TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL CON ELEVADO CONTENIDO DE NITRATOS UTILIZANDO REACTORES BIOMEMBRANA AIREADOS

Lolmede Ph.¹, Jácome A.², Vidart T.¹ y Tejero I.¹

Resumen

Se describe la eliminación conjunta de carbono y nitrógeno de un agua residual, llevada a cabo en reactores biomembrana de laboratorio. El agua residual sintética tuvo una composición similar a la que resultaría de la mezcla, en determinadas proporciones, de agua residual urbana con agua de acuífero rica en nitratos. Se utilizaron dos reactores en paralelo, con igual superficie de soporte pero distinto volumen. Aunque se insufló aire a la biopelícula a través del soporte, el seno del agua permaneció anóxico. La eliminación de nitratos resultó ser una función de la carga orgánica aplicada, estando en un rango de 4 a 6 g N-NO3 elim./(m2·d) para carga aplicada de 120 g DQO/(m2·d), y de 8 a 10 g N-NO3 elim./(m2·d) para carga aplicada de 240 g DQO/(m2·d). La carga orgánica eliminada fue de 87 a 180 g DQO/(m2·d). Se observó que el incremento de nitratos en el agua problema no produjo una mayor desnitrificación, sino una producción y acumulación de nitritos en el reactor. Una sola etapa no permite el máximo aprovechamiento de materia orgánica para desnitrificación, lo cual se podría obtener utilizando dos etapas en serie: una de desnitrificación (para los nitratos del afluente aportados por el agua de acuífero), y la otra de nitrificación-desnitrificación simultáneas (para eliminar el nitrógeno amoniacal afluente aportado por el agua residual urbana). Así, la materia orgánica sería eliminada parcialmente en cada etapa. Palabras clave: agua residual, eliminación carbono y nitrógeno.

Introducción

De un tiempo a esta parte, a nivel mundial, se viene estudiando el desarrollo de nuevos procesos avanzados para el tratamiento biológico de las aguas residuales que puedan constituir una alternativa económica y eficaz frente a los procesos clásicos o convencionales (fangos activos, lechos bacterianos, aireación prolongada, etc.). Una de estas alternativas puede basarse en un reactor biopelícula con soporte permeable a gases (membranas planas y/o fibras huecas sintéticas), que suele denominarse como reactor biomembrana (Tejero et al., 1998). La aplicación en laboratorio de estos reactores al tratamiento biológico de las aguas residuales ha sido estudiada por varios investigadores tanto para aguas de tipo doméstico (Timberlake et al., 1988; Abdel-Warith et al., 1990; Kissel et al., 1990; Eguía et al., 1991, 1993a,b; Jácome et al., 1990, 1993, 1995, 1996, 1999; Vidart et al., 1992, 1993; Lolmede, 1992) como de origen industrial (Freitas et al., 1993; Livingston, 1993a,b; Panhania et al., 1994).

En un reactor biomembrana la biopelícula es oxigenada o aireada a través de la membrana a la que está adherida, mientras que el aporte de sustrato procede del seno líquido. De esta particularidad se derivan importantes ventajas:

• En una misma biopelícula encontramos una capa aerobia y otra anóxica, lo cual permite realizar simultáneamente oxidación del carbono y nitrificación (aerobias), y desnitrificación (anóxica). En fangos activos y lechos fluidizados, el agua es sometida de modo alterno, mediante recirculación, a tratamiento aerobio y anóxico para que puedan producirse las reacciones indicadas.

• En biodiscos y lechos bacterianos también podemos encontrar dos capas en la biopelícula: aerobia y anóxica. Sin embargo, la ubicación de la capa anóxica cerca del soporte suele provocar fermentación y desprendimiento masivo de biopelícula. En los sistemas de membrana permea-

(1) Equipo Biopelícula. ETSI. Caminos, Canales y Puertos. Universidad de Cantabria. Avda. de los Castros s/n. Santader, 39005 Cantabria.
(2) Equipo Biopelícula. ETSI. Caminos, Canales y Puertos. Universidade da Coruña.

Artículo recibido el 1 de julio de 1999, recibido de forma revisada el 24 de enero de 2000, y aceptado para su publicación el 10 de febrero de 2000

ble, el suministro de aire por la capa más interna de la biopelícula evita este problema, el desprendimiento masivo no ocurre, pues, sólo fermenta la capa externa, así la biopelícula puede alcanzar edades que permiten el desarrollo de los microorganismos necesarios que catalicen las reacciones antes citadas.

• Por otro lado, se ha comprobado que en la depuración de aguas con un reactor biomembrana se reduce considerablemente la producción de sólidos suspendidos (Jácome, 1990; Eguía, 1991).

