de operación. Si la concentración de oxígeno (C) en un tanque aireado se mantiene constante, la velocidad de consumo de oxígeno (R, grO₂m⁻³d⁻¹) en todo el volumen del reactor (V, m³) debe ser igual a la velocidad de suministro:

$$V R = 24000 P_A N = 24000 P_A 0.17(9 - C) \quad (5.10)$$

donde P_A es la potencia de aireación (kW) y el número 24000 tiene en cuenta el cambio de unidades de tiempo (hora/día) y masa de oxígeno (gr/kg). Reordenando la ecuación (5.10) se obtiene la siguiente expresión:

$$P_A = \frac{V R}{4080(9 - C)} \quad (5.11)$$

la cual fue empleada para estimar la potencia de aireación necesaria en cada tanque. En los casos en que hubiera más de un tanque, la potencia total de aireación se calculó como la suma de las potencias individuales aplicada a cada uno.

5.4.4. Estimación del costo de operación

Para el cálculo del costo de operación (CO, \$/d) del sistema de tratamiento se tuvo en cuenta solamente el costo para el tratamiento y disposición de barros (P_X, kgDQO/d) y la potencia de aireación (P_A, kW) debido a que entre ambos comprenden más del 95% del costo total (Vanrolleghem y Gillot, 2002; Bertello y col., 2005). El costo de operación se calculó mediante la siguiente expresión:

$$CO = \alpha_A P_A + \alpha_B P_B \quad (5.12)$$

donde $\alpha_A = 2.64$ \$/kWd y $\alpha_B = 0.25$ \$/kgDQO. El coeficiente α_A fue estimado en base al costo de la energía eléctrica de EDELAP que en 2005 es aproximadamente 0.11 \$/kWh; el valor de α_B se calculó respetando la relación entre ambos coeficientes sugerida por Vanrolleghem y Gillot (2002).

5.5. Simulación de diferentes sistemas de barros activados empleando el programa SSSP

En la presente sección se describe la utilización del programa SSSP para simular diferentes sistemas de barros activados. Con el objeto de acotar el universo de posibilidades se asumirá que se parte de un sistema de barros activados ya construido o configuración de referencia (ConfR) que trata el agua residual proveniente de una industria láctea, que puede tener alguna de las dos composiciones que se presentan en la Tabla 5.4 (Efluente Tipo N o Tipo C) y un caudal medio $Q_0 = 10000 \text{ m}^3/\text{d}$; el sistema cuenta con un único tanque de aireación que tiene un volumen $V = 20000 \text{ m}^3$ (esto determina un tiempo de residencia hidráulico $\theta_H = 2$ días) y es operado en principio con un caudal de reciclo $Q_R = Q_0$. En todas las modificaciones estudiadas de la configuración inicial del sistema se mantuvo constante el volumen total (V) (un aumento del volumen implicaría una inversión muy importante en construcción y espacio); salvo aclaración el caudal de reciclo (es decir, la potencia de bombeo) se mantuvo constante. Los resultados obtenidos para este caso serán tomados como valores de referencia para comparar el desempeño de diferentes modificaciones de la ConfR.

5.5.1. Un tanque de aireación (ConfR)

El sistema de tratamiento de efluentes por barros activados más sencillo consiste en un único tanque de aireación y un sedimentador secundario (Fig. 5.2). En este caso es evidente que solamente podrá haber oxidación de materia carbonácea y nitrificación, pero no habrá desnitrificación debido a que falta al menos una etapa anóxica.

5.5.1.1. Efecto del tiempo de residencia celular (θ_x)

Se estudió el efecto del tiempo de residencia celular en el desempeño del sistema utilizando dos conjuntos de coeficientes: el conjunto ED, correspondiente a efluentes domésticos, y el conjunto EIL, específico para efluentes de la industria láctea. En todos los casos se asumió que la concentración de oxígeno disuelto en el tanque de aireación (C) era de 4 mg/L .

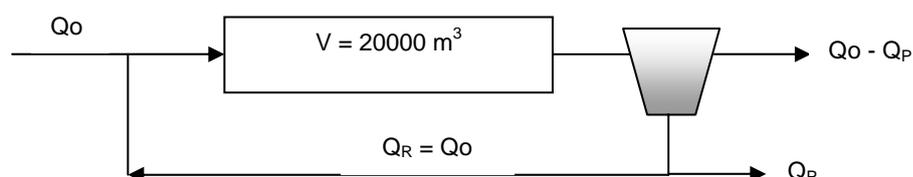


Figura 5.2. Sistema de tratamiento correspondiente a la configuración de referencia (ConfR)

En la Figura 5.3 se muestra el efecto del tiempo de residencia celular (θ_x) en la concentración de sustrato fácilmente biodegradable (S_s) y en la DQO del efluente final para el sistema correspondiente a la ConfR. Como puede observarse los resultados obtenidos dependen fuertemente de los coeficientes empleados en los cálculos. En general, empleando los coeficientes ED se obtienen valores de S_s y DQO_{EF} menores que empleando los coeficientes EIL; sin embargo, en todos los casos la DQO_{EF} y DBO_{5EF} resultan menores al requerimiento mínimo (125 mgDQO/L y 50mgDBO₅/L). Aunque los valores de S_s tienden a disminuir con el aumento de θ_x , el valor de DQO_{EF} aumenta debido al incremento en la concentración de biomasa en el tanque de aireación; como parte de los sólidos se escapan del sistema, esto determina el aumento de DQO_{EF} . Asimismo, estos resultados no dependen del efluente tratado (Tipo N o C) ya que la concentración de DQO en ambos casos era 3000 mg/L (Tabla 5.4).

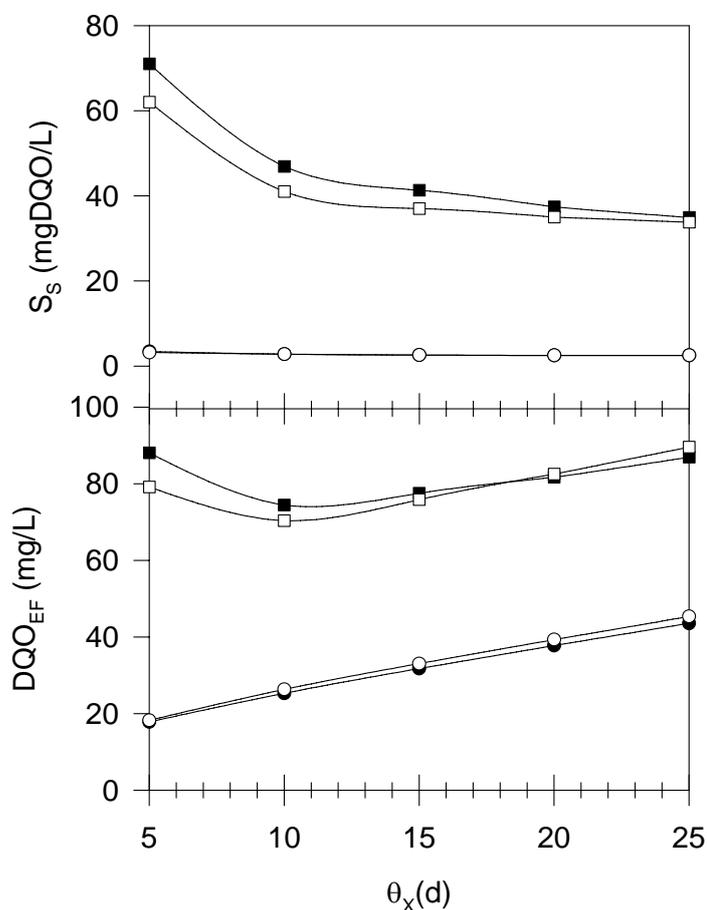


Figura 5.3. Efecto del tiempo de residencia celular (θ_x) en la concentración de sustrato fácilmente biodegradable (S_s) y en la DQO del efluente final (DQO_{EF}) para la ConfR empleando para las simulaciones los coeficientes ED (λ) y los coeficientes EIL (ν). Los símbolos llenos indican los resultados para el efluente Tipo N, los símbolos vacíos el efluente Tipo C.

La concentración de nitrógeno amoniacal (S_{NH}), nitratos (S_{NO}) y nitrógeno total del efluente final (N_{TEF}) depende tanto del conjunto de coeficientes empleados como del tipo de efluente tratado (Fig. 5.4). Como el efluente Tipo C contiene mayor contenido de nitrógeno que el efluente Tipo N, esto permite el desarrollo de microorganismos nitrificantes. Empleando los coeficientes ED se obtiene una oxidación casi completa del amonio a nitrato para todos los valores de θ_x ; sin embargo, para el caso del efluente Tipo C la concentración de nitrógeno amoniacal (S_{NH}) calculada empleando los coeficientes EIL solamente alcanza niveles cercanos al máximo permitido para valores de θ_x mayores a 15 días. De todas maneras, para el efluente Tipo C la concentración total de nitrógeno en el efluente final resulta siempre muy elevada (mayor a 240 mgN/L) debido a que en la configuración representada por la ConfR no se produce un grado de desnitrificación significativo; en este caso el principal aporte de nitrógeno al efluente final está dado por el amonio y los nitratos, siendo muy bajo el aporte de nitrógeno por parte de la biomasa que se fuga del sedimentador.

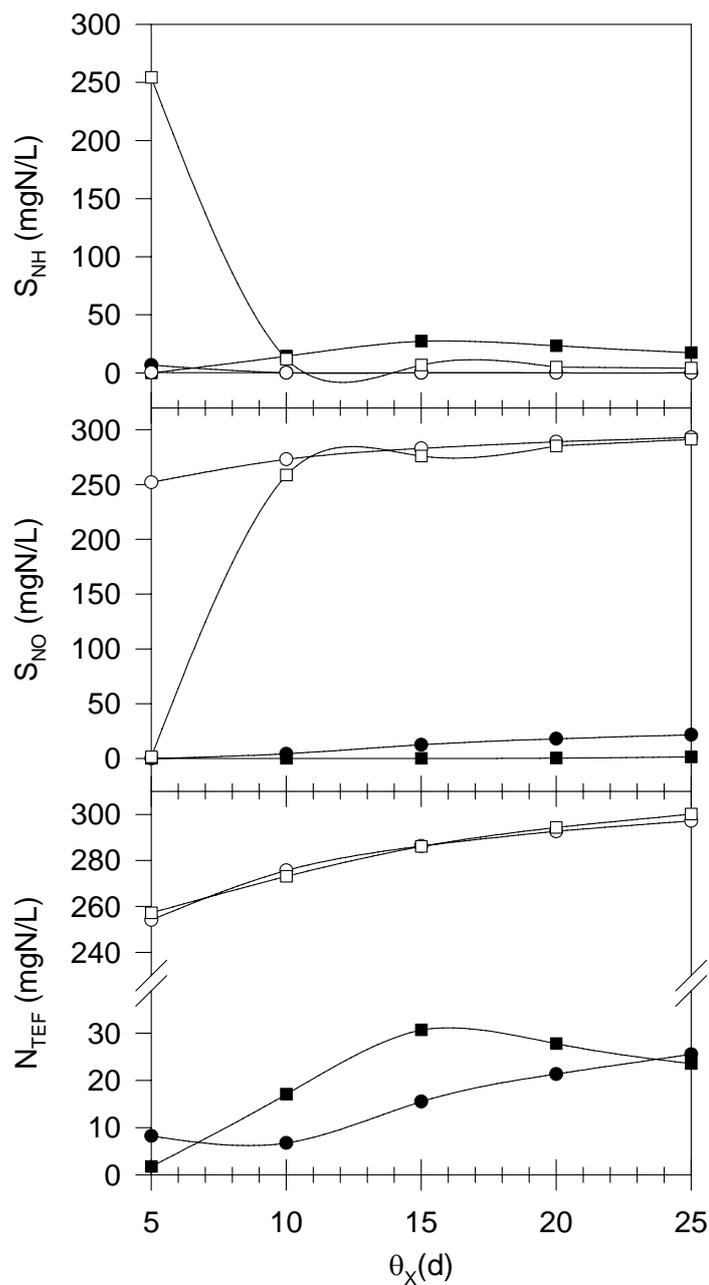


Figura 5.4. Efecto del tiempo de residencia celular (θ_x) en la concentración de nitrógeno amoniacal (S_{NH}), nitratos (S_{NO}) y nitrógeno total del efluente final (N_{TEF}) para la ConfR empleando para las simulaciones los coeficientes ED (λ) y los coeficientes EIL (ν). Los símbolos llenos indican los resultados para el efluente Tipo N, los símbolos vacíos representan el efluente Tipo C.

Teniendo en cuenta que el efluente Tipo C contiene 375 mgN/L (Tabla 5.4) y que la concentración de nitrógeno total a la salida del tratamiento es aproximadamente 280 mgN/L (Fig. 5.4), la eficiencia de remoción de nitrógeno en este caso fue del 25%. Para el efluente Tipo N las concentraciones de nitrógeno a la entrada y salida de la planta son 100 y 20 mgN/L respectivamente; en este caso la eficiencia de remoción de nitrógeno representa el 80%. Esta importante diferencia en la eficiencia de remoción de nitrógeno se debe a que la principal vía de eliminación de nitrógeno es por incorporación a la biomasa. La cantidad de biomasa formada depende principalmente de la concentración inicial de sustrato orgánico y como ésta es similar para ambos tipos de efluentes, la biomasa formada (y consecuentemente el nitrógeno eliminado) es aproximadamente similar; por lo tanto, cuanto mayor sea la concentración inicial de nitrógeno, menor será la eficiencia de remoción.

En la Figura 5.5 se observa que a medida que se aumenta el tiempo de residencia celular también se incrementa la potencia de aireación (P_A) pero disminuye la producción de barros (P_X) determinando un descenso neto en el costo de operación. En este sentido se llega a la conclusión de que convendría operar el sistema con un tiempo de residencia celular (θ_x) tan alto como se pueda ya que se disminuye P_X sin aumentar significativamente P_A . Sin embargo, a medida que aumenta θ_x también se incrementa la concentración de sólidos en el tanque de aireación (X_F) y esto podría llevar a una sobrecarga y eventual falla en el sedimentador secundario. Para evitar este problema Orhon y Artan (1994) recomiendan que en sistemas de aireación extendida la concentración de sólidos suspendidos volátiles (SSV) en el último tanque (anterior al sedimentador) no supere 5000 - 7000 mgSSV/L (7000 - 10000 mgDQO/L). Por lo tanto este valor impone un máximo para el θ_x de operación del sistema, el cual depende tanto del tipo de efluente tratado (N o C) como de los coeficientes (ED o EIL) empleados en los cálculos.

Con relación a la potencia de aireación para el caso del efluente Tipo C, en la Figura 5.5 se observa que es aproximadamente un 50% mayor que para el efluente Tipo N. Esto se debe a que el primero contiene una mayor concentración de amonio que permite el desarrollo de bacterias nitrificantes las cuales estaban prácticamente ausentes cuando se alimentaba con el efluente Tipo N. La presencia de bacterias nitrificantes determina un aumento en el requerimiento de oxígeno (por el proceso de nitrificación) y en la biomasa en el tanque de aireación; por consiguiente los valores de P_A , P_X (y por lo tanto CO) son mayores cuando la planta es alimentada con el efluente Tipo C que con el Tipo N. Nótese que cuando el tiempo de residencia celular es de 5 días las simulaciones empleando los coeficientes EIL indican que no hay desarrollo apreciable de bacterias nitrificantes ya que no hay formación de nitratos (Fig. 5.4); por lo tanto, en esta condición los valores de P_A y P_X son similares para ambos tipos de efluentes (Fig. 5.5).