El grado de depuración de una biopelícula en un reactor biomembrana, depende de la difusión en contracorriente de oxígeno y sustratos (Jácome et al., 1995) la cual determina cuatro capas (figura 1).



Figura 1. Esquema de una biopelícula desarrollada sobre membrana permeable a gases

El crecimiento de la biopelícula depende de los substratos disponibles en el agua residual. Los valores más bajos de concentración de biomasa corresponden a la zona anaerobia, donde se produce lisis celular (Tejero et al., 1995). Eguía (1991) observó en su estudio del desarrollo de la biopelícula sobre membrana permeable, concentraciones de biopelícula de 90 a 105 Kg STV/m³. En otros estudios con reactores biomembrana (Abdel-Warith, 1990; Vidart, et al., 1993; Lolmede et al., 1993; Jácome et al., 1993, 1995; Eguía et al., 1993a, b) se han obtenido cargas eliminadas de hasta 133 g DQO/(m2· d) con eliminación simultánea de hasta el 50% del nitrógeno amoniacal afluente y desnitrificación total del nitrógeno nitrificado.

El objetivo de este trabajo fue analizar el efecto de altas concentraciones de nitratos sobre la eliminación conjunta de carbono y nitrógeno en un reactor biomembrana. Se evaluó la posible aplicación de este proceso a la depuración de una mezcla de aguas residuales urbanas con las de acuíferos cargados de nitratos, lo que proporcionaría la ventaja de ahorrar oxígeno, y consiguientemente energía, en la oxidación orgánica y de aprovechar el carbono de las aguas residuales para la desnitrificación de las aguas subterráneas.

Teoría de las reacciones microbianas

En cada reacción microbiana intervienen microorganismos específicos. La oxidación carbonosa es realizada por quimioheterotrofos que para producir energía y formar nuevas células utilizan carbono orgánico y oxígeno como dador y aceptor de electrones, respectivamente:

• Síntesis de energía o catabolismo (basado en glucosa):

$$C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O + energía$$
 (1)

• Formación de nuevas células o anabolismo, a partir de carbono orgánico, la energía producida en el catabolismo y otros nutrientes:

$$C_6H_{12}O_6 + 6 NH_3 + energia \rightarrow 5 C_5H_7O_2N + 18 H_2O$$
 (2)

Las células bacterianas en la Ec. 2 están representadas mediante C5H7O2N (McCarty, 1975).

• Respiración endógena, auto-oxidación o mineralización:

$$C_5H_7O_2N + 5 O_2 \rightarrow 5 CO_2 + 2 H_2O + NH_3 + energia (3)$$

En la Ecuación 3 se obtiene energía a partir de la destrucción de las células bacterianas vivas.

La nitrificación, se realiza en dos etapas sucesivas con microorganismos distintos, <u>Nitrosomonas y Nitrobacter</u>, ambas son quimiolitotrofas, obteniendo la energía del nitrógeno amoniacal y nitritos, respectivamente, y con el oxígeno como aceptor final de electrones, por lo que son aerobias estrictas.

• En una primera etapa las <u>Nitrosomonas</u> oxidan el amonio:

$$55 \text{ NH}_4^+ + 5 \text{ CO}_2 + 76 \text{ O}_2 \rightarrow (4)$$

C₅H₇O₂N + 54 NO₂⁻ + 55 H₂O + 109 H⁺

• En una segunda etapa las <u>Nitrobacter</u> oxidan los nitritos:

 $400 \text{ NO}_2^- + 5 \text{ CO}_2 + \text{NH}_4^+ + 195 \text{ O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow (5)$ C₅H₇O₂N + 400 NO₃⁻ + H⁺

La producción de biomasa autotrofa es baja, especialmente en la oxidación de los nitritos. La nitrificación requiere condiciones óptimas de pH, oxígeno disuelto y temperatura. El pH debe ser de alrededor de 8,5; por debajo de este valor la nitrificación disminuye. Sin embargo, este valor puede cambiar debido a la adaptabilidad de las bacterias. La temperatura es óptima entre 25 y 30 °C, para temperaturas < 5 °C no son posibles las reacciones de nitrificación. Por otro lado los cianuros, los compuestos de sulfuro orgánico, el fenol, cromo, níquel y zinc inhiben la nitrificación.

La desnitrificación es el proceso por el cual los nitratos son reducidos a compuestos gaseosos de nitrógeno. Los microorganismos que realizan la desnitrificación: <u>Pseudomonas, Micrococcus, Acinetobacter</u>, etc., son facultativos que para realizar la desnitrificación necesitan anoxia. En este proceso el NO_{3^2} es el aceptor final de electrones, y el dador es el carbono orgánico del agua residual afluente o puede provenir de una fuente externa añadida:

 $5 C_6 H_{12} O_6 + 24 NO_3^- \rightarrow$ (6)

 $12 \text{ N}_2 + 24 \text{ OH}^- + 30 \text{ CO}_2 + 18 \text{ H}_2\text{O} + \text{energia}$

Esta reacción produce energía, pero menos que la oxidación del sustrato orgánico. Si no hay fuente disponible de carbono la reducción de los nitratos puede hacerse mediante la oxidación de la propia biomasa:

$$C_5H_7O_2N + 4 NO_3^- \rightarrow 5 CO_2 + 2 N_2 + NH_3 + 4 OH^-$$
 (7)

La cantidad requerida de sustrato orgánico para la reducción de los nitratos se suele expresar mediante la relación teórica Carbono/Nitrógeno, C/N, que nos indica la cantidad de carbono necesaria para la desnitrificación. Para el caso de las aguas residuales urbanas son valores favorables de C/N entre 4 a 10 kg DBO/kg N-NO3-. La desnitrificación se puede producir en un rango de pH entre 4 y 9,5. Los productos de desasimilación del nitrógeno son diferentes en función de los valores de pH: en condiciones ácidas el óxido nítrico es uno de los principales productos, mientras que por encima de 7 se produce óxido nitroso que es reducido inmediatamente a nitrógeno gaseoso. El valor óptimo de pH varía con los tipos de microorganismos existentes, pero se sitúa aproximadamente entre 7,5 y 9,2. El rango de temperaturas va de 0 a 50 °C con un máximo de desnitrificación a 40 °C. Los valores extremos de pH y temperatura, y los productos inhibitorios de la oxidación carbonosa, inhiben la desnitrificación. También el oxígeno en concentración mayor que 2 mg/L inhibe la desnitrificación, por favorecer la reacción aerobia de oxidación del carbono.

La depuración de aguas residuales con un reactor biomembrana para la eliminación conjunta de carbono y nitrógeno, presenta algunas dificultades debido a que cada reacción requiere unas condiciones particulares, y porque tiene que competir con otras. Bajo condiciones aerobias convenientes las bacterias heterotrofas crecen más rápido que las autotrofas, debido a esta competencia la reacción de nitrificación es una de las más difíciles de obtener en una biopelícula mixta. Las nitrificantes requieren una concentración baja de carbono para desarrollarse, y un alto contenido de oxígeno disuelto.

Metodología

Se explotaron dos reactores biomembrana, BM1 y BM2, construidos en metacrilato, y con volúmenes útiles de 10,7 y 1,6 dm³, respectivamente (figura 2). En ambos reactores el área efectiva de membrana fue de 710 cm². El material de la membrana fue politetrafluoroetileno (PTFE o Teflón), hidrófoba y estable hasta 130 °C y compatible con la mayoría de los reactivos a excepción de los hidrocarburos aromáticos a más de 80 °C. El tamaño de poro de la membrana es de 0,2 (m y tiene un punto de burbuja de 0,91 bar.



Figura 2. Esquema de los reactores biomembrana

El afluente se producía diluyendo agua sintética "madre" con agua de grifo declorada. El agua residual madre se conservaba a una temperatura de 4 °C. Para evitar las reacciones entre las formas oxidada y reducida de nitrógeno, se preparaban por separado dos tipos de agua residual madre, una conteniendo nitratos y otra amonio como fuente de nitrógeno, además de materia orgánica (glucosa) y concentraciones adecuadas de fósforo y oligoelementos en ambos casos (Tabla 1). Dos bombas peristálticas ($Q_{máx}$ unitario = 0,6 L/h) realizaban la impulsión de las aguas madre. El agua de grifo, se hacía pasar por un recipiente de 50 litros, donde alcanzaba la temperatura ambiente y mediante una bomba de membrana ($Q_{máx} = 6$ L/h) se impulsaba a mezclarse con el agua madre.

Tabla 1. Composición del agua residual madre sintética (Volumen: 10 litros)

Tipo I(*)	Tipo II
Glucosa 50 g	Glucosa50 g
NH₄Cl 15,75 g	NH ₄ Cl11,48 g
Na ₂ HPO ₄ 34,75 g	KNO ₃ 26 - 134 g
K H ₂ PO ₄ 16,75 g	Na ₂ HPO ₄ 5,60 g
Mg SO ₄ ·7H ₂ O 0,625 g	KH ₂ PO ₄ 4,20 g
Mn $SO_4 \cdot H_2 O \dots 0,625 g$	$MgSO_4 \cdot 7H_2O \dots 6,25 g$
Ca Cl ₂ 0,375 g	MnSO ₄ ·H ₂ O 0,625 g
FeCl ₃ · 6H ₂ O 375 mg	CaCl ₂ 0,375 g
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots 375 \text{ mg}$

(*) Amieva (1987)

Las concentraciones de carbono y nitratos del afluente fueron fijadas dentro de los rangos alcanzables mediante mezclas de agua residual urbana y de acuíferos cargados de nitratos como los del Levante Español. El rango de concentración de N- NO_{3^-} que suele encontrarse en los acuíferos de la Comunidad Valenciana es de 20 a 60 mg N- NO_{3^-}/L (Cabrera, 1989).