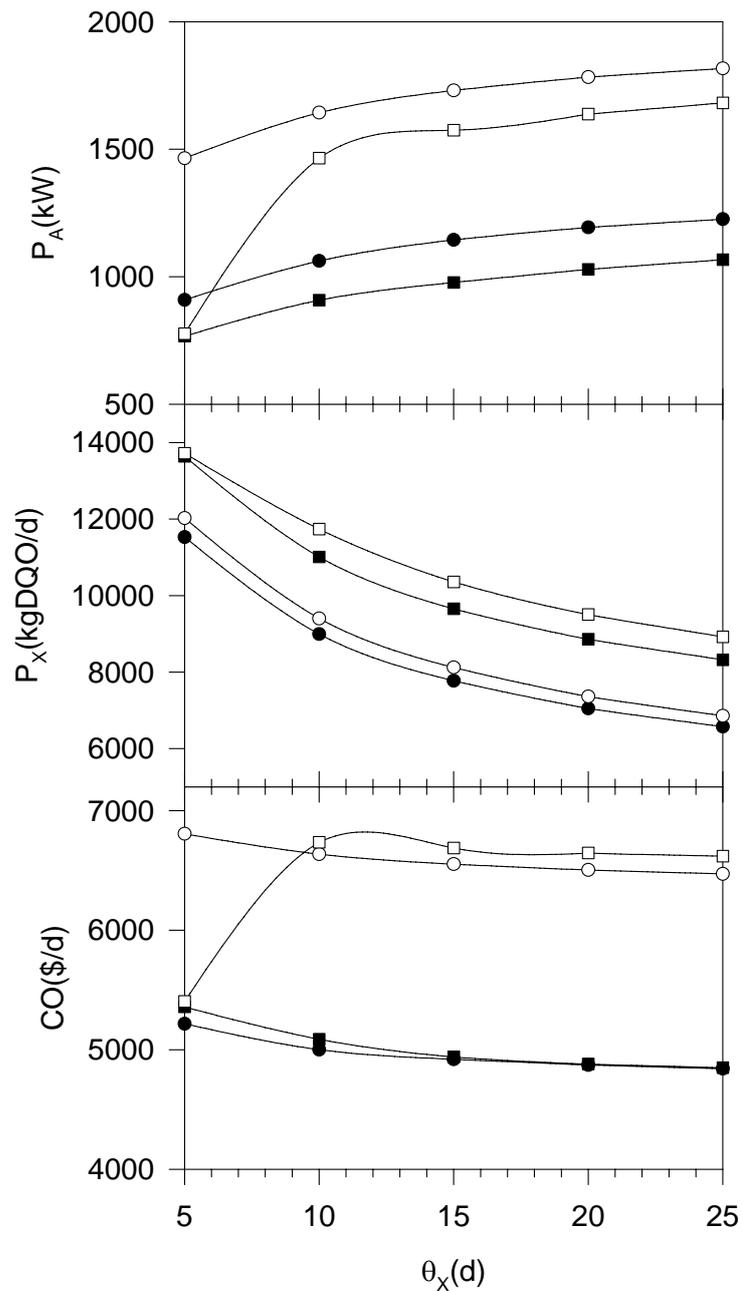


Figura 5.5. Efecto del tiempo de residencia celular (θ_x) en la potencia de aireación (P_A), la producción de barras (P_X) y el costo de operación (CO) para el sistema correspondiente a la ConfR empleando para las simulaciones los coeficientes ED (λ) y los coeficientes EIL (ν).

Los símbolos llenos indican los resultados para el efluente Tipo N, los símbolos vacíos representan el efluente Tipo C.

Los aireadores no solamente cumplen la función de proveer oxígeno al sistema sino además generan un efecto de turbulencia y mezclado del tanque. Es extremadamente importante comprobar las necesidades energéticas para el mezclado ya que, en muchos casos, la aireación puede no ser suficiente. Para aireadores mecánicos las necesidades energéticas típicas para mantener un régimen de mezcla completa varían entre 19 y 39 kWh cada 1000 m³ de tanque (Metcalf y Eddy, 1995). Teniendo en cuenta que el tanque de aireación sistema correspondiente a la ConfR tenía un volumen de 20000 m³ y que las potencias de aireación eran mayores a 800 kW (Fig. 5.5), el aporte de energía fue mayor a 40 kWh cada 1000 m³ de tanque; por lo tanto, resultó siempre mayor a los requerimientos mínimos para mezclado. Los valores obtenidos son típicos para plantas de este tipo. Por ejemplo, Navarro y Palladino (1999) emplearon un simulador para estudiar el comportamiento de una planta de barros activados que trataba un efluente proveniente de una industria procesadora de huevos rico en proteínas, con una DBO₅ de 2100 mg/L y calcularon un requerimiento de potencia de aireación de 39 kWh cada 1000 m³ de tanque.

5.5.1.2. Efecto de la concentración de oxígeno disuelto (C) en el tanque de aireación

La concentración de oxígeno disuelto (C) en el tanque de aireación es una variable muy importante ya que, en ciertos casos, puede determinar el desempeño del sistema de tratamiento. En todos los cálculos previos se asumió que $C = 4 \text{ mgO}_2/\text{L}$; sin embargo para ahorrar energía, en la mayoría los casos las plantas son operadas tratando de mantener el oxígeno entre 1 y 2 mg/L ya que esta concentración se considera suficiente para que no haya limitación de la velocidad de oxidación de materia carbonácea.

A los efectos de simular el sistema de tratamiento representado por la ConfR el tiempo de residencia celular se fijó en 20 días para conseguir un buen grado de nitrificación y se varió la concentración de oxígeno disuelto en el tanque de aireación. Los resultados obtenidos siguieron la tendencia general mostrada en la sección anterior. En general, cuando se utilizan los coeficientes ED el desempeño del sistema en términos de remoción de DQO (Fig. 5.6) y amonio (Fig. 5.7) es superior al resultado empleando los coeficientes EIL. Para todas las concentraciones de oxígeno disuelto ensayadas los valores de DQO_{EF} y nitrógeno amoniacal resultan menores a los máximos que se tenían como objetivo del tratamiento. Sin embargo; para concentraciones de oxígeno disuelto menores a 1.5 mgO₂/L se observa una limitación de la nitrificación, por lo tanto se obtienen valores altos de amonio y bajos de nitratos (Fig. 5.7). Asimismo, para el caso del efluente Tipo C, la concentración de nitrógeno amoniacal (S_{NH}) calculada empleando los coeficientes EIL solamente alcanza niveles cercanos al máximo permitido para concentraciones de oxígeno disuelto mayores a 1.0 mgO₂/L

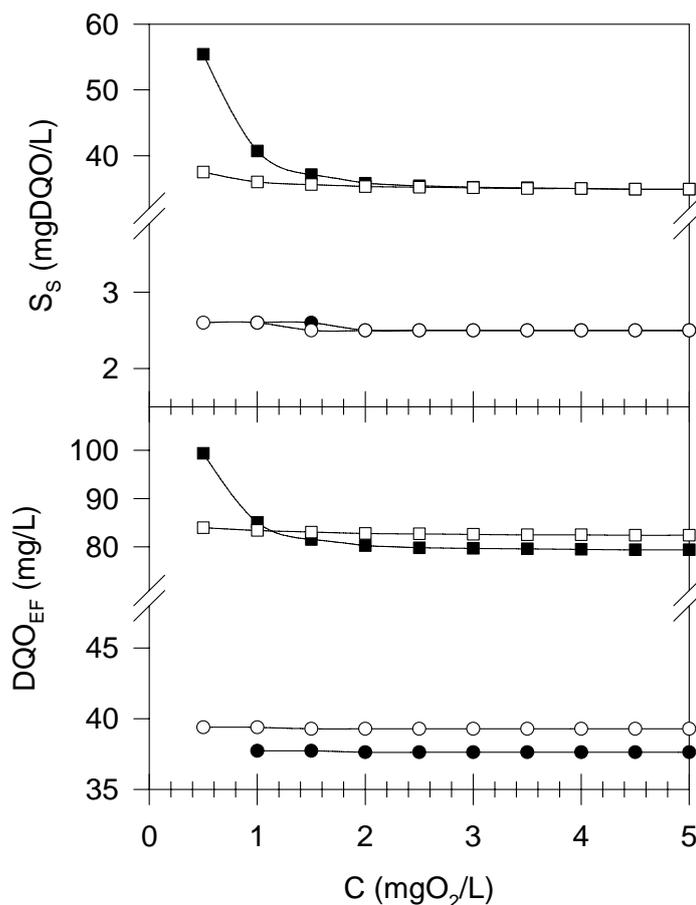


Figura 5.6. Efecto de la concentración de oxígeno disuelto (C) en la concentración de sustrato fácilmente biodegradable (S_s) y en la DQO del efluente final (DQO_{EF}) para la ConfR empleando para las simulaciones los coeficientes ED (λ) y los coeficientes EIL (ν). Los símbolos llenos indican los resultados para el efluente Tipo N, los símbolos vacíos el efluente Tipo C.

Aunque el aumento de la concentración de oxígeno disuelto prácticamente no influye en la producción de barros, puede incrementarse excesivamente la potencia de aireación y por lo tanto en el costo de operación (Fig. 5.8). Por ejemplo, si se desea incrementar la concentración de oxígeno disuelto de 1 a 3 mgO₂/L para obtener un alto grado de nitrificación del efluente Tipo C, la potencia de aireación calculada empleando los coeficientes EIL debería incrementarse de 978 a 1358 kW, esto corresponde a un aumento del 39% en el gasto energético. Asimismo, el costo de operación se incrementa de 4901 a 5909 \$/d, es decir un aumento del 20%. Por lo tanto, se llega a una situación de compromiso entre la oxidación de amonio por un lado y el incremento necesario de la potencia de aireación por otro.

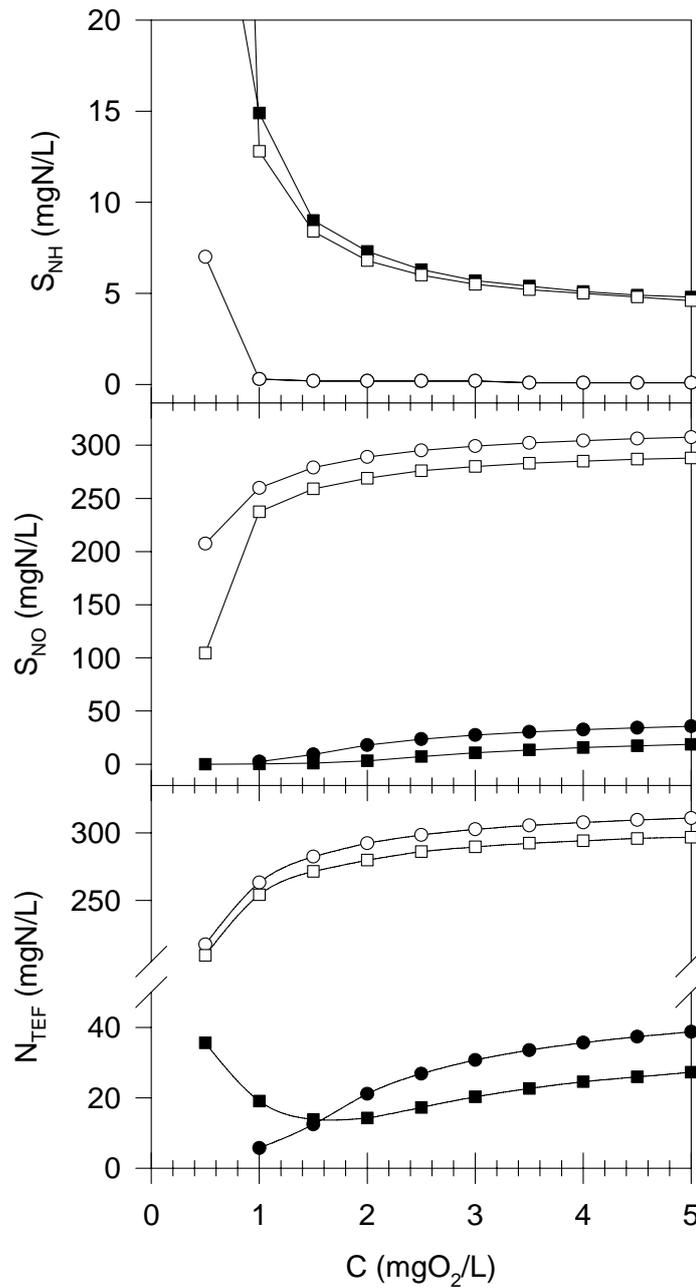


Figura 5.7. Efecto de la concentración de oxígeno disuelto (C) en la concentración de nitrógeno amoniacal (S_{NH}), nitratos (S_{NO}) y nitrógeno total del efluente final (N_{TEF}) para la ConfR empleando para las simulaciones los coeficientes ED (λ) y los coeficientes EIL (ν). Los símbolos llenos indican los resultados para el efluente Tipo N, los símbolos vacíos representan el efluente Tipo C.

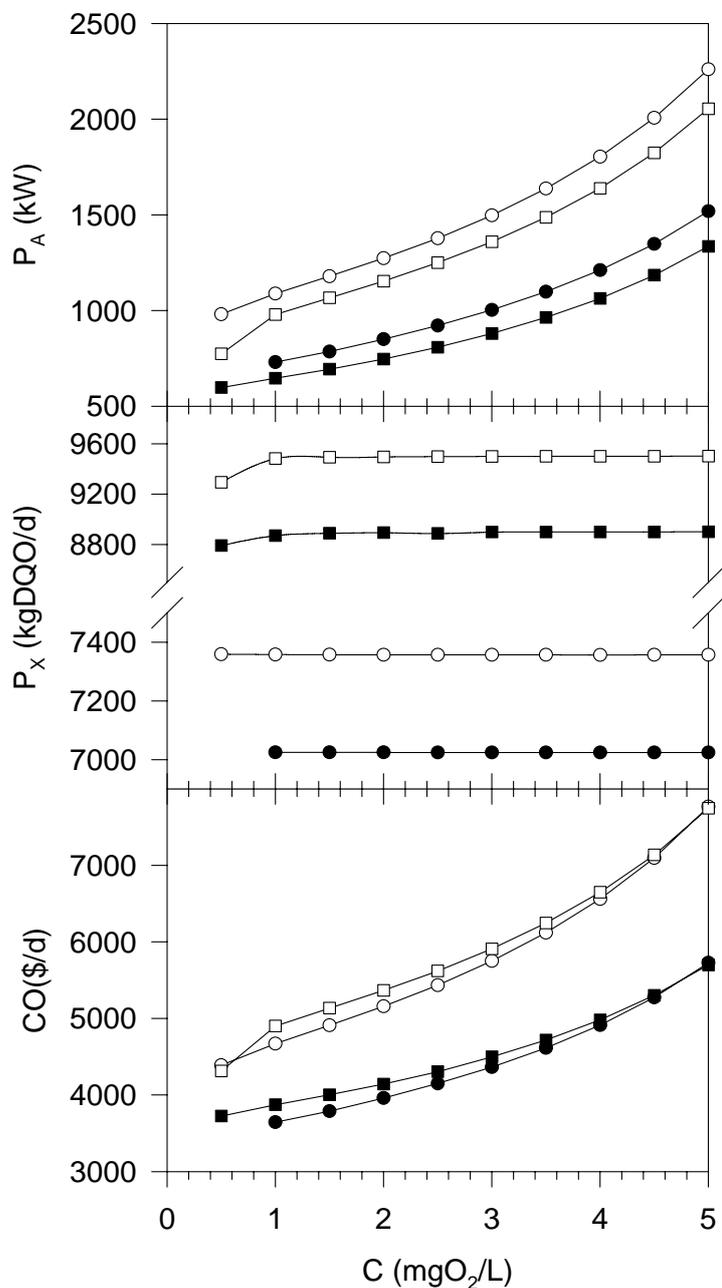


Figura 5.8. Efecto de la concentración de oxígeno disuelto (C) en la potencia de aireación (P_A), la producción de barro (P_X) y el costo de operación (CO) para el sistema correspondiente a la ConfR empleando para las simulaciones los coeficientes ED (λ) y los coeficientes EIL (ν). Los símbolos llenos indican los resultados para el efluente Tipo N, los símbolos vacíos representan el efluente Tipo C.

Los resultados obtenidos en la presente sección demuestran la importancia de utilizar coeficientes adecuados para simular el comportamiento de un sistema de barros activados. Esto es muy importante sobre todo en la etapa de diseño del sistema de tratamiento ya que si no hay otra información disponible se debe recurrir a la literatura para asignar los valores de los coeficientes cinéticos, siendo generalmente empleados los coeficientes ED. Por otra parte, como los coeficientes EIL fueron determinados específicamente para el tratamiento de efluentes de la industria láctea por barros activados, es esperable que el resultado de las simulaciones sea más cercano al comportamiento real del sistema. Cuando se emplean los coeficientes ED en los cálculos se obtiene una mejor calidad del efluente final que empleando los coeficientes EIL, particularmente si la planta debe tratar un efluente con exceso de nitrógeno (Tipo C). La producción de barros calculada empleando los coeficientes ED es subestimada pudiendo traer problemas en el momento de su disposición final. Asimismo, debido a que se subestima la biomasa en el tanque de aireación, esto podría llevar a la elección de un tiempo de residencia celular de operación demasiado elevado.