De la ecuación (1) se puede deducir que 1 mg de glucosa equivale a una DQO de 1,07 mg y de la Ec. (6) que el valor de la relación C/N es 2,856 mg DQO/mg N-NO₃-, por tanto los rangos de C/N tienen que ser mayores que este valor para que no haya nitratos en exceso, teniendo en cuenta que también se elimina carbono orgánico por oxidación aerobia.

Con reactores biomembrana, Vidart (1992) observó que la capacidad depuradora era de 105 g DQO/m²/d para un flujo de aire de 58 L/d. Este valor se tomó como referencia para este estudio. Se ha trabajado con cargas orgánicas aplicadas de 120 y 240 g DQO/m²/d, y las consiguientes cargas nitrogenadas determinadas por el valor de la relación C/N antes establecida. Por otra parte, un análisis de los experimentos realizados por Jácome (1990), Eguía (1991) y Vidart (1992), demostró que la diferencia entre los rendimientos obtenidos con aportación de aire y de oxígeno fue mínima, por lo que se decidió aportar aire, pues, además del menor coste, requiere caudales relativamente más grandes y por tanto su control es más fácil. El aire se insufló a una presión de 0,3 bar para garantizar una difusión sin burbujeo a través de la biomembrana. Se realizaron 13 ensayos, los experimentos 1 a 11 en el reactor BM1, y los experimentos 12 y 13 con el reactor BM2. El control del proceso se realizó midiendo diariamente temperatura, conductividad, pH, oxígeno disuelto, DQO, COT, nitritos, nitratos y nitrógeno amoniacal. Las técnicas analíticas usadas fueron los Métodos Normalizados para el Análisis de las Aguas (APHA-WPCF-AWWA, 1992). Al inicio y final de cada experimento fueron medidos los sólidos suspendidos en el efluente, así como el espesor y los sólidos de la biopelícula.

Balances de masa

Para determinar los flujos eliminados debido a crecimiento bacteriano, heterotrofo y autotrofo, se realizaron los siguientes balances:

Balance de nitrógeno. Para el balance de nitrógeno el planteamiento es el siguiente:

$$NE = NEG + NES$$
 (8)

Se considera despreciable el nitrógeno acumulado en la biopelícula durante el estado estacionario del proceso. La variación media observada del espesor en cada experimento fue menor o igual que 1 mm aproximadamente, siendo la media de duración de cada experimento de 5 días (incluyendo la fase estacionaria). Es decir que la biopelícula creció o decreció a una velocidad media de 0,2 mm/d, aunque la velocidad de crecimiento del espesor es mayor durante los primeros días de cada ensayo y tiende a ser nula en la fase estacionaria. El incremento del espesor multiplicado por el área de biopelícula resulta en una variación del volumen de biopelícula. A partir del incremento de volumen de biopelícula y midiendo su concentración (mg STV/L) se obtiene una variación media diaria del peso de biopelícula durante el período de ensayo. A esta variación media diaria del peso de biopelícula se le aplicó un porcentaje del 10 % correspondiente al contenido de nitrógeno, que es un valor que está dentro del rango de 8 al 12 % informado en la bibliografía consultada. Por tanto, en nuestro caso el error máximo que se puede producir en el balance de nitrógeno es de 0,1 g N/d. En la Ecuación (8) se tiene:

$$NE = NTE \frac{Q}{1000}$$
(9)

$$NES = SSV \times f_N$$
(10)

Balance de oxígeno. De forma global el balance de oxígeno es el siguiente:

$$O2A + O2 = O2T = O2NH + O2S + O2CC$$
 (11)

Los diferentes parámetros de la Ec. 12 se calculan mediante:

O2 =
$$Q_{AIRE} \times \frac{1}{5} \times 1,35$$
 (12)

en la cual, Q_{AIRE} es el caudal de aire insuflado en L/d.

$$O2A = (OD_a - OD_e) \frac{Q}{1000}$$
 (13)

O2NH= NHE
$$x \frac{Q}{1000} x 4,1$$
 (14)

en la cual, NHE es el amonio eliminado en mg N/L. Los valores experimentales de consumo de oxígeno en la nitrificación suelen ser de 3,9 a 4,1 g O/g N-NH₄+. Para el cálculo del amonio eliminado, NHE, no se ha restado la parte asimilada en la síntesis celular, la cual en el mejor de los casos es de un 10 % como máximo siendo más corriente un 7 %.

$$O2S = SSV \ge 0.45 \ge 1.9$$
 (15)

La ecuación (15) se basa en que los sólidos en suspensión volátiles contienen un 45 % de carbono y que se necesita 1,90 g de O_2 para la asimilación de 1 g de carbono en la biomasa.