Los valores calculados de P_A empleando los coeficientes ED son superiores a los valores calculados empleando los coeficientes EIL en todos los casos determinando un sobredimensionamiento del sistema de aireación. De todas maneras, esto en realidad es beneficioso desde el punto de vista ambiental ya que compensa el hecho de que la concentración de oxígeno disuelto debería ser más elevada que la calculada empleando los coeficientes ED. Por ejemplo, si se diseña un sistema para tratar el efluente Tipo C empleando los coeficientes ED para operar con un tiempo de residencia celular de 20 días, para que la concentración de oxígeno disuelto sea de 2 mgO₂/L se necesita una potencia de aireación de 1273 kW. Sin embargo, si se aplica esta potencia de aireación y se utilizan los coeficientes EIL para calcular el comportamiento del sistema, se encuentra que la concentración de oxígeno disuelto es 2.8 mgO₂/L, mayor a la de diseño (Fig. 5.8). De esta forma, aunque la concentración de oxígeno disuelto de diseño era baja (ver Figura 5.7), el resultado de sobreestimar la potencia de aireación determina que en realidad la concentración de oxígeno disuelto sea mayor a la esperada.

5.5.2. Tanques en serie

Se estudió el efecto de subdividir el tanque de aireación en N tanques de igual volumen en el desempeño del sistema de tratamiento. Para ello se realizaron simulaciones del comportamiento de distintas configuraciones del sistema de tratamiento con diferente número de tanques (N) en serie de igual volumen ($V_i = V_T/N$), manteniendo constante el volumen total ($V_T = 20000 \text{ m}^3$). Nótese que cuando $N = 1$ el sistema tiene una configuración similar a la ConfR, un tanque de 20000 m³. En todos los casos los sistemas fueron operados con un tiempo de residencia celular $\theta_x = 20$ días y manteniendo la concentración de oxígeno disuelto en 3 mgO₂/L en todos los tanques; para los cálculos se emplearon los coeficientes EIL.

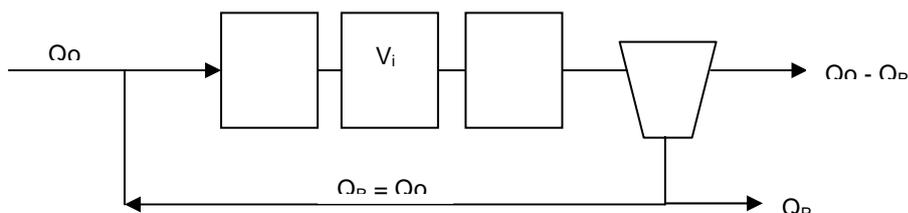


Figura 5.9. Configuración del sistema de tratamiento correspondiente a N tanques en serie de igual volumen (V_i). $\sum V_i = 20000 \text{ m}^3$.

En la Figura 5.10 se observa que el aumento del número de tanques favorece la remoción de materia carbonácea; empleando dos o más tanques la concentración de sustrato fácilmente biodegradable (S_s) en el efluente final disminuye de 35 a 15 mgDQO/L. Sin embargo, la DQO en efluente final (DQO_{EF}) solamente disminuyó un 25% (de 80 a 60 mg/L) debido a que el aporte de sólidos que se fugan del sedimentador es aproximadamente constante. Asimismo, la DQO_{EF} correspondiente al efluente Tipo C resulta mayor que para el efluente Tipo N. Esto se debe a que aunque ambos efluentes contenían la misma concentración inicial de materia orgánica (3000 mgDQO/L), el efluente Tipo C tenía más nitrógeno que permitía un mayor desarrollo de microorganismos nitrificantes (prácticamente ausentes en los sistemas que trataban el efluente Tipo N); como la cantidad de sólidos en el último tanque es mayor, esto produce un incremento en la pérdida de sólidos desde el sedimentador y, por lo tanto, en la DQO_{EF} . En todos los casos los valores de DQO_{EF} y DBO_{5EF} resultaron menores a los máximos que se tenían como objetivo del tratamiento (125 mgDQO/L y 50 mg DBO_5 /L respectivamente). Asimismo, la producción de barros, la potencia de aireación y el costo de operación resultan aproximadamente constantes con el aumento del número de tanques.

El efecto del aumento en el número de tanques en la oxidación del nitrógeno amoniacal (S_{NH}) se presenta en la Figura 5.11. En todos los casos se alcanzan concentraciones menores a los 25 mgN/L. Sin embargo, para el efluente Tipo N las concentraciones de nitrógeno amoniacal son mayores que para el efluente Tipo C. Esta diferencia se debe a que en los sistemas que son alimentados con el efluente Tipo N, la única vía de remoción de nitrógeno amoniacal es por asimilación en la biomasa heterotrófica. Sin embargo, como el efluente Tipo C también permite el desarrollo de bacterias nitrificantes debido a su alto contenido de nitrógeno, en este caso el amonio puede ser removido por las vías asimilativa y oxidativa. Si se tiene en cuenta que la concentración inicial de nitrógeno total en el efluente Tipo C es 375 mgN/L y que la concentración de nitratos y amonio en el efluente final es aproximadamente 270 y 5 mgN/L respectivamente (Fig. 5.11), el nitrógeno removido por vía oxidativa es el 72%, un 1% se perdió por la salida como amonio y el 27% restante se elimina con la purga de biomasa (vía asimilativa).

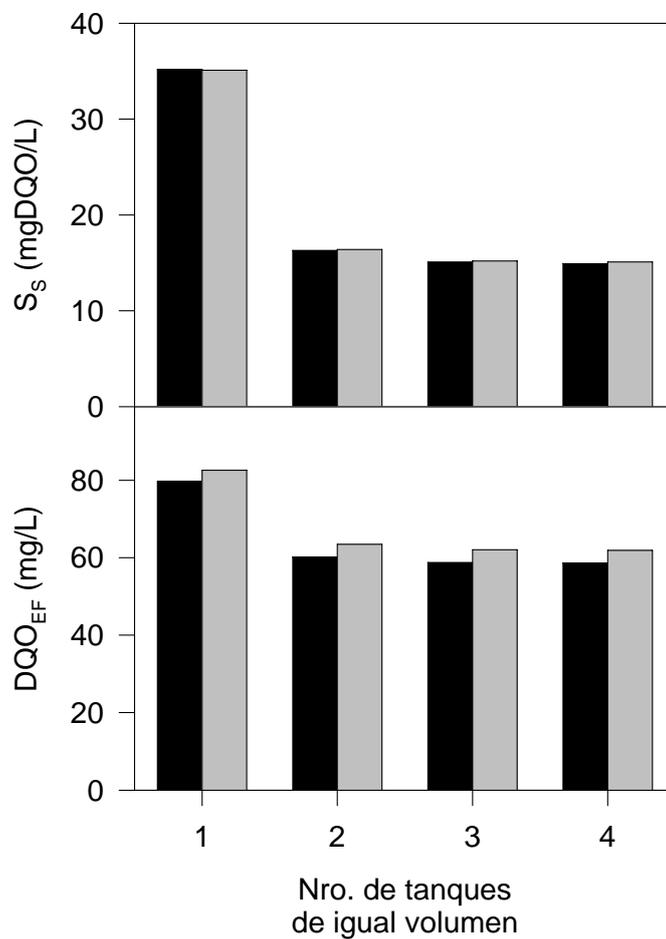


Figura 5.10. Efecto del aumento en el número de tanques en serie en la concentración de sustrato fácilmente biodegradable (S_s) y en la DQO del efluente final (DQO_{EF}).

(v) Efluente Tipo N; (v) Efluente Tipo C

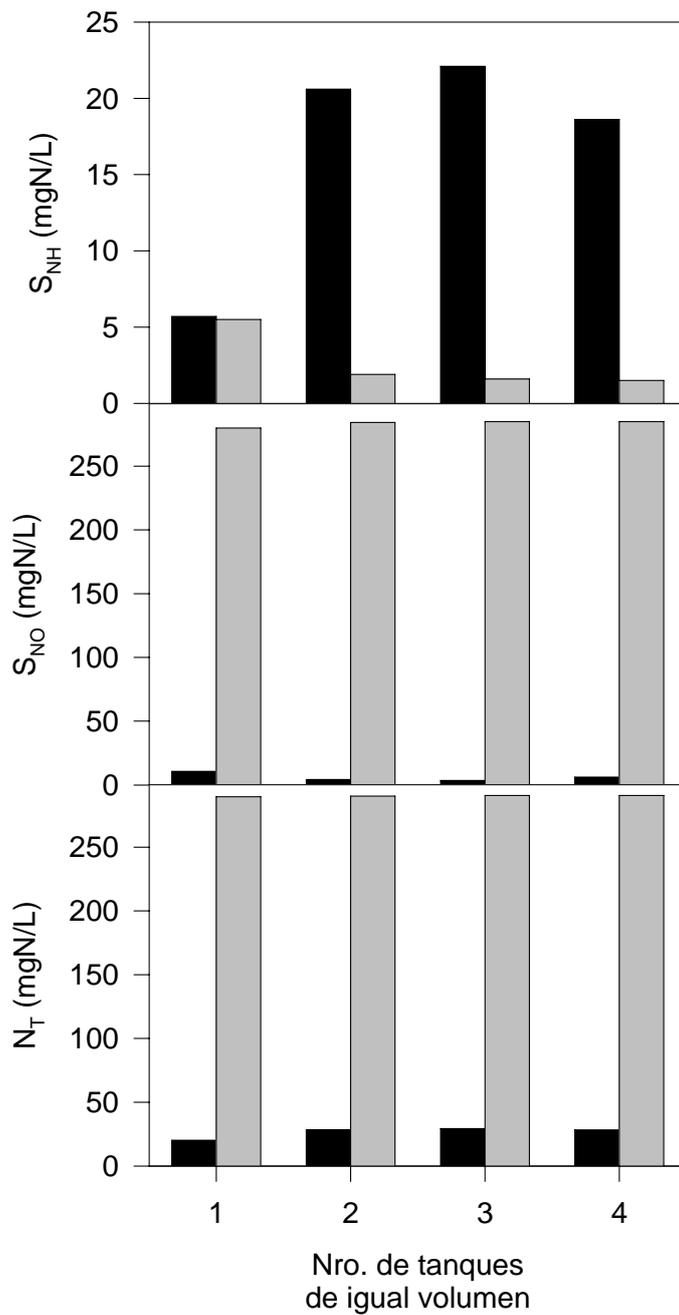


Figura 5.11. Efecto del aumento del número de tanques en serie en la concentración de nitrógeno amoniacal (S_{NH}), nitratos (S_{NO}) y nitrógeno total del efluente final (N_{TEF})

(v) Efluente Tipo N; (v) Efluente Tipo C

Los resultados obtenidos indican que es conveniente operar el sistema con la mayor cantidad de tanques posibles sin un incremento en los costos de operación. Esto podría implementarse fácilmente en instalaciones en funcionamiento, por ejemplo, poniendo barreras sumergibles con el objeto de segmentar el tanque de aireación o redistribuyendo los aireadores de manera de minimizar el mezclado a lo largo del tanque. Por otra parte, es importante destacar para el caso de los sistemas alimentados con el efluente Tipo C, la salida contiene todavía el 75% del nitrógeno inicial; esto se debe a que todos los tanques están aireados y por lo tanto no se produce desnitrificación apreciable. En las secciones siguientes se estudian diferentes estrategias para lograr una mayor eliminación del nitrógeno en este tipo de efluente. En todos los cálculos siguientes se empleará el conjunto de coeficientes EIL, específico para aguas residuales de la industria láctea.

5.5.3. Sistemas con etapas de desnitrificación

Cuando se desea remover nitrógeno de aguas residuales, se hace necesario incluir una etapa de desnitrificación. El sistema más sencillo de remoción de nitrógeno mediante desnitrificación consiste en un tanque anóxico (sin oxígeno, con nitrato como aceptor de electrones) y otro aireado; en el tanque aireado se produce la oxidación de amonio a nitrato y en el tanque anóxico la reducción de nitrato a nitrógeno gaseoso. En los sistemas llamados de pre-desnitrificación (como por ejemplo el proceso Ludzack-Ettinger) el tanque anóxico precede al tanque aeróbico. Además de la recirculación de lodos, en este caso se hace necesario la introducción de una recirculación interna desde el tanque aeróbico hacia el anóxico. Por otra parte, en los sistemas de post-desnitrificación (ej. proceso Wuhrmann) la disposición de los tanques es inversa.

5.5.3.1. Efecto de la fracción anóxica

En la Figura 5.12 pueden observarse los esquemas correspondientes a un proceso de pre-desnitrificación (preD) (Fig. 5.12.a) y de post-desnitrificación (postD) (Fig. 5.12.b). Uno de los puntos clave en el desempeño de estos sistemas es la selección del volumen de la etapa de desnitrificación (V_D), el cual generalmente es expresado como una fracción (anóxica) del volumen total ($F_A = V_D/V_T$). Para realizar las simulaciones se emplearon los coeficientes EIL y el efluente Tipo C (con alto contenido de nitrógeno); en todos los casos el volumen total fue 20000 m^3 , el tiempo de residencia celular se mantuvo en 20 días, la concentración de oxígeno disuelto en el tanque de aireación en $3 \text{ mgO}_2/\text{L}$ y el caudal de reciclo (Q_R) igual al caudal de entrada (Q_0). Obsérvese para una fracción anóxica (FA) cero se tiene un sistema similar a la ConfR, es decir, un único tanque de aireación de 20000 m^3 .

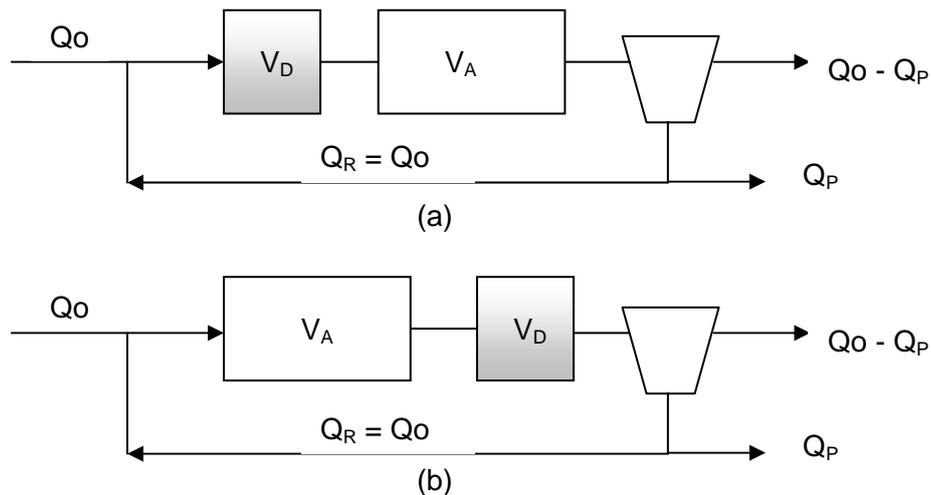


Figura 5.12. Esquema de un proceso con pre-desnitrificación (a) y post-desnitrificación (b)

Como puede observarse en la Figura 5.13 con ambos sistemas de tratamiento se consiguen valores bajos de DQO en el efluente final. Sin embargo, en el sistema con preD se tienen valores de sustrato fácilmente biodegradable (S_s) mayores que para el sistema con postD y puede superarse el límite de descarga establecido para la DQO_{EF} . Con relación a la remoción de nitrógeno puede observarse en la Figura 5.14 que el sistema con preD es más eficiente que el sistema con postD, al menos hasta una fracción anóxica del 30%. Cuando la FA es mayor al 15% se observa un aumento de la DQO y el nitrógeno amoniacal en el sistema de preD. Esto se debe a que al aumentar la fracción anóxica se disminuye el volumen del tanque de aireación; esto determina que las bacterias nitrificantes pasen menos tiempo en este tanque y por lo tanto, disminuye la concentración de éstas produciendo menores concentraciones de nitratos y mayores de amonio (Fig. 5.14). Por otra parte, en la etapa anóxica los microorganismos heterotróficos facultativos oxidan la materia orgánica empleando nitrato como aceptor de electrones. Sin embargo, como se genera cada vez menos nitrato a medida que se aumenta la fracción anóxica, esto limita el proceso de oxidación anóxica de la materia orgánica y la eliminación de nitrógeno. En la Figura 5.15 puede observarse que para el caso del sistema con preD, la concentración de nitratos en el tanque anóxico es prácticamente cero para valores de F_A mayores a 0.15; esta limitación determina que no se mejore la eliminación de nitrógeno y por lo tanto, el nitrógeno total se mantiene constante para una FA mayor al 15% (Fig. 5.14). Por el contrario, en el caso del sistema con postD, la eliminación de nitrógeno está limitada por la disponibilidad de materia orgánica (Fig. 5.13) y no por la falta de nitratos los cuales siempre son mayores a 80 mgN/L (Fig. 5.14).