Balance de carbono. La ecuación general de balance es:

$$C_a - C_e = CE = CN + CN_i + CC + CES + CF$$
 (16)

Igual que en el caso del balance de nitrógeno, se considera que la biopelícula está en estado estacionario, y por lo tanto no se tiene en cuenta ni la acumulación ni el desprendimiento de biomasa. En la ecuación (16) el cálculo de los diferentes parámetros es como sigue:

$$C_a = COT_a \frac{Q}{1000}$$
(17)

$$C_e = COT_e \frac{Q}{1000}$$
(18)

$$CN = NEG \ x \frac{60}{56}$$
(19)

de la estequiometría de la desnitrificación (Ec. 6) se puede deducir que se consumen 60 g de C por cada 56 g de N.

$$CN_i = (NO_{2,e} - NO_{2,a}) \frac{Q}{1000} \frac{12}{28}$$
 (20)

considerando que la reducción de nitritos se realiza estequiométricamente con la glucosa, transformando 28 g N-NO₃- por cada 12 g de C.

$$CC = O2CC \frac{1}{2,75}$$
 (21)

considerando que se consumen en la oxidación de la glucosa (mineralización) 2,75 g O/g C.

$$CES = SSV \ge 0,45 \tag{22}$$

los sólidos suspendidos volátiles contienen un 45 % de carbono. Finalmente:

$$CF = CE - CN - CN_i - CC - CES$$
 (23)

Del balance de carbono, se ha deducido la carga orgánica eliminada por oxidación carbonosa heterotrofa (COEox) y la parte eliminada por fermentación (COEf), así como la carga orgánica específica eliminada por oxidación (COXEox):

COEox= (CC+CES) x
$$\frac{2,75}{A}$$
 (24)

en la cual A es la superficie efectiva de membrana $(= 0.071 \text{ m}^2)$. La COEox se expresa en g DQO/(m²·d).

$$COEf = CF \times \frac{2,75}{A}$$
 (25)

La COEf se expresa en g DQO/ $(m^2 \cdot d)$.

$$COXEox = \frac{COEox \cdot A}{\frac{SSVT}{1000} + SBVT}$$
(26)

Resultados y discusión

En los experimentos realizados se ha producido de manera conjunta y en la misma biopelícula: nitrificación, desnitrificación, oxidación heterotrofa y fermentación. La experimentación arrancó con una biopelícula de una edad de 3 meses y con un espesor de 4,58 mm. A lo largo del estudio la concentración de biopelícula fue elevada y estable: de 78,4 a 93 Kg STV/m³, y el espesor varió irregularmente: entre 3,63 y 4,8 mm.

Eliminación conjunta de carbono y nitrógeno

El objetivo fue observar el grado de eliminación conjunta de carbono y nitrógeno en reactores biomembrana tratando agua residual doméstica con elevado contenido de nitratos. Se analizan los efectos de la concentración afluente de nitrato sobre las diferentes reacciones que se producen en una biopelícula no convencional.

Influencia de los nitratos sobre la eliminación de carbono. Se observó que el aumento de la concentración de nitratos afluente no tiene un efecto significativo sobre el consumo de materia orgánica (figura 3). La carga orgánica eliminada fue casi constante con una media de 90 g DQO/(m²·d), para las tres concentraciones afluentes de nitratos ensayadas. Puesto que la desnitrificación incrementa el consumo de materia orgánica, era lógico suponer que un incremento de nitratos afluente produciría una mayor eliminación de carbono por desnitrificación. Sin ser concluyente, se observa que al aumentar la concentración afluente de nitratos tiende a bajar la eliminación de carbono orgánico, aunque no de forma significativa.



Efecto de los nitratos sobre la nitrificación. No hay una tendencia claramente definida de la eli-



Figura 4. Efecto de la concentración de nitratos sobre la nitrificación

minación de amonio derivada del incremento de la concentración afluente de nitratos. Las observaciones parecen indicar que al aumentar la carga de nitratos, y manteniendo fijos los demás parámetros, disminuye el flujo nitrificado (figura 4).

Efecto de la carga de nitratos aplicada sobre la desnitrificación. Para el análisis de la desnitrificación, se han considerado los valores de nitrógeno en forma oxidada: $NO_x = NO_{3^-} + NO_{2^-}$. La cinética de desnitrificación en función de la carga afluente de nitratos es aproximadamente de orden 0, para los valores de carga orgánica aplicada que se han considerado (figura 5). Según una cinética de Monod, esto significaría que la desnitrificación no fue limitada por la concentración afluente de nitrato sino por el carbono orgánico, a pesar de que se aportó más carbono que el estequiométricamente requerido para la desnitrificación de la totalidad de los nitratos.



Figura 5. Cinética de la eliminación de nitratos

No obstante, el flujo eliminado de nitratos dependió de la carga orgánica aplicada, COA. Fue de 4 a 6 g N/(m². d) para una COA de 120 g DQO/(m² · d), y de 8 a 10 g N/(m² · d) para 240 g DQO/(m² · d). Sin embargo, la concentración de materia orgánica también influye. Dos de los experimentos con COA de 120 g DQO/(m² · d) se realizaron con una DQO afluente de 100 ppm y esto disminuyó la carga de nitratos eliminada.

En cuanto a cargas específicas eliminadas de nitrógeno oxidado se alcanzó un rango entre 0,008 a 0,03 g N/(g SSV \cdot d). Este rango de desnitrificación es similar a lo observado en fangos activos, en los que la desnitrificación específica fluctúa entre 0,01 y 0,02 g N/(g SSV \cdot d) (Carley, 1991).

Sin embargo, la carga orgánica eliminada presenta una elevada influencia sobre la desnitrificación. Se observó que la velocidad de eliminación de nitrógeno oxidado es proporcional a la COE (figura 6). Lo que por otra parte, desde el punto de vista del fundamento de la desnitrificación, se explicaría por sí solo



Figura 6. Relación entre la carga orgánica eliminada y la desnitrificación

Se observó que un aumento en la concentración afluente de nitratos produjo cantidades importantes de nitritos en el reactor BM1 (10,7 L), y no incrementó la desnitrificación que era lo esperado. La acumulación de nitritos no se produjo en el reactor BM 2, de menor volumen y que tuvo poca nitrificación. La producción de nitritos, considerada como una reducción parcial de nitratos, aumenta con la concentración efluente de nitratos (figura 7).



Balances de nitrógeno. Del análisis de los balances de nitrógeno de cada experimento (figura 8) puede deducirse que, como la cantidad de nitritos producida es mayor que la cantidad de nitrógeno amoniacal eliminado, la acumulación de nitritos se debe sobre todo a que se produce una reducción significativa de nitratos a nitritos.

Cooper et al. (1981) con lechos fluidizados obtuvieron cargas específicas eliminadas de 0,074 a 0,342 g N-NO₃-/(g SSV·d). Los valores están referidos a toda la biomasa. Con biodiscos pueden



eliminarse entre 1 y 2 g N-NO₃-/($m^2 \cdot d$) (Masuda, 1983). En este estudio se han desnitrificado cargas de 2,05 a 9,65 g N-NO₃-/($m^2 \cdot d$), estos valores más elevados pueden explicarse por la ubicación de la capa desnitrificante en la superficie de la biopelícula, donde hay elevadas concentraciones de carbono y nitrato y baja concentración de OD.

No parece factible realizar conjuntamente nitrificación y desnitrificación sin producir una acumulación de nitritos, fenómeno que también ha sido observado por Wilderer (1987). Esto puede deberse a la presencia de bacterias nitrificantes como las Nitrobacter, que en medio anaerobio son capaces de realizar la reacción inversa, reduciendo los nitratos a nitritos tal como ha observado Bock et al. (1988). La biopelícula de un reactor biomembrana puede reunir estas condiciones puesto que la nitrificación, desnitrificación y fermentación se verifican en zonas muy próximas. Podría evitarse la acumulación de nitritos, que parece depender de la concentración de nitratos en el seno líquido (figura 7), realizando nitrificación y desnitrificación en etapas separadas y en serie para aquellas aguas contaminadas por amonio y nitrato a la vez.

Eliminación de carbono y consumo de oxígeno

Los experimentos fueron realizados con un suministro de aire tal que el seno del líquido se mantuviera anóxico (OD ≤0,8 mg/L). Los experimentos 9 y 11 fueron realizados a presión atmosférica, es decir dejando al aire libre el compartimento porta-membranas.

La eliminación global de carbono orgánico ha sido siempre mayor a la que se hubiera producido sólo por oxidación heterotrofa, esto se debe a desnitrificación o a fermentación anaerobia. Los balances muestran que una fracción importante del carbono orgánico, hasta un 30 %, se elimina por fermentación anaerobia (figura 9).