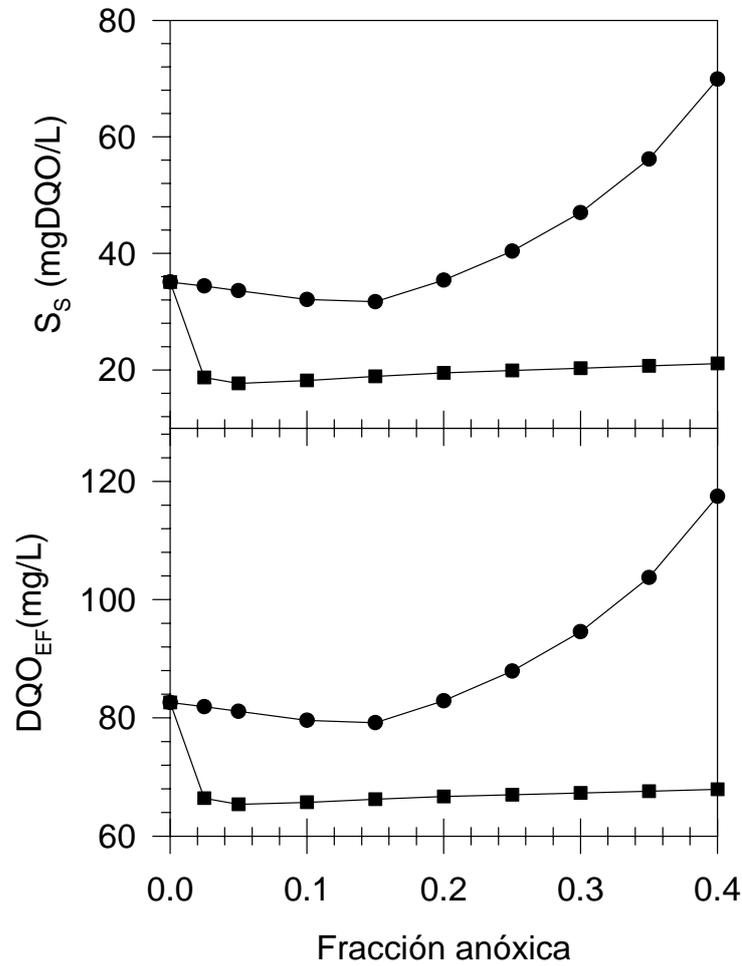


Figura 5.13. Efecto de la fracción anóxica en la concentración de sustrato fácilmente biodegradable (S_s) y en la DQO del efluente final (DQO_{EF}) para un sistema con (λ) pre-desnitrificación y (v) post-desnitrificación

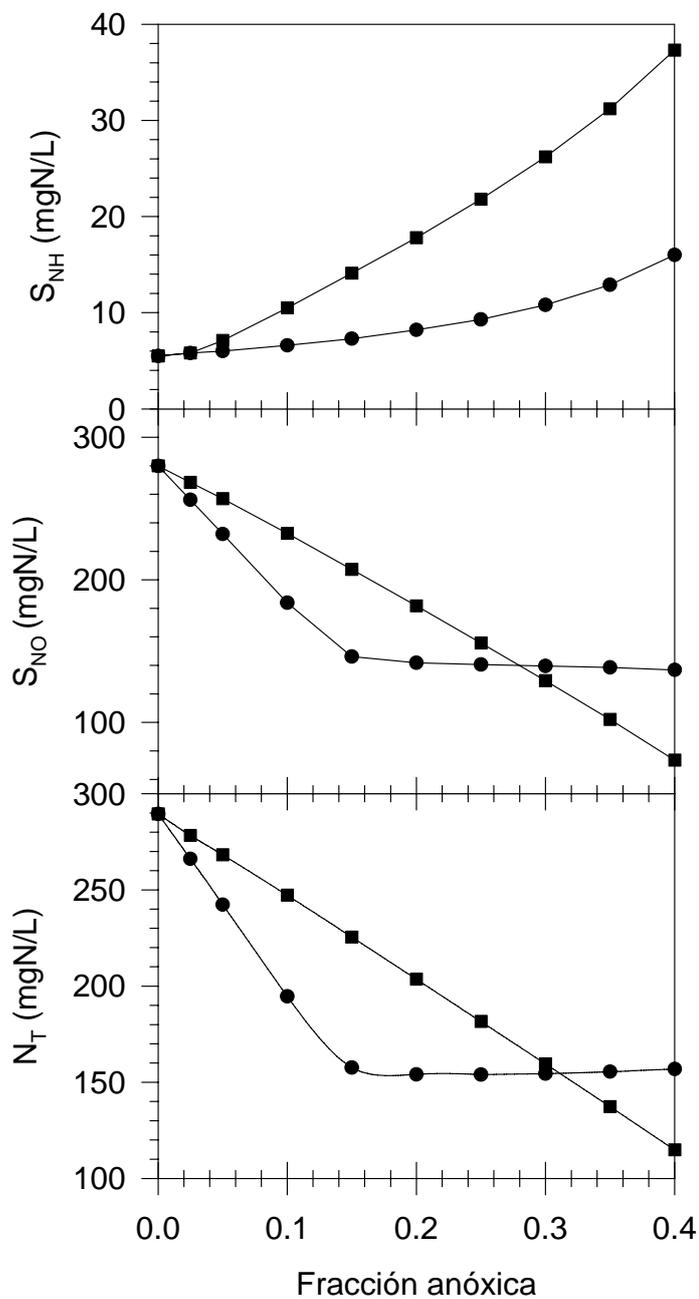


Figura 5.14. Efecto de la fracción anóxica en la concentración de nitrógeno amoniacal (S_{NH}), nitratos (S_{NO}) y nitrógeno total del efluente final (N_{TEF}) para un sistema con (λ) pre-desnitrificación y (ν) post-desnitrificación

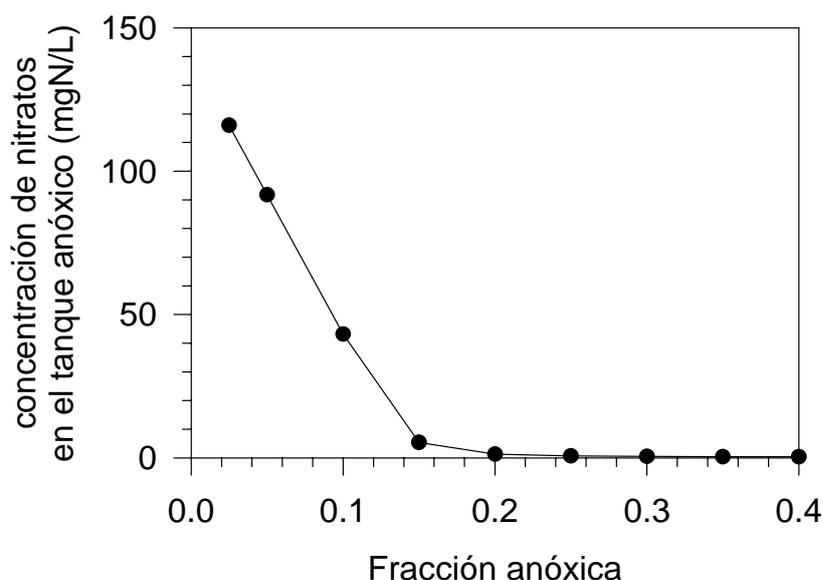


Figura 5.15. Efecto de la fracción anóxica en la concentración de nitratos en el tanque anóxico correspondiente a un sistema con pre-desnitrificación

En general al aumentar la FA se reduce (levemente) la producción de barros, la potencia de aireación y por lo tanto, el costo de operación (Fig. 5.16). El descenso de la producción de barros se debe a que al aumentar la fracción anóxica disminuye el volumen del reactor aeróbico (y por lo tanto del tiempo de residencia) que provoca un descenso de la concentración de microorganismos nitrificantes, principalmente en el sistema con postD. Por otra parte, como parte del oxígeno empleado para oxidar el amonio a nitrato es reutilizado o recuperado en la etapa anóxica para oxidar la materia orgánica, se produce una disminución en el requerimiento de potencia de aireación y por lo tanto, en el costo de operación. Por ejemplo, para el sistema con preD cuando la fracción anóxica es 0.15, el costo de operación es 5473 \$/d mientras que para el sistema completamente aireado (FA = 0) es 5909 \$/d, que implica a una disminución del 7.3% en el costo de operación.

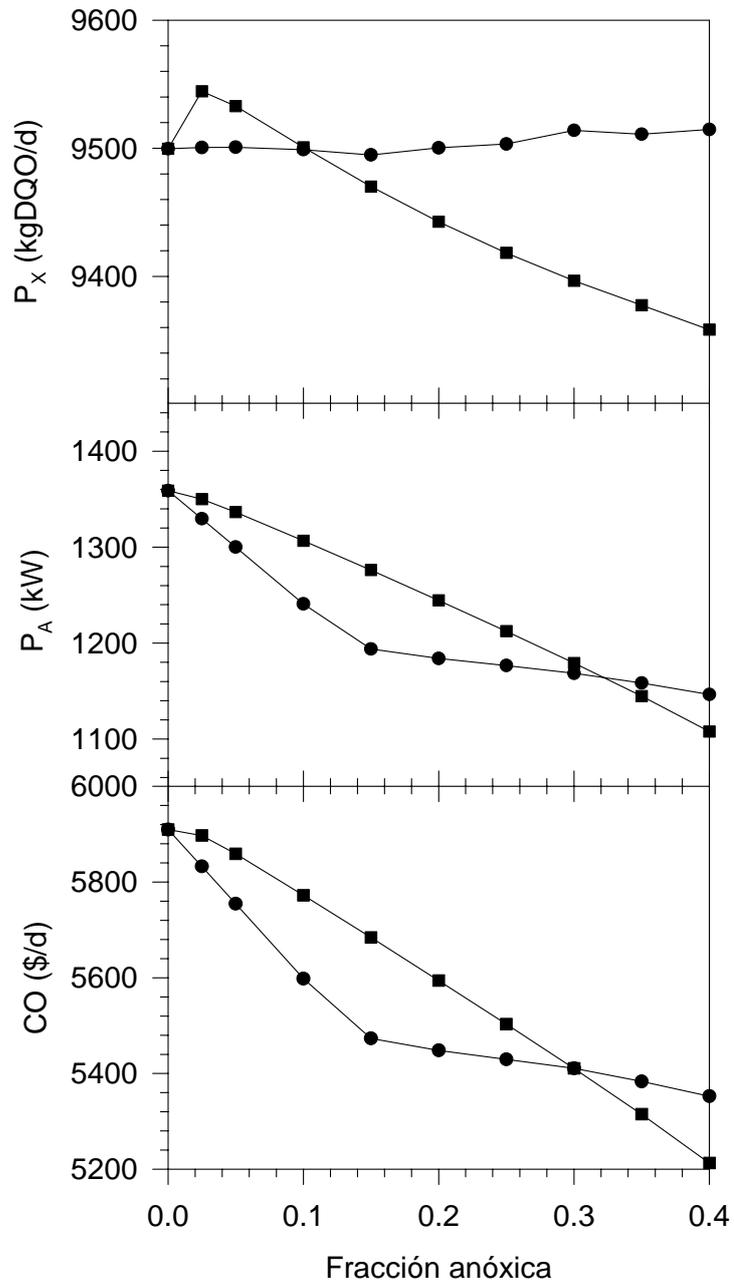


Figura 5.16. Efecto de la fracción anóxica en la potencia de aireación (P_A), la producción de barros (P_x) y el costo de operación (CO) para un sistema con (λ) pre-desnitrificación y (ν) post-desnitrificación

5.5.3.2. Optimización simultánea de la fracción anóxica y el caudal de reciclo para un sistema con preD

Se pueden obtener reducciones más importantes en la potencia de aireación (y de este modo disminuir el costo de operación) si se optimiza la utilización de nitratos como aceptor de electrones ya que como puede observarse en la Figura 5.14, la concentración de nitratos en el sistema con preD es mayor a 100 mgN/L. Para aumentar la eficiencia de remoción de nitrógeno mediante desnitrificación es necesario aumentar la velocidad de desnitrificación; esto se consigue aumentando el volumen del tanque anóxico (p.ej. aumentando la FA) sin que haya una limitación del proceso por falta de nitratos o de materia orgánica. En un sistema con preD la limitación de la velocidad de desnitrificación por falta de materia orgánica es poco probable ya que el agua residual cruda ingresa al tanque anóxico; en este tipo de sistema es muy frecuente la limitación por falta de nitratos (Fig. 5.15). Para aumentar la concentración de nitratos en el tanque anóxico es necesario incrementar el caudal de reciclo (Q_R); aunque generalmente el caudal de reciclo limita la capacidad de desnitrificación de un sistema con preD, valores de Q_R mayores a $5Q_0$ (donde Q_0 es el caudal de ingreso) no mejoran significativamente la eficiencia del proceso (Wanner, 1994). Asimismo, debido a que el costo para el tratamiento y disposición de barros y la potencia de aireación comprenden más del 95% del costo total (Vanrolleghem y Gillot, 2002; Bertello y col., 2005), el efecto del incremento en la potencia de bombeo en el costo de operación puede ser despreciado.

Como se observa en la Figura 5.13 mediante los sistemas con preD y postD se obtienen valores de DQO_{EF} menores al límite máximo de descarga (125 mg/L); sin embargo solamente con el sistema con preD se obtienen valores de nitrógeno amoniacal menores a 25mgN/L para todas las fracciones anóxicas ensayadas (Fig. 5.14). Por lo tanto, todas las simulaciones realizadas en esta sección se realizaron con una configuración preD, el tiempo de residencia celular fue mantenido en 20 días y la concentración de oxígeno disuelto en 3 mgO₂/L.

Aunque la fracción anóxica ejerce un importante efecto en la calidad del efluente final (Fig. 5.17), la DQO y la concentración de nitrógeno amoniacal prácticamente no se alteran por el aumento de la relación de reciclo ($RR = Q_R/Q_0$) en el intervalo estudiado. El efluente final cumple con los límites de descarga adoptados ($DQO < 125$ mg/L, Nitrógeno amoniacal < 25 mgN/L) cuando la fracción anóxica es menor a 0.40; entre 0.41 y 0.45 se viola el límite de DQO; para valores mayores a 0.46 se sobrepasa también el límite para el nitrógeno amoniacal. La concentración de nitratos disminuye con el aumento de la fracción anóxica y la relación de reciclo (Fig. 5.18a); sin embargo, la concentración de nitrógeno total presenta un mínimo para una fracción anóxica de 0.35. Esto se debe a que cuando aumenta la fracción anóxica se disminuye el tamaño del reactor aeróbico (y por lo tanto, la oxidación de amonio) provocando un aumento de la concentración de nitrógeno amoniacal (Fig. 5.17b).

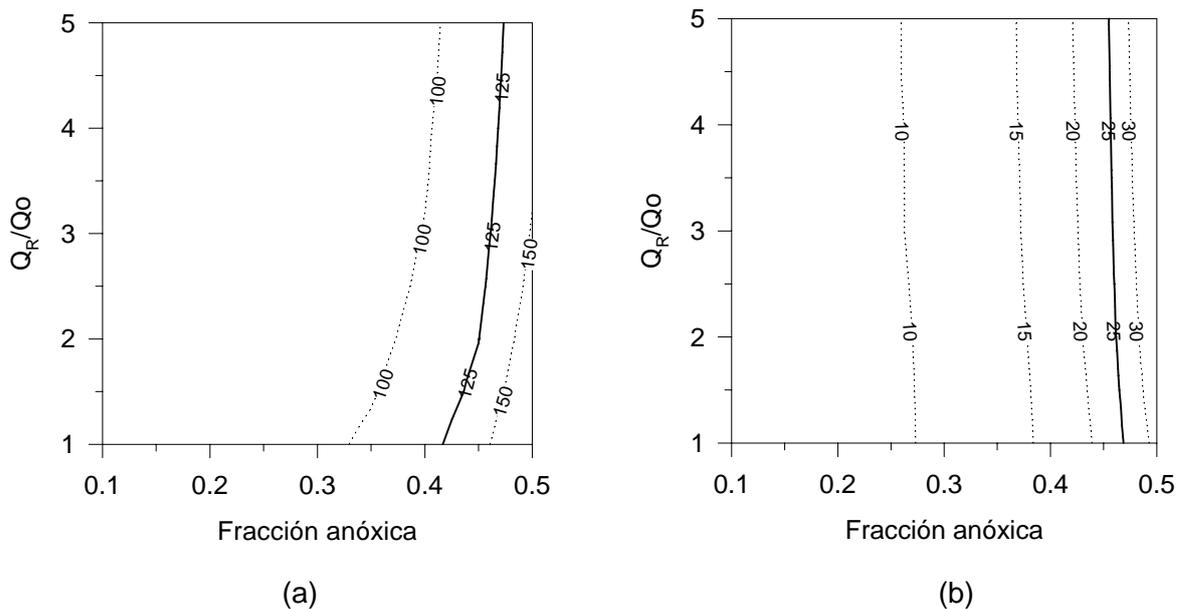


Figura 5.17. Efecto de la fracción anóxica y de la relación de reciclo (Q_R/Q_0) en (a) la DQO (mg/L) y (b) la concentración de nitrógeno amoniacal (mgN/L) en el efluente final para un sistema con preD. Las líneas continuas indican los límites máximos de descarga.

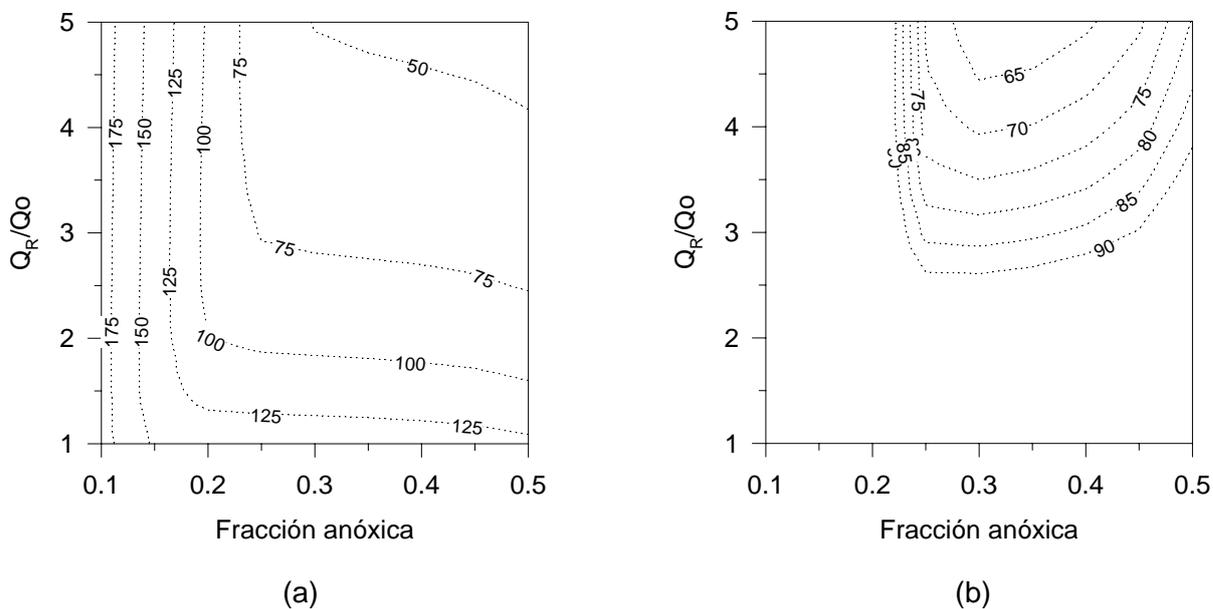


Figura 5.18. Efecto de la fracción anóxica y de la relación de reciclo (Q_R/Q_0) en la concentración de (a) nitratos y (b) nitrógeno total (mgN/L) en el efluente final para un sistema con preD.

Los resultados de las simulaciones demuestran que la producción de barros resulta aproximadamente constante ($P_x = 9300 - 9500 \text{ kgDQO/d}$) independientemente de los valores de RR y FA; por lo tanto, la variación en el costo de operación está dada principalmente por la potencia de aireación. En la Figura 5.19 puede observarse que en general la potencia de aireación y el costo de operación disminuyen con el aumento de la relación de reciclo y de la fracción anóxica. Por ejemplo, para el sistema con preD operando con una $RR = 5$ y una $FA = 0.40$ se cumplen los límites de descarga para DQO y nitrógeno amoniacal (Fig. 5.17), asimismo se emplea una potencia de aireación aproximadamente un 80% del valor correspondiente a la configuración inicial del sistema de tratamiento (Caso 1, un tanque de aireación de 20000 m^3); en estas condiciones el costo de operación en estas mismas condiciones es el 87% del valor de referencia debido a que la producción de barros es similar en todos los casos.

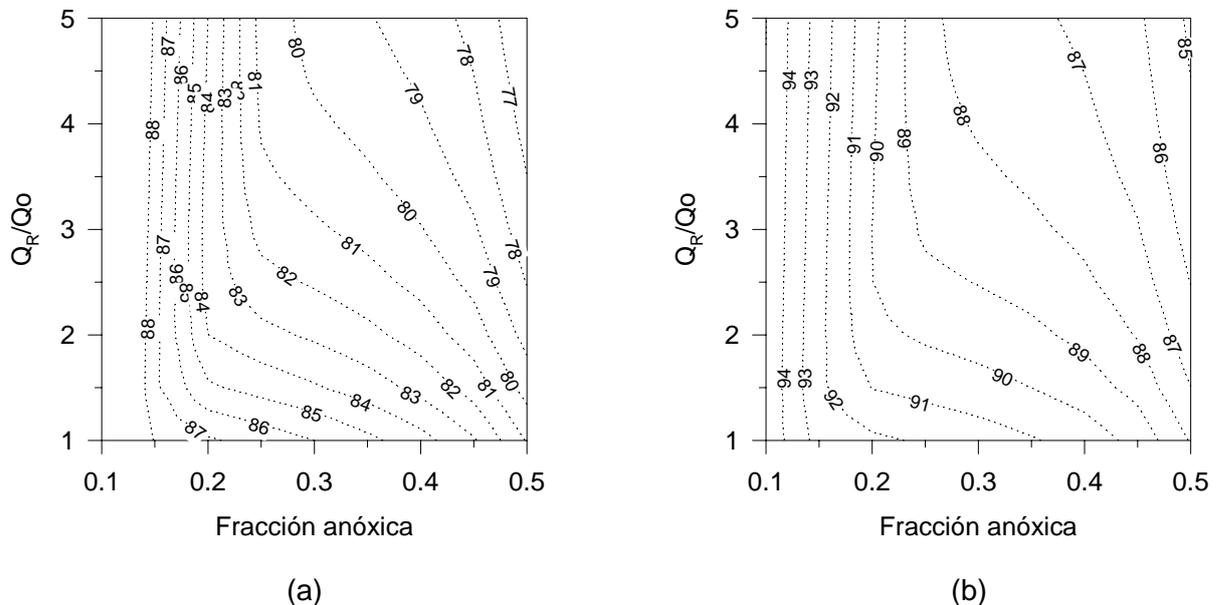


Figura 5.19. Efecto de la fracción anóxica y de la relación de reciclo (Q_R/Q_0) en (a) la potencia de aireación y (b) el costo de operación para un sistema con preD. Los resultados se expresan como porcentajes de los valores correspondientes a la configuración de referencia (ConfR).

5.5.3.3. Otras configuraciones posibles del sistema de tratamiento

Una de las principales ventajas del programa SSSP es que se puede simular gran cantidad de configuraciones diferentes con distintas condiciones de operación empleando relativamente poco tiempo. En la Figura 5.20 se muestran diferentes configuraciones posibles del sistema de tratamiento. En todos los casos las simulaciones se realizaron con un tiempo de residencia celular de 20 días; asimismo, la concentración de oxígeno disuelto en los tanques aireados era de 3 mg/L mientras que en los tanques anóxicos se fijó en 0 mg/L y el volumen total del sistema se mantuvo constante. La configuración de referencia (ConfR) corresponde a un único tanque de 20000 m³ completamente aireado (Fig. 5.20a); la configuración 1 (Conf1) corresponde a un sistema de preD con una FA = 0.4 y un caudal de reciclo $Q_R = 5Q_0$ (Fig. 5.20b). La configuración 2 (Conf2) consta de tres tanques, un primer tanque aeróbico de 5000 m³, un segundo tanque anóxico de 9000 m³ y finalmente otro tanque aeróbico de 6000 m³ (Fig.5.20c); en la configuración 3 (Conf3) se incluyó una recirculación externa desde el último tanque hacia el segundo con un caudal $Q_{RE} = 5Q_0$ (Fig.5.20d). Finalmente en la configuración 4 (Conf4) se subdividió el tanque anóxico de la Conf3 en seis tanques iguales de 1500 m³ cada uno con el objeto de simular un flujo tipo pistón (Fig. 5.20e).

En la Tabla 5.7 se muestra el desempeño de las diferentes configuraciones del sistema de tratamiento correspondientes a la Figura 5.20. Puede observarse que en todos los casos se alcanzan los límites permitidos de descarga para DQO (DQO_{EF}) y nitrógeno amoniacal (S_{NH}). En la ConfR el efluente final contiene una alta concentración de nitrógeno total (N_T) debido a los altos niveles de nitratos (S_{NO}); sin embargo, la inclusión de una etapa de desnitrificación reduce el contenido de N_T entre 4.5 (Conf1) y 8.4 veces (Conf4) reduciendo el costo de operación (CO) al 86% del valor inicial y la potencia de aireación (P_A) en un 25% aproximadamente. Es interesante destacar que una vez que se agrega la etapa de desnitrificación, las siguientes modificaciones mostradas en la Figura 5.20 no alteran sensiblemente el CO o la P_A (Tabla 5.7) pudiendo obtenerse menores concentraciones de N_T en el efluente final; sin embargo, en ningún caso se logra alcanzar valores menores a 15 mgN/L, tal como lo exigen actualmente otros países. Para alcanzar dicho objetivo se necesitaría realizar inversiones en nuevo equipamiento y espacio para los nuevos reactores o mejorar el proceso de producción con el objeto de minimizar las pérdidas de producto, en especial proteínas, las cuales son una importante fuente de nitrógeno.

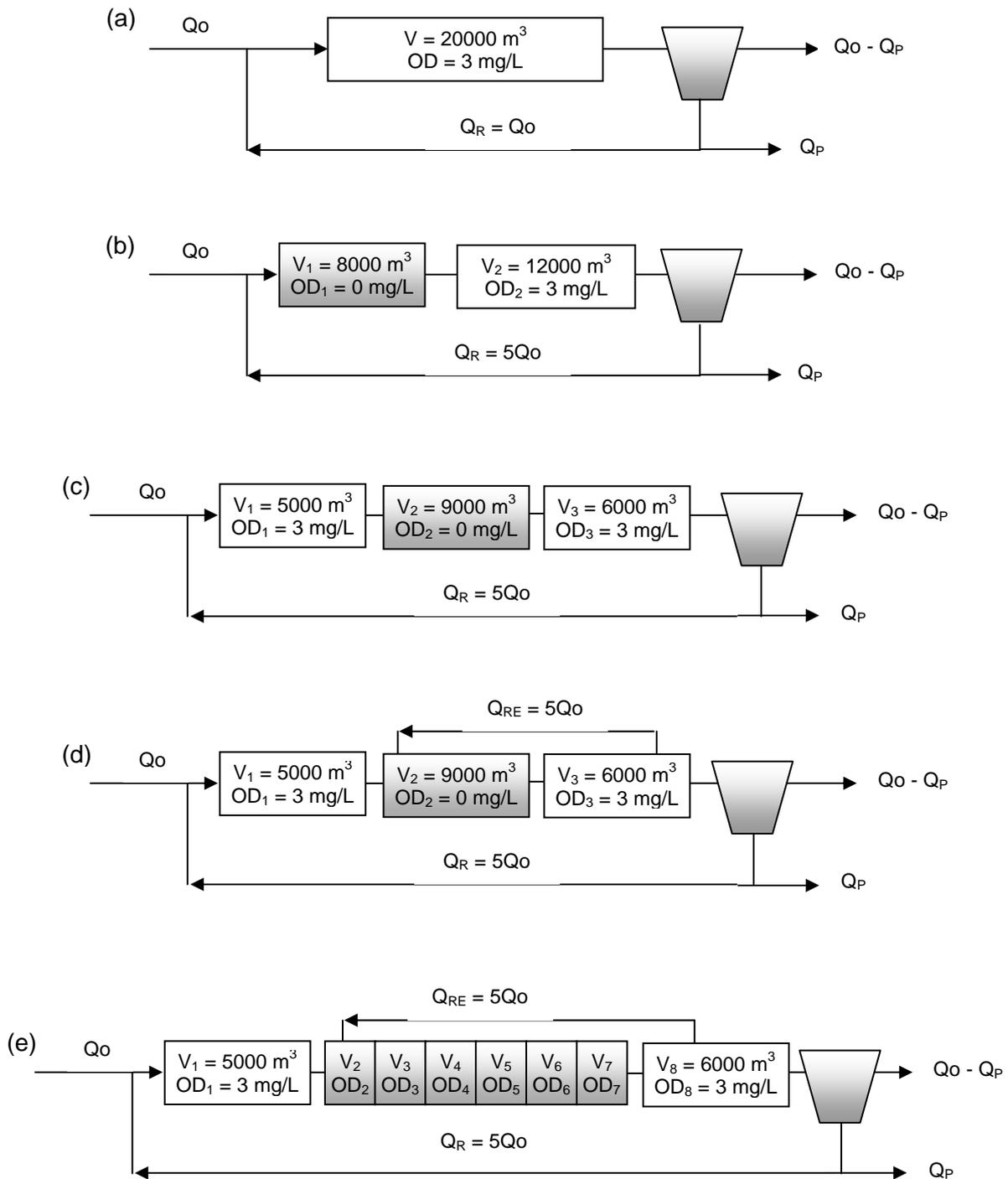


Figura 5.20. Esquemas de diferentes sistemas de tratamiento simulados mediante el programa SSSP. (a) Configuración inicial o de referencia (ConfR); (b) Sistema con preD (Conf1); (c) Sistema con etapa de desnitrificación intermedia (Conf2); (d) Sistema con desnitrificación intermedia y recirculación externa (Conf3); (e) Sistema con desnitrificación intermedia en flujo pistón con recirculación externa (Conf4), en este caso V_2 a $V_7 = 1500 \text{ m}^3$

Tabla 5.7. Desempeño de las diferentes configuraciones del sistema de tratamiento correspondientes a la Figura 5.20

Configuración	DQO_{EF} (mg/L)	S_{NH} (mgN/L)	S_{NO} (mgN/L)	N_T (mg/L)	P_A/P_{ACR} (%)	CO/CO_{CR} (%)
ConfR	83	5.5	279.9	285.4	100	100.0
Conf1	93	17.4	46.6	64.0	78.5	86.8
Conf2	76	17.1	25.2	42.3	77.3	86.1
Conf3	78	20.8	16.1	36.9	76.5	85.6
Conf4	78	20.5	13.3	33.8	76.3	85.4

5.5.4. Simulaciones dinámicas

Todos los cálculos realizados hasta esta sección fueron realizados manteniendo constantes el caudal de alimentación y las concentraciones de los principales componentes del agua residual. Sin embargo en general esto no se cumple y la alimentación sufre variaciones tanto de caudal como de concentración. Debido a que el programa empleado en el presente trabajo fue desarrollado para simular el comportamiento de una planta de barros activados que trata un efluente municipal, no puede simular eventos como un pico de caudal por lluvia o de carga orgánica; sin embargo, sí puede representar perturbaciones diarias repetidas, similares a las oscilaciones que se producen con un agua residual doméstica. Por ejemplo, se puede simular el efecto que tendría la incorporación de un turno diario de lavado de máquinas e instalaciones; en este caso, el lavado tendría como principal efecto el de aumentar el volumen de agua residual diluyendo los componentes de la misma. Por otra parte, las variaciones de caudal y concentración también podrían reflejar los diferentes procesos que se realizan durante una jornada laboral; en este caso los perfiles tendrían menor relación entre sí que en el caso del lavado.