Eguía (1991) obtuvo con reactor biomembrana rangos de eliminación de 126 a 186 g DQO/(m² · d) con elevadas cargas orgánicas afluentes entre 150 y 600 g DQO/(m² · d). En el presente estudio, se han obtenido cargas orgánicas eliminadas entre 87 y 180 g DQO/(m² · d) en las que el carbono eliminado por oxidación heterotrofa supone de 55 a 112 g DQO/(m² · d). Estos valores son mayores que los obtenidos con RBCs de laboratorio: entre 10 y 30 g DQO/(m² · d) (Bezanilla, 1993). La diferencia en los rendimientos de eliminación entre ambos sistemas biopelícula puede explicarse por la elevada concentración que la película alcanza en un reactor biomembrana y por el mayor suministro de oxígeno.

Los balances de materia, y los bajos valores de pH en el seno líquido en algunos casos, confirmaron que hasta 40 g DQO/($m^2 \cdot d$) se elimina por fermentación anaerobia, lo que puede ser atribuido, entre otros factores, a la utilización de glucosa como sustrato carbonoso.

Los procesos de fangos activos (Arceivala, 1981) alcanzan cargas eliminadas específicas de carbono de 0,6 a 0,9 g DQO/(g SSV \cdot d). Con los reactores biomembrana las cargas eliminadas han sido inferiores: entre 0,28 y 0,61 g DQO/(g STV \cdot d), y de 0,2 a 0,36 g DQO/(g STV \cdot d) si se considera sólo la materia orgánica eliminada por oxidación.

Del análisis de la influencia del flujo de aire suministrado sobre la carga orgánica eliminada (figura 10), se puede observar que el oxígeno no ha limitado la oxidación carbonosa para el caso de 120 g DQO aplicados /m²/d, pero ha sido un factor limitante en la eliminación de carbono con 240 g DQO aplicados/m²/d; esta situación puede atribuirse a que se ha duplicado la carga afluente, pero no el caudal de aire. El proceso, ha funcionado con un bajo consumo específico de oxígeno de 0,55 a 0,97 g O_2 por g DQOeliminada, con una mayoría de valores entre 0,55 y 0,70 g/g.



Figura 10. Influencia del caudal de aire sobre la eliminación orgánica

El hecho de que en los experimentos 9 y 11, realizados sin insuflar aire a presión o con aireación natural, se haya conseguido una eliminación importante de materia orgánica por vía aerobia implica que el oxígeno ha sido transportado a través de la membrana y de la biopelícula mediante transferencia biológica en cantidad significativa (Osa, 1995). Lo anterior se confirma con el mantenimiento de la reacción de nitrificación en ambos experimentos (figura 11).



Figura 11. Efecto del caudal de aire sobre la nitrificación

En los dos experimentos sin aireación artificial, la materia orgánica ha sido eliminada tanto por fermentación como por oxidación, esta última debido a una difusión activa de oxígeno o transferencia biológica de masa. Considerando que no cambia, o muy poco, la fracción de carbono eliminado por fermentación, se puede deducir el caudal de aire captado por la biopelícula a través de la membrana. Ese caudal sería de 17 a 21 L/d en el caso de la oxidación heterotrofa, y de 2,5 a 5 L/d para la nitrificación.

Eliminación del nitrógeno amoniacal

En general, se puede destacar una tendencia hacia un aumento de la carga eliminada de amonio, CNHE, en función de la carga amoniacal afluente o del TRH, tendencia que también ha sido observada por Wu y Smith (1983). Por ejemplo, se pudo observar un incremento de la eliminación de amonio con el aumento del TRH. Este incremento es más notorio para valores bajos del TRH. A igual carga aplicada de amonio, CNHa, el flujo nitrificado fue menor en el reactor BM2 debido a su menor volumen (figura 12).





Con fangos activos han sido observadas cargas específicas de nitrificación entre 0,12 y 0,26 g N-NH₄+/(g SSV·d) (Carley, 1991). En este estudio se han logrado cargas específicas de 0,0084 a 0,0181 g N-NH₄+/(g SSV·d). Son valores más bajos pero poco representativos del sistema. En efecto, la carga específica afluente de amonio nunca pasó de 0,042 g N-NH₄+/(g SSV·d), ya que no era un objetivo de este trabajo estudiar la nitrificación, y por otra parte para la estimación de la carga específica se ha tenido en cuenta toda la biopeícula cuando en realidad sólo una fracción de ella es nitrificante.