A los efectos de realizar comparaciones válidas entre las simulaciones en estado estacionario (SEE) y las dinámicas (SD), se debe cumplir que el caudal medio diario empleado en las SD sea igual al caudal empleado en las SEE ($Q_{0EE} = 10000 \text{ m}^3/\text{d}$). Por lo tanto, si el caudal se expresa en m^3/d y el tiempo en días, la variación del caudal de agua residual (Q_0) en función del tiempo (t) debe cumplir la siguiente ecuación:

$$Q_{o_{EE}} = \int_0^{t_f} Q_o dt / t_f \quad (5.13)$$

donde $t_f = 1$ día, es el tiempo total del ciclo. Asimismo, si C_{EE} es la concentración media diaria de un cierto componente del agua residual empleada en las SEE (por ejemplo, $S_{NH_{EE}} = 281 \text{ gN/m}^3$), la variación de C (por ejemplo S_{NH}) en función del tiempo debe cumplir con la siguiente ecuación:

$$C_{EE} = \frac{\int_0^{t_f} (Q_o C) dt}{Q_{o_{EE}} t_f} \quad (5.14)$$

Se propusieron dos tipos de perfiles de caudal y concentración correspondientes a diferentes situaciones. El perfil denominado L corresponde a una situación de lavado de maquinarias; el perfil A es más variable e intenta simular el aporte de diferentes procesos productivos a cantidad y calidad del agua residual a tratar. Es importante destacar que en ambos casos se cumplen las ecs. (5.13) y (5.14) para todos los componentes. En la Figura 5.21 se presenta la variación del caudal (Q_o) y de todos los componentes del agua residual (S_s , X_s , S_{NH} , S_{ND}) en función del tiempo para los dos perfiles propuestos (L y A). Para el caso del perfil L las variables están fuertemente correlacionadas debido a que al aumentar el caudal se diluyen proporcionalmente todos los componentes. Esto determina que la mayor parte del tiempo (aproximadamente el 80% del día) $Q_o < Q_{o_{EE}}$ mientras que la concentración de los componentes $C > C_{EE}$ para el perfil L. Por otra parte, el perfil A produce una perturbación mayor al sistema debido a que las variaciones de caudal y concentraciones no están tan correlacionadas entre sí como en el perfil L.

La respuesta dinámica de las diferentes configuraciones representadas en la Figura 5.20 a los perfiles L y A se presenta en la Figuras 5.22 y 5.23. Mediante todas las configuraciones analizadas se alcanzan valores de DQO_{EF} menores al límite máximo de descarga adoptado en el presente trabajo ($DQO_{EF} < 125 \text{ mg/L}$) para ambos perfiles. Sin embargo, no ocurre lo mismo con el nitrógeno amoniacal (S_{NH}). Los valores más bajos de S_{NH} (menores a 10 mgN/L) se obtienen con la configuración de referencia (ConfR) para ambos tipos de perfil de alimentación (Fig. 5.22) mientras que para las otras configuraciones estudiadas los valores de S_{NH} están comprendidos entre 10 y 35 mgN/L ; por lo tanto, en ciertos momentos del día se sobrepasa el límite máximo de 25 mgN/L . Esto se debe a que en todas las modificaciones estudiadas se redujo el volumen del tanque aeróbico y por lo tanto se disminuye la velocidad total de oxidación de amonio, la cual es la principal vía de eliminación del mismo.

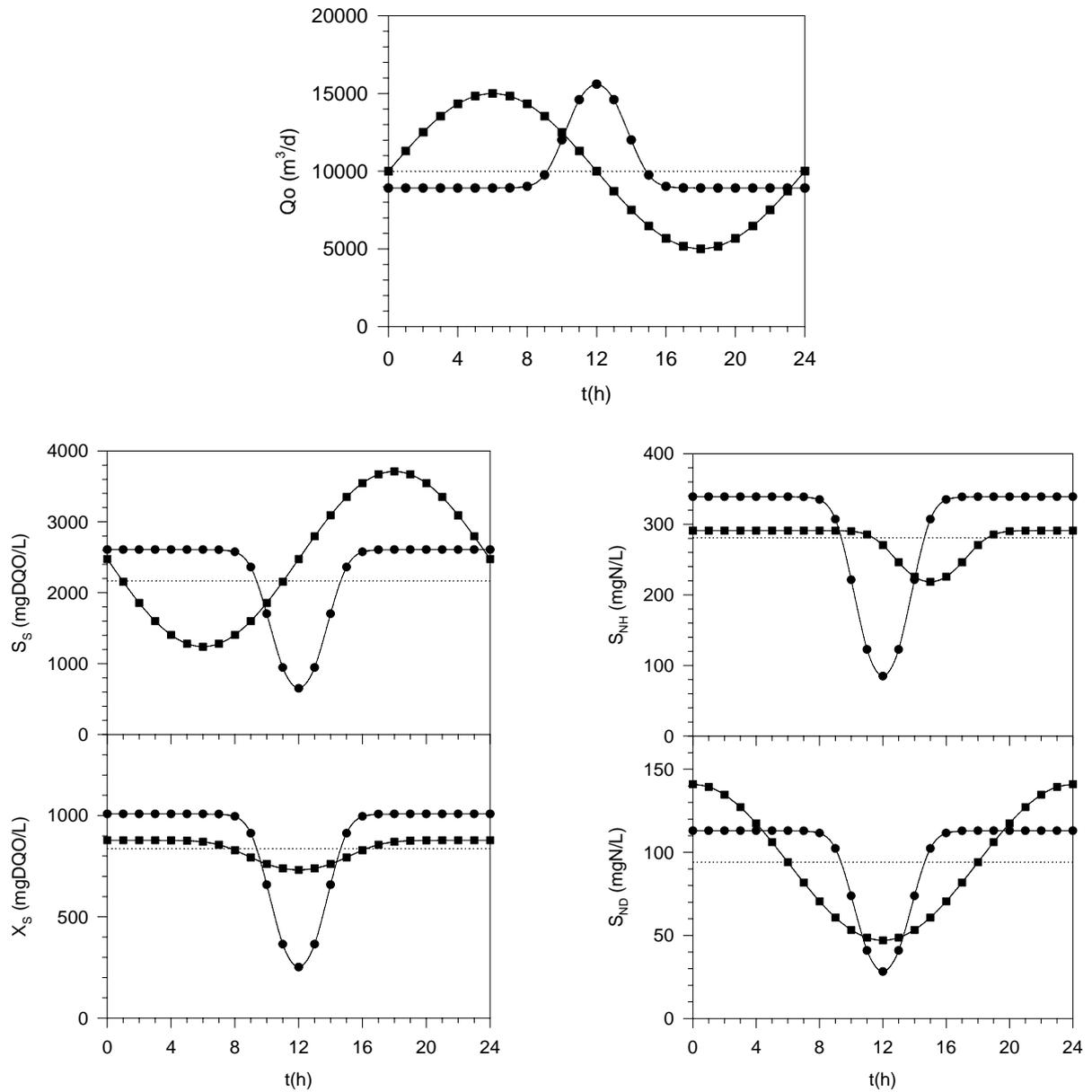


Figura 5.21. Variación del caudal y la composición del agua residual en función del tiempo correspondiente al perfil L (λ) y A (ν). Las líneas punteadas indican los valores medios diarios empleados en las SEE.

Aunque la concentración de nitrógeno amoniacal supera el límite permitido de descarga para todas las modificaciones estudiadas de la configuración inicial (ConfR) cuando la alimentación tiene un perfil tipo A, la concentración media diaria (calculada mediante la ec. 5.14) en todos los casos fue menor a 25 mgN/L (Tabla 5.8). La concentración de nitrógeno total (N_T) puede reducirse de 286 mgN/L para la ConfR hasta 34 mgN/L para la Conf4 mientras que la potencia de aireación se disminuye de 1360 a 1040 kW. Por lo tanto, puede decirse que la Conf4 es 8.4 veces menos contaminante (en términos del nitrógeno producido) que la ConfR consumiendo aproximadamente un 25% menos de energía aún en condiciones dinámicas.

Tabla 5.8. Desempeño de las diferentes configuraciones del sistema de tratamiento (Fig. 5.20) en condiciones dinámicas correspondientes a los perfiles L y A

Tipo de perfil	Configuración	DQO _{EF} (mg/L)	S _{NH} (mgN/L)	N _T (mgN/L)	P _A (kW)
L	ConfR	82.2	5.4	286.0	1363
	Conf1	95.8	17.4	64.1	1069
	Conf2	76.3	17.9	43.1	1057
	Conf3	74.9	19.0	38.5	1047
	Conf4	73.9	18.5	33.5	1041
A	ConfR	83.8	7.8	285.8	1356
	Conf1	99.8	20.0	65.3	1059
	Conf2	77.5	19.9	44.5	1047
	Conf3	75.9	21.1	39.8	1042
	Conf4	75.1	20.9	35.6	1038

* Los valores corresponden al promedio diario calculado mediante la ec.(5.14)

** Se expresa el promedio de la potencia de aireación necesaria para mantener una concentración de 3 mgO₂/L en los tanques de aireación

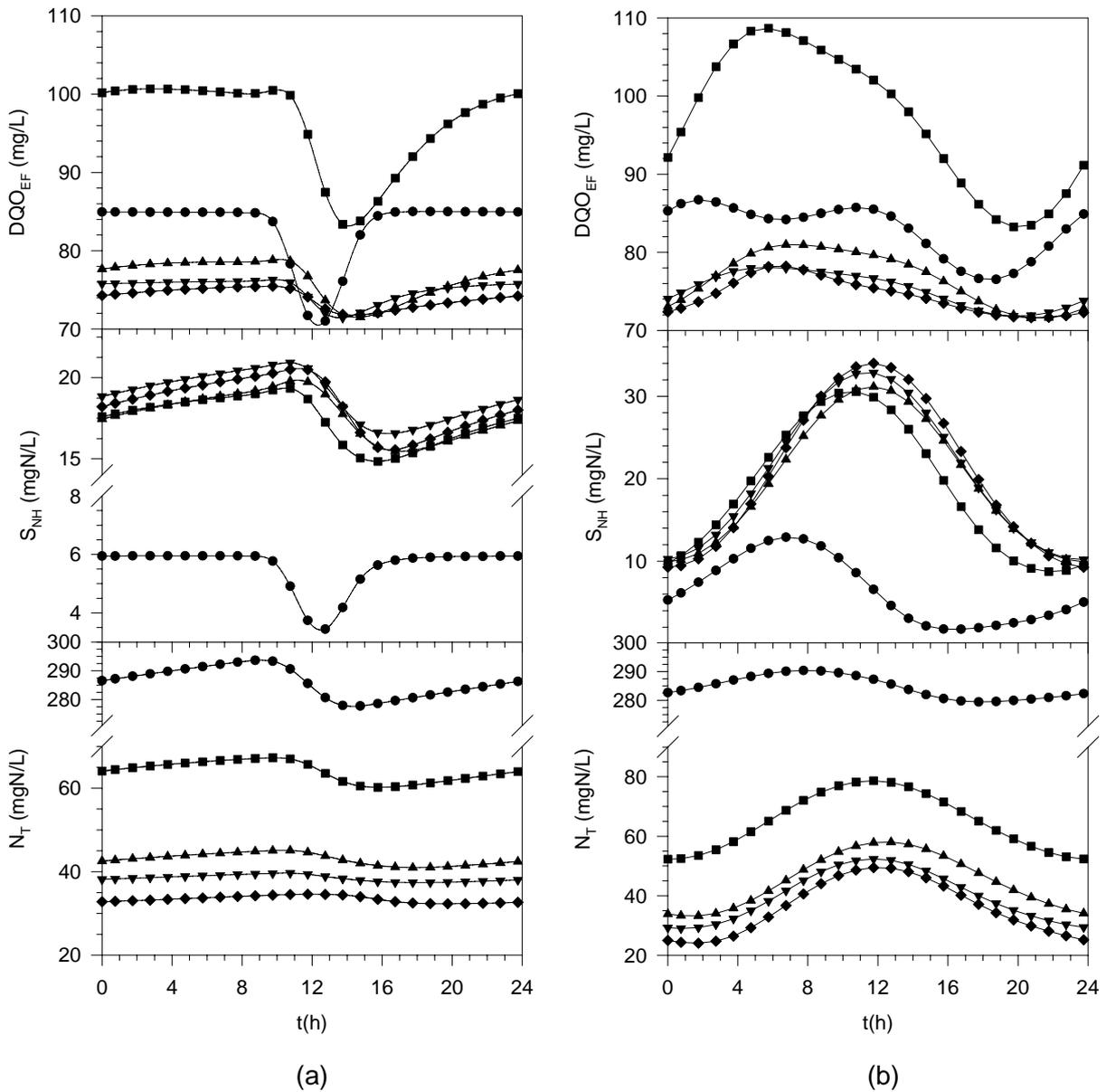


Figura 5.22. Efecto de diferentes perfiles de la alimentación (a: perfil L; b: perfil A) en la calidad del efluente final para las diferentes configuraciones representadas en la Fig.5.20:

(λ) ConfR, (ν) Conf1, (σ) Conf2, (τ) Conf3, (υ) Conf4

5.6. Conclusiones del Capítulo

En el presente Capítulo se realizó la optimización de un proceso de remoción biológica de carbono y nitrógeno para efluentes de la industria láctea empleando el programa SSSP. La optimización del sistema de tratamiento tenía como objetivo minimizar el costo de operación el cual estaba compuesto principalmente por la potencia de aireación y el costo para la disposición de los lodos generados. Como restricciones de calidad se adoptaron los valores admisibles de descarga de la Provincia de Buenos Aires para la DQO (DQO_{EF}) y el nitrógeno amoniacal total (S_{NH}) del efluente final. Asimismo, como objetivo secundario se intentó minimizar la descarga de nitrógeno total (N_T).

El Capítulo fue dividido en dos partes. En la primera parte se definió un sistema de barros activados típico o configuración de referencia (ConfR). Se realizó una revisión bibliográfica con el objeto de definir el caudal y la composición de un efluente tipo proveniente de la industria láctea en términos del modelo empleado. Teniendo en cuenta estas características se propusieron dos composiciones para representar a estas dos clases de efluentes de la industria láctea. El efluente Tipo N representa a un agua residual rica en lactosa, con pocas proteínas y amonio que determinan una relación DQO:NTK alta. El efluente Tipo C representa un agua residual con una baja relación DQO:NTK determinada por una baja concentración de lactosa y alta en proteínas y amonio.

Una vez definida la configuración de referencia el sistema y las condiciones de operación se simuló su comportamiento empleando dos conjuntos de coeficientes cinéticos y estequiométricos: a) un conjunto de coeficientes sugeridos en literatura para efluentes domésticos (ED) y b) un conjunto de coeficientes específicos para efluentes de la industria láctea (EIL) determinados experimentalmente en el presente trabajo de Tesis. *Los resultados obtenidos dependen fuertemente de los coeficientes empleados en los cálculos. En general, empleando los coeficientes ED se obtuvieron valores de DQO_{EF} y S_{NH} menores que empleando los coeficientes EIL; sin embargo, en ambos casos resultaron menores al mínimo permitido. Es decir que empleando los coeficientes ED se sobreestimaba la capacidad de depuración del sistema en relación a los coeficientes EIL. Los resultados obtenidos demostraron la importancia de utilizar coeficientes adecuados para simular el comportamiento de un sistema de barros activados. Como los coeficientes EIL fueron determinados específicamente para el tratamiento de efluentes de la industria láctea por barros activados, es esperable que el resultado de las simulaciones sea más cercano al comportamiento real del sistema. Cuando se emplean los coeficientes ED en los cálculos se obtiene una mejor calidad del efluente final que empleando los coeficientes EIL, particularmente si la planta debe tratar un efluente con exceso de nitrógeno (Tipo C). La producción de barros calculada empleando los coeficientes ED es subestimada pudiendo traer problemas en el momento de su disposición final. Asimismo, debido a que se subestima la*

biomasa en el tanque de aireación, esto podría llevar a la elección de un tiempo de residencia celular de operación demasiado elevado generando problemas en el sedimentador secundario.

Se estudió el efecto de subdividir el tanque de aireación en N tanques de igual volumen en el desempeño del sistema de tratamiento. Los resultados obtenidos indican que es conveniente operar el sistema con la mayor cantidad de tanques posibles sin un incremento en los costos de operación. Esto podría implementarse fácilmente en instalaciones en funcionamiento, por ejemplo, poniendo barreras sumergibles con el objeto de segmentar el tanque de aireación o distribuyendo los aireadores de manera de minimizar el mezclado a lo largo del tanque.

En la segunda parte se estudiaron diferentes modificaciones del sistema de tratamiento inicial con el objeto de mejorar su desempeño en términos de remoción de materia orgánica y nitrógeno cuando se tratan efluentes con alto contenido de nitrógeno (Tipo C). En todos los cálculos siguientes se empleó el conjunto de coeficientes EIL, específico para aguas residuales de la industria láctea. Los resultados demostraron que con sistemas con pre-desnitrificación (preD) o post-desnitrificación (postD) se consiguen valores bajos de DQO en el efluente final. Sin embargo, en el sistema con preD se tienen valores de sustrato fácilmente biodegradable (S_S) mayores que para el sistema con postD y puede superarse el límite de descarga establecido para la DQO_{EF} para fracciones anóxicas (FA) elevadas. Por otra parte, se demostró que en el sistema con preD la velocidad de desnitrificación estaba limitada por la disponibilidad de nitratos, los cuales eran generados en la etapa aeróbica posterior. Este problema puede solucionarse en parte aumentando el reciclo de barros o con una recirculación externa.

Se estudiaron otras configuraciones posibles para remover nitrógeno. Entre todas las estudiadas resultó mejor la Conf4 la cual consistía en un tanque aireado de 5000 m^3 seguido de una serie de seis tanques anóxicos de 9000 m^3 (simulando un flujo tipo pistón) y finalmente otro tanque aeróbico de 6000 m^3 . Con esta configuración se alcanzaban los límites permitidos de descarga para DQO (DQO_{EF}) y nitrógeno amoniacal (S_{NH}) tanto en condiciones estacionarias como dinámicas. Asimismo se redujo el contenido de N_T en el efluente final 8.4 veces, el costo de operación (CO) al 86% del valor inicial y la potencia de aireación (P_A) en un 25% aproximadamente. Los resultados demostraron que una vez que se agrega la etapa de desnitrificación, las siguientes modificaciones estudiadas no alteraban sensiblemente el CO o la P_A ; sin embargo, en ningún caso se logró alcanzar valores menores a 15 mgN/L , tal como lo exigen actualmente otros países. Para alcanzar dicho objetivo se necesitaría realizar inversiones en nuevo equipamiento y espacio para los nuevos reactores o mejorar el proceso de producción con el objeto de minimizar las pérdidas de producto, en especial proteínas, las cuales son una importante fuente de nitrógeno.

6. CONCLUSIONES FINALES

Por casi un siglo, el proceso de barros activados ha sido utilizado con éxito como un sistema de remoción de carbono; sin embargo, desde hace varias décadas este sistema es también utilizado en la remoción de nitrógeno debido principalmente a una mayor comprensión de los procesos metabólicos involucrados. El avance en el conocimiento ha llevado al desarrollo de modelos matemáticos que representan razonablemente bien dichos procesos, como por ejemplo el modelo ASM#1 del programa SSSP, empleado en el presente trabajo de Tesis. Los programas de simulación son una herramienta que, utilizada correctamente, pueden proveer importante información orientativa con respecto al proceso de barros activados. Sin embargo, se debe tener presente que estos programas simplemente resuelven las ecuaciones expresadas en un modelo y como cualquier herramienta mal utilizada (como por ejemplo empleando coeficientes erróneos), pueden llevar a conclusiones o resultados erróneos.

En la primera parte del Capítulo IV del presente trabajo de Tesis se describen los experimentos realizados con el objeto de determinar parámetros cinéticos y estequiométricos que representan la biodegradación aeróbica de compuestos de carbono y nitrógeno empleando un respirómetro abierto. Los respirogramas obtenidos fueron interpretados matemáticamente empleando la ecuación de Monod para la dependencia de la velocidad de respiración exógena (R_{ex}) y para la velocidad de consumo de sustrato (R_S) con la concentración de sustrato (S). Se incluyó además un término que tenía en cuenta el período de arranque (*start-up*) del sistema biológico.

El estudio del efecto del tiempo de respuesta de la sonda de oxígeno disuelto en los respirogramas demostró que la sonda empleada tenía una respuesta que podía ser representada como un proceso de primer orden. La constante del electrodo resultó aproximadamente independiente de la concentración de oxígeno disuelto (OD). Las simulaciones numéricas de los experimentos de respirometría demostraron que la respuesta del electrodo no tuvo influencia en la estimación de la velocidad de respiración.

Se aplicó la técnica respirométrica en la determinación de los parámetros cinéticos y estequiométricos que caracterizan la biodegradación aeróbica de glucosa, lactosa y galactosa. *Los parámetros cinéticos correspondientes a glucosa indicaron que su biodegradación es más rápida que para los otros azúcares estudiados.*

Los respirogramas obtenidos por el agregado de una suspensión de suero de queso, amonio y una mezcla de suero + amonio demostraron que los procesos de biodegradación del suero y amonio eran realizados por diferentes grupos de bacterias (heterótrofas y autótrofas respectivamente) los cuales podían ser estudiados en forma independiente. Asimismo los respirogramas correspondientes al suero reflejaron solamente la oxidación del carbono y no la oxidación del nitrógeno orgánico por parte de los microorganismos nitrificantes. Los coeficientes

cinéticos correspondientes a la biodegradación del suero resultaron mayores que para los azúcares estudiados indicando que los microorganismos estudiados estaban mejor adaptados al suero; sin embargo el valor de K_S correspondiente al suero resultó el doble que el obtenido para lactosa y 10 veces mayor que para glucosa.

Se estudió mediante respirometría abierta el proceso de nitrificación biológica de amonio en dos tipos de barros activados: un barro obtenido de la planta alimentada con el modelo de efluente de la industria láctea (Barros L) y una muestra proveniente de una planta alimentada con un medio selectivo para bacterias nitrificantes (Barros N). *Por comparación de los valores de los coeficientes cinéticos correspondientes a los Barros N y L se demostró que había una mayor proporción de microorganismos nitrificantes en los primeros, consistente con el uso de un medio selectivo para estas bacterias; a partir de los resultados obtenidos se estimó que la biomasa autótrofa en los Barros L era un 14 a 19% de la biomasa total.*

Los resultados obtenidos mediante respirometría abierta demostraron la necesidad de estudiar la cinética de biodegradación aeróbica para cada tipo de efluente en particular, incluso para el caso de compuestos tan similares como son los azúcares estudiados. La respirometría abierta demostró ser una técnica adecuada para obtener los coeficientes cinéticos y estequiométricos necesarios para modelar matemáticamente los procesos de oxidación biológica de compuestos de carbono y nitrógeno en un sistema de barros activados.

En la segunda parte del Capítulo IV del presente trabajo de Tesis se estudió el efecto de diferentes variables ambientales en la velocidad de respiración de microorganismos autótrofos empleando un respirómetro cerrado. Los experimentos de respirometría cerrada demostraron que la velocidad de respiración de las bacterias nitrificantes tenía un máximo para un pH comprendido entre 7 y 8. El efecto de la concentración de oxígeno disuelto en la velocidad de respiración fue modelado con una ecuación tipo Monod. *No se observó efecto de amonio o nitrato en el valor de los coeficientes de la ecuación empleada dentro del intervalo estudiado de concentraciones. Por el contrario, el efecto del nitrito resultó similar al producido por el agregado de un inhibidor competitivo de la respiración de los microorganismos nitrificantes.* La información disponible en literatura indica que el tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) podría ser realmente el inhibidor ya que compete con el oxígeno por la enzima del primer paso en la oxidación del amonio a nitrito.

En el Capítulo V de la presente Tesis se realizó la optimización de un proceso de remoción biológica de carbono y nitrógeno para efluentes de la industria láctea empleando el programa SSSP. La optimización del sistema de tratamiento tenía como objetivo minimizar el costo de operación el cual estaba compuesto principalmente por la potencia de aireación y el costo para la disposición de los lodos generados. Como restricciones de calidad se adoptaron los valores admisibles de descarga de la Provincia de Buenos Aires para la DQO (DQO_{EF}) y el nitrógeno amoniacal total (S_{NH}) del efluente final. Asimismo, como objetivo secundario se intentó minimizar la descarga de nitrógeno total (N_T).

El Capítulo fue dividido en dos partes. En la primera parte se definió un sistema de barros activados típico o configuración de referencia (ConfR). Se realizó una revisión bibliográfica con el objeto de definir el caudal y la composición de un efluente tipo proveniente de la industria láctea en términos del modelo empleado. Teniendo en cuenta estas características se propusieron dos composiciones para representar a estas dos clases de efluentes de la industria láctea. El efluente Tipo N representa a un agua residual rica en lactosa, con pocas proteínas y amonio que determinan una relación DQO:NTK alta. El efluente Tipo C representa un agua residual con una baja relación DQO:NTK determinada por una baja concentración de lactosa y alta en proteínas y amonio.

Una vez definida la configuración de referencia el sistema y las condiciones de operación se simuló su comportamiento empleando dos conjuntos de coeficientes cinéticos y estequiométricos: a) un conjunto de coeficientes sugeridos en literatura para efluentes domésticos (ED) y b) un conjunto de coeficientes específicos para efluentes de la industria láctea (EIL) determinados experimentalmente en el presente trabajo de Tesis. *Los resultados obtenidos dependen fuertemente de los coeficientes empleados en los cálculos. En general, empleando los coeficientes ED se obtuvieron valores de DQO_{EF} y S_{NH} menores que empleando los coeficientes EIL; sin embargo, en ambos casos resultaron menores al mínimo permitido. Es decir que empleando los coeficientes ED se sobreestimaba la capacidad de depuración del sistema en relación a los coeficientes EIL. Los resultados obtenidos demostraron la importancia de utilizar coeficientes adecuados para simular el comportamiento de un sistema de barros activados. Como los coeficientes EIL fueron determinados específicamente para el tratamiento de efluentes de la industria láctea por barros activados, es esperable que el resultado de las simulaciones sea más cercano al comportamiento real del sistema. Cuando se emplean los coeficientes ED en los cálculos se obtiene una mejor calidad del efluente final que empleando los coeficientes EIL, particularmente si la planta debe tratar un efluente con exceso de nitrógeno (Tipo C). La producción de barros calculada empleando los coeficientes ED es subestimada pudiendo traer problemas en el momento de su disposición final. Asimismo, debido a que se subestima la biomasa en el tanque de aireación, esto podría llevar a la elección de un tiempo de residencia celular de operación demasiado elevado generando problemas en el sedimentador secundario.*

Se estudió el efecto de subdividir el tanque de aireación en N tanques de igual volumen en el desempeño del sistema de tratamiento. *Los resultados obtenidos indican que es conveniente operar el sistema con la mayor cantidad de tanques posibles sin un incremento en los costos de operación. Esto podría implementarse fácilmente en instalaciones en funcionamiento, por ejemplo, poniendo barreras sumergibles con el objeto de segmentar el tanque de aireación o distribuyendo los aireadores de manera de minimizar el mezclado a lo largo del tanque.*

En la segunda parte del Capítulo V de la presente Tesis se estudiaron diferentes modificaciones del sistema de tratamiento inicial con el objeto de mejorar su desempeño en

términos de remoción de materia orgánica y nitrógeno cuando se tratan efluentes con alto contenido de nitrógeno (Tipo C). En todos los cálculos siguientes se empleó el conjunto de coeficientes EIL, específico para aguas residuales de la industria láctea. Los resultados demostraron que con sistemas con pre-desnitrificación (preD) o post-desnitrificación (postD) se consiguen valores bajos de DQO en el efluente final. Sin embargo, en el sistema con preD se tienen valores de sustrato fácilmente biodegradable (S_S) mayores que para el sistema con postD y puede superarse el límite de descarga establecido para la DQO_{EF} para fracciones anóxicas (FA) elevadas. Por otra parte, se demostró que en el sistema con preD la velocidad de desnitrificación estaba limitada por la disponibilidad de nitratos, los cuales eran generados en la etapa aeróbica posterior. Este problema puede solucionarse en parte aumentando el reciclo de barros o con una recirculación externa.

Se estudiaron otras configuraciones posibles para remover nitrógeno. Entre todas las estudiadas resultó mejor la Conf4 la cual consistía en un tanque aireado de 5000 m^3 seguido de una serie de seis tanques anóxicos de 9000 m^3 (simulando un flujo tipo pistón) y finalmente otro tanque aeróbico de 6000 m^3 . Con esta configuración se alcanzaban los límites permitidos de descarga para DQO (DQO_{EF}) y nitrógeno amoniacal (S_{NH}) tanto en condiciones estacionarias como dinámicas. Asimismo se redujo el contenido de N_T en el efluente final 8.4 veces, el costo de operación (CO) al 86% del valor inicial y la potencia de aireación (P_A) en un 25% aproximadamente. Los resultados demostraron que una vez que se agrega la etapa de desnitrificación, las siguientes modificaciones estudiadas no alteraban sensiblemente el CO o la P_A ; sin embargo, en ningún caso se logró alcanzar valores menores a 15 mgN/L , tal como lo exigen actualmente otros países. Para alcanzar dicho objetivo se necesitaría realizar inversiones en nuevo equipamiento y espacio para los nuevos reactores o mejorar el proceso de producción con el objeto de minimizar las pérdidas de producto, en especial proteínas, las cuales son una importante fuente de nitrógeno.

BIBLIOGRAFÍA

- Aichinger G., Leslie Grady Jr.C.P., Tabak H.H. (1992) Application of respirometric biodegradability testing protocol to slightly soluble organic compounds. *Water Environ. Res.* 64:890-900.
- Anthonesen A.C., Loher R.C., Prakasam T.B.S., Srinath E.G. (1976) Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. WPCF* 48:835-852
- Atkinson B., Mavituna F. (1991) *Biochemical Engineering and Biotechnology Handbook*. Stockton Press, New York.
- Antonioni P., Hamilton J., Koopman B., Jain R., Holloway B., Lyberatos G., Svoronos S.A. (1990) Effect of temperature and pH on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria. *Water Res.* 24:97-101.
- Bailey J.E., Ollis D.F. (1986) *Biochemical Engineering Fundamentals*. McGraw-Hill, New York.
- Banco Mundial (1995) *La contaminación ambiental en la Argentina. Problemas y Opciones. Tomo II: Informe Técnico*. World Bank Report No. 14070-AR, 1995.
- Barker P.S., Dold P.L. (1997) General model for biological nutrient removal activated-sludge systems: Model presentation. *Water Environ. Res.* 69:969-984.
- Bertello J.M., Mussati M., Gernaey K., Aguirre P. (2005) Applying the ASM#3 model for evaluation of control strategies for a biological nitrogen removal wastewater treatment plant. Presentado en: 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering. 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering. Rio de Janeiro, Brasil.
- Bertola N., Palladino L., Bevilacqua A., Zaritzky N. (1999) Optimisation of the activated sludge system for the wastewater treatment of a potato processing plant. *J. Food Eng.* 40:27-33.
- Bertola N., Bevilacqua A., Zaritzky N. (2001) Modelling kinetic parameters of a dairy wastes system treated in a lab-scale activated sludge reactor. Proc. 3rd IWA Int. Spec. Conf. On Microorganisms in Activated Sludge and Biofilm Processes. On CD. (Nro. 113).
- Boller M. (1997) Small wastewater treatment plant - A challenge to wastewater engineers. *Water Sci. Technol.* 35:1-12.
- Botta H., Funes G., Pérez M., Ginesta G. (2004) Planta Chapelco: operación en condiciones extremas. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental* 74:56-60.
- Burrell P.C., Keller J., Blackall L.L. (1998) Microbiology of nitrite oxidizing bioreactor. *Appl. Environ. Microbiol.* 64:1878-1883.
- CIDIS (1997) *Catálogo Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental 96/97*. Edición Argentina. AIDIS-Argentina.
- CIL (2003) *La lechería argentina. Situación coyuntural y perspectivas*. Informe elaborado por el Centro de la Industria Lechera.
- Cech J.S., Chudoba J., Grau P. (1985) Determination of kinetic constants of activated sludge microorganisms. *Water Sci. Technol.* 17:259-272.