Con RBCs se puede llegar a nitrficar del orden de 1 a 2 g N-NH₄+/(m2·d) bajo condicones favorables de OD y de relación C/N afluente (Wu y Smith, 1983). Con los reactores biomembrana de este estudio se han nitrificado cargas de 3 a 5 g N-NH₄+/(m²·d). Otros estudios con reactores biomembrana (Eguía, 1991; Vidart, 1992) han nitrificado cargas de hasta 7 y 28 g N-NH₄₊/($m^2 \cdot d$) usando oxígeno puro y aire a presión, respectivamente. Las razones de una mayor nitrificación observada en reactores biomembrana pueden ser dos básicamente: 1) En condiciones normales de funcionamiento de un reactor biomembrana la biopelícula alcanza edades prolongadas que permiten el desarrollo de las nitrificantes, siempre que el desprendimiento de biomasa no sea incontrolado, y 2) el suministro de oxígeno a través del soporte permite que la biopelícula tenga una capa interna de alta concentración en oxígeno y con bajas concentraciones de DBO. Esta capa cumpliría con las condiciones para nitrificar propuestas por Wanner y Gujer (1984), es decir: OD mayor que 0,42 mg/L y DQO menor que 27,4 mg/L.

Para cada una de las cargas aplicadas de nitrógeno amoniacal, se verifica un aumento de la velocidad de nitrificación al aumentar el TRH (figura 13). Se puede deducir de la figura 13 que los TRH óptimos del estudio han sido de 3 horas cuando la CNHa fue de 6 g/(m²·d), y de 4 horas para una carga de 12 g/(m²·d). De modo que, que mientras la carga aplicada se incrementa en un 100 %, el TRH sólo lo hace en un 33 %.



Figura 13. Efecto del TRH y de la carga aplicada de amonio sobre la eliminación de amonio

Reconocimientos

Este articulo se basa en la memoria de tercer curso (proyecto final de carrera) escrita por D. Philippe Lolmede de la "Ecole Nationale de Ingenieurs de Travaux Ruraux et des Techniques Sanitaires" de Estrasburgo (Francia). La investigación la realizó en el Departamento de Ciencias y Técnicas del Agua y del Medio Ambiente de la Universidad de Cantabria bajo la dirección de D. Iñaki Tejero Monzón.

Conclusiones

El objetivo fue estudiar la viabilidad de la desnitrificación de aguas cargadas de nitratos aprovechando como fuente de carbono la materia orgánica de las aguas residuales urbanas, empleando un proceso biopelícula innovador basado en un reactor biomembrana. Las conclusiones que se han derivado del estudio son:

• La desnitrificación dependió de la carga orgánica aplicada. Se llegó a desnitrificar, además del nitrógeno amoniacal oxidado (3 a 5 g/(m² ·d), cargas de 4 a 6 g N-NO₃-/(m² ·d) para una COA de 120 g DQO/(m² ·d), y cargas de 8 a 10 g N-NO₃-/(m² ·d) para una COA de 240 g DQO/(m² ·d).

• Al aumentar la concentración afluente de nitratos, no se ha obtenido una mayor desnitrificación sino una producción y acumulación de nitritos. Esta reducción de nitratos a nitritos parece resultar de la acción inversa de los microorganismos nitrificantes al pasar de un medio aerobio a otro anaerobio.

• No es conveniente utilizar un reactor biomembrana de una sola etapa para desnitrificar aguas con altas concentraciones de nitratos conjuntamente con la depuración de aguas residuales urbanas.

• La comparación de los resultados obtenidos con las dos plantas utilizadas, conduce a un sistema de aprovechamiento de la materia orgánica de las aguas residuales urbanas para desnitrificar basado en un proceso de dos etapas: una primera (reactor biomembrana u otro proceso) de desnitrificación y una segunda (reactor biomembrana) de nitrificación y desnitrificación del nitrógeno amoniacal afluente, siendo eliminada la materia orgánica parcialmente en ambas etapas.

Lista de símbolos

C,	flujo de carbono orgánico afluente (g/d)
C .	flujo de carbono orgánico efluente (g/d)
ĊĊ	carbono consumido en el crecimiento
	heterotrofo (g/d)
CE	flujo de carbono orgánico eliminado
	(g/d)
CN	flujo de carbono orgánico consumido en
	la desnitrificación (g/d)
CN _i	flujo de carbono consumido en la reduc-
	ción de nitrato a nitrito, desnitrificación
	parcial (g/d)
CNHa	carga de amonio aplicada (g N/($m^2 \cdot d$))
CNHE	carga de amonio eliminada (g N/($m^2 \cdot d$))
CES	flujo de carbono asociado a los SS del
~	efluente (g/d)
CF	flujo de carbono por fermentación anae-
GO 1	robia (g/d)
COA	carga organica aplicada (g $DQO/(m^2 \cdot d))$
COE	carga organica eliminada (g DQO/(m ² ·
005 005	d))
$COT_a; COT_e$	concentración de carbono organico
COVE	afluente y efluente (mg/L)
COXEOX	carga organica especifica eliminada por $arida sián (a DOO/(a SV d))$
e	$OXIdación (g DQO/(g SV \cdot d))$
I _N NIE	fluie de nitrégene eliminede (g/d)
NEC	fluio de nitrégene eliminado (g/d)
NEG	rujo de introgeno emininado en forma