- Chandran K., Smets B. (2000a) Single-step nitrification erroneously describe batch ammonia oxidation profiles when nitrite oxidation becomes rate limiting. *Biotechnol. Bioeng.* 68:396-406.
- Chandran K., Smets B. (2000b) Applicability of two-step models in estimating nitrification kinetics from batch respirograms under different relative dynamics of ammonia and nitrite oxidation. *Biotechnol. Bioeng.* 70:54-64.
- Chudoba J., Cech J.S., Farkac J., Grau P. (1985) Control of activated sludge filamentous bulking. Experimental verification of a kinetic selection theory. *Water Res.* 19:191-196.
- CNMA (1998) *Guía para el control y la prevención de la contaminación industrial. Fabricación de productos lácteos.* Comisión Nacional del Medio Ambiente. Chile.
- Cohen F., Petersen B., Vanrollehem P., Vanderhaegen B., Henze M. (1998) Model-based characterization of hydraulic, kinetic and influent properties of and industrial WWTP. *Water Sci. Technol.* 12:317-326.
- Contreras E.M., Bertola N.C., Giannuzzi L., Zaritzky N.E. (2002) A modified method to determine biomass concentration as COD in pure cultures and in activated sludge systems. *Water SA* 28(4):463-468.
- Cooper C.M., Fernstrom G.A., Miller S.A. (1944) *Ind. Eng. Chem.* 36, 504.
- Corrieu G., Lalande M., Peringer P. (1975) *Rev. Ferm. Ind. Alim.* 30, 126.
- Donkin M.J. (1997) Bulking in aerobic biological systems treating dairy processing wastewaters. *Int. J. Dairy Technol.* 50:67-72.
- Dold P.L., Marais G.vR (1986) Evaluation of the General Activated Sludge Model prepared by the IAWPRC Task Group. *Water Science and Technology* 18:63-67.
- Downing AL, Knowles G. (1967) Population dynamics in activated sludge plants. En: Jenkins and Mendiá, editors. *Advances in Water Pollution Research* Vol. 2. S.H., Washington, DC. Water Pollution Control Federation.
- Drtíl M., Németh P., Bodík I. (1993) Kinetic constants of nitrification. *Water Res.* 27:35-39.
- Drysdale G.D., Stevens W.E., Bux F. (2001) Nitrification by heterotrophic bacteria in biological nutrient removal processes. *Proceeding del 3rd IWA International Specialised Conference on Microorganisms in Activated Sludge and Biofilm Processes* (Roma). En CD, paper N° 206.
- Durán J. (1999). Tratamiento biológico de efluentes por barros activados. Presentado en: "IV Curso de Tratamiento Biológico de Residuos", UFSC, Brasil.
- Eckenfelder W.W. Jr. (1970) *Water Quality Engineering for Practicing Engineers.* Barnes & Noble, New York.
- Eckenfelder W.W. Jr. (1989) *Industrial Water Pollution Control.* Segunda Edición. McGraw-Hill Company, New York.
- Eckenfelder W.W., Goronszy M.C. y Quirk T.P. (1985) The activated sludge process: state of the art. *CRC Crit. Rev. Environ. Control* 15(2):111-175.

- Eckenfelder W.W. y Ford D.L. (1970) *Water pollution control. Experimental procedures for design*. Jenkins Publishing Company. New York.
- Ellis T.G., Barbeau D.S., Smets B.F., Grady Jr. C.P.L. (1996) Respirometric technique for determination of extant kinetic parameters describing biodegradation. *Water Environ. Res.* 68:917-926.
- Ficara E., Musumeci A., Rozzi A. (2000) Comparison and combination of titrimetric and respirometric technique to estimate nitrification kinetics parameters. *Water SA* 26:217-224.
- Franzoni G. (2002) Fichas técnicas de plantas de tratamiento de efluentes líquidos industriales. División de Industrias y Producción Limpia (DIPROL). *Ingeniería Sanitaria y Ambiental* 60:24-25.
- Gernaey K., Petersen B., Nopens I., Comeau Y., Vanrollehem P. (2002) Modeling aerobic carbon source degradation processes using titrimetric data and combined respirometric-titrimetric data. *Biotechnol. Bioeng.* 79:741-753.
- Gernaey K., Petersen B., Notttoy J.P., Vanrollehem P. (2001) Activated sludge monitoring with combined respirometric-titrimetric measurements. *Water Res.* 35:1280-1294.
- Gernaey K., Vanrolleghem P.A., Verstraete W. (1998) On-line estimation of *Nitrosomonas* kinetic parameters in activated sludge samples using titration in-sensor-experiments. *Water Res.* 32:71-80.
- Ghaly A.E., Tango M.S.A., Adams M.A. (2003) Enhanced lactic acid production from cheese whey with nutrient supplement addition. *Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development*. Manuscript FP 02 009. May, 2003
- Grady C.P.L.J., Daigger G.T., Lim H.C. (1999) *Biological wastewater treatment*. New York: Marcel Dekker.
- Harper W.J. (1972) Control of fluid wastes in the dairy food industry. *Dairy & Ice Cream Field Magazine*. Agosto 1972.
- Henze M., Grady Jr. C.P.L., Gujer W., Marais G.vR., Matsuo T. (1986) Activated sludge model No. 1. IAWPRC Scientific and Technical Reports No. 1, IAWQ London.
- Henze M., Harremoës P., Jansen J.I.C., Arvin E. (2002) *Wastewater Treatment. Biological and Chemical Processes*. 3rd ed. Springer-Verlag Heidelberg, Germany.
- Higa L.E. (2000) Criterios de selección de tecnologías de depuración de líquidos cloacales. Tema 2. Aspectos tecnológicos. Seminario. Mendoza 10 y 11 de mayo de 2000.
- Hisieh D.P.H., Silver R.S., Mateles R.L. (1969) *Biotechnol. Bioeng.* 11, 1.
- Irvine R.L., Bryers J.D. (1985) Stoichiometry and kinetics of waste treatment. En: *Comprehensive Biotechnology*. Vol. 4. (C.W. Robinson, J.A. Howell, editores). Pergamon, New York. Cap. 41, pp. 757-772.

- Kadar Y., Siboni G. (1998) Optimization of energy economy in the design and operation of wastewater treatment plants. Presentado en: 17th World Energy Congress. Houston, Texas, USA.
- Kim M.W., Ahn C.H., Park J.K. (2001) Comparisons of bacterial communities in the activated sludge of different dairy wastewater treatment plants. *Proc. 3rd IWA Int. Spec. Conf. On Microorganisms in Activated Sludge and Biofilm Processes*. En CD. (Nro. 84).
- Konig A., Mota Lima L.M., Ovruski B. (2000) Comportamento das aguas residuarias brutas e tratadas provenientes de uma industria de laticínios durante un dia de funcionamento. Trabajo I-031. XXVII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. 3 al 8 de diciembre de 2000. Porto Alegre. Brasil.
- Kong Z., Vanrolleghem P., Willems P., Verstraete W. (1996) Simultaneous determination of inhibition kinetics of carbon oxidation and nitrification with a respirometer. *Water Res.* 30:825-836.
- Lippel Sant'Anna Jr. G. (2005) Processos aeróbios de tratamento de matéria orgânica. Reatores e processos. Presentado en: V Curso de Tratamento Biológico de Resíduos. Florianópolis, Brasil. 18 al 30 de abril de 2005.
- Magbanua B.S., Poole L.J., Grady C.P.L.J (1998) Estimation of the competent biomass concentration for the degradation of synthetic organic compounds in an activated sludge culture receiving a multicomponent feed. *Water Sci. Technol.* 38:55-62.
- Marsili-Libeli S., Tabani F. (2002) Accuracy analysis of a respirometer for activated sludge dynamic modelling. *Water Res.* 36:1181-1192.
- Metcalf y Eddy (1977) *Tratamiento y depuración de las aguas residuales*. Editorial Labor S.A., Barcelona.
- Metcalf y Eddy (1995) *Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización*. Tercera Edición. McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A.U.
- Navarro A., Palladino L. (1999) Utilización de simuladores en plantas de tratamiento de efluentes líquidos. XXVII Congreso Interamericano de Engenharia Sanitaria y Ambiental. Porto Alegre. En CD.
- Orhon D., Görgün E., Germirli F., Artan N. (1993) Biological treatability of dairy wastewaters. *Water Res.* 27:625-633.
- Orhon D., Artan N. (1994) *Modelling of activated sludge systems*. Technomic Publishing Company, Inc., USA.
- Orhon D., Yildiz G., Ubay Cokgor E., Sozen S. (1995) Respirometric evaluation of the biodegradability of confectionery wastewaters. *Water Sci. Technol.* 32:11-19.
- Painter H.A. (1970) A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganisms. *Water Res.* 4:393-450

- Pelizari D. (2001a) Fichas técnicas de plantas de tratamiento de efluentes líquidos industriales. División de Industrias y Producción Limpia (DIPROL). *Ingeniería Sanitaria y Ambiental* 55:20-21.
- Pelizari D. (2001b) Fichas técnicas de plantas de tratamiento de efluentes líquidos industriales. División de Industrias y Producción Limpia (DIPROL). *Ingeniería Sanitaria y Ambiental* 56:24-26.
- Pelizari D. (2001c) Fichas técnicas de plantas de tratamiento de efluentes líquidos industriales. División de Industrias y Producción Limpia (DIPROL). *Ingeniería Sanitaria y Ambiental* 58:22-23.
- Pirt S.J. (1975) *Principles of microbe and cell cultivation*. Blackwell, Oxford.
- Ramallo R.S. (1993) *Tratamiento de aguas residuales*. Ed. Reverté, S.A, Barcelona.
- Regenstein J.M., Regenstein C.E. (1984) *Food protein chemistry. An introduction for food scientists*. Schweigent B.S., Hawthorn J. Eds. Academic Press, Inc.
- Roels J.A. (1983) *Energetics and kinetics in biotechnology*. Elsevier Biomedical Press, Amsterdam.
- Ros M. (1993) *Respirometry of Activated Sludge*. Technomic Publishing Co., Inc. Basilea, Suiza.
- Rubio M. (1995) Introducción al tratamiento de efluentes líquidos. Presentado en "Tratamiento de efluentes cloacales e industriales. Fundamentos y aspectos prácticos", Centro de Investigación y Desarrollo en Fermentaciones Industriales, UNLP.
- Schmidt I, Sliemers O, Schmid M, Bock E, Fuerst J, Kuenen JG, Jetten SM, Strous M. (2003) New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. *FEMS Microbiology Reviews* 27:481-492.
- Sharma B. y Ahlert R.C. (1977) Nitrification and nitrogen removal. *Water Res.* 11:897-925
- Sollfrank U., Gujer W. (1990) Simultaneous determination of oxygen uptake rate and oxygen transfer coefficient in activated sludge systems by an on-line methods. *Water Res.* 24:725-732.
- Stanier R.Y., Adelberg E.A., Ingraham J. (1976) *The microbial world*, 4^{ta} ed., Prentice Hall, Inc., USA.
- Stein L.Y., Arp D.L. (1998) Loss of ammonia monooxygenase activity in *Nitrosomonas europaea* upon exposure to nitrite. *Appl. Environ. Microbiol.* 64:4098-4102.
- Stenstrom MK, Poduska R. (1980) The effect of dissolved oxygen concentration on nitrification. *Water Res.* 14:643-649.
- Surmacz-Gorzka J., Gernaey K., Demuyne C. Vanrolleghem P., Verstraete W. (1996) Nitrification monitoring in activated sludge by oxygen uptake rate (OUR) measurements. *Water Res.* 30:1228-1236.
- Suzuki I., Dular U., Kwok S.C. (1974). Ammonia or ammonium ion as substrate for oxidation by *Nitrosomonas europaea* cells and extracts. *J. Bacteriol.* 120:556-558.
- Synnott E.C. (1984) Bulletin dairy effluents. IDF (International Dairy Foundation) Seminar, Killarney (Ireland) IDF Document 184.

- Taguchi H., Humphrey A.E. (1966) *J. Ferment. Technol.* 44, 881.
- Tsao G.T., Kempe L.L. (1960) *J. Biochem. Microbiol. Technol.* 2, 129-142.
- Ubisi M.F., Jood T.W., Wentzel M.C., Ekama G.A. (1997) Activated sludge mixed liquor heterotrophic active biomass. *Water SA* 23:239-248.
- Vanrollehem P., Gernaey K., Petersen B., De Clerc B., Coen F., Ottoy J.P. (1998) Limitations of short-term experiments designed for identification of activated sludge biodegradation models by fast dynamic phenomena. *Proceedings 7th IFAC. Conference on computer applications in biotechnology CAB7*, Osaka, Japón, 31 de mayo al 7 de junio de 1998, pp. 567-572.
- Vanrollehem P., Gillot S. (2002) Robustness and economic measures as control benchmark performance criteria. *Water Science and Technology* 45(4-5):117-126.
- Vanrolleghem P.A., Kong Z., Rombouts G., Verstraete W. (1994) An on-line respirometric biosensor for the characterization of load and toxicity of wastewaters. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 59:321-333.
- Wanner J. (1994) *Activated sludge bulking and foaming control*. Technomic Publishing Company, Inc., USA.
- Weijers S.R. (2000) Modelling, identification and control of activated sludge plants for nitrogen removal. PhD Thesis. Technische Universiteit Eindhoven. Veldhoven, The Netherlands.
- Wiesmann U. (1994) Biological nitrogen removal from wastewater. En: Flecher A., editor. *Advances in Biochemical Engineering*. Vol. 51. Springer-Verlag, Berlin. pp.113-154.
- Winkler M.A. (1996) *Tratamiento biológico de aguas de desecho*. Editorial Limusa, S. A. de C. V., México, D.F.
- Wood P.M. (1986) Nitrification as a bacterial energy source. En: Prosser JI, editor. *Nitrification*. Society for General Microbiology, IRL Press, Oxford, UK.
- World Resources (1996-1997) En Internet: http://www.wri.org/wri/index_spa.html
- Zumft W.G. (1993) The biological role of nitrite oxide in bacteria. *Arch. Microbiol.* 160:253-246.

APÉNDICE. Matriz del modelo ASM#1. Cinética y estequiometría de la oxidación biológica de carbono, nitrificación y desnitrificación.

Comp. → i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Velocidad del Proceso (ρ_j)
Proceso ↓ j	S_I	S_S	X_I	X_S	$X_{B,H}$	$X_{B,A}$	X_P	S_O	S_{NO}	S_{NH}	S_{ND}	X_{ND}	S_{ALK}	
1		$-1/Y_H$			1			$-\frac{1 - Y_H}{Y_H}$		$-i_{XB}$			$-i_{XB} / 14$	$\mu_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) X_{B,H}$
2		$-1/Y_H$			1			$-\frac{1 - Y_H}{2.86 Y_H}$		$-i_{XB}$			$\frac{1 - Y_H}{14 * 2.86 Y_H} - \frac{i_{XB}}{14}$	$\mu_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \eta_g X_{B,H}$
3						1		$-\frac{4.57 - Y_A}{Y_A}$	$1/Y_A$	$-i_{XB} - 1/Y_A$			$-\frac{i_{XB}}{14} - \frac{1}{7 Y_A}$	$\mu_A \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left(\frac{S_O}{K_{O,A} + S_O} \right) X_{B,A}$
4				$1 - f_P$	-1		f_P					$i_{XB} - f_P i_{XP}$		$b_H X_{B,H}$
5				$1 - f_P$		-1	f_P					$i_{XB} - f_P i_{XP}$		$b_A X_{B,A}$
6										1	-1		$1/14$	$k_a S_{ND} X_{B,H}$
7		1		-1										$k_h \frac{X_S / X_{B,H}}{K_X + X_S / X_{B,H}} \left[\left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) + \eta_h \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right] X_{B,H}$
8											1	-1		$\rho_7 (X_{ND} / X_S)$
Velocidad de conversión observada	$r_i = \sum_j v_{i,j} \rho_j$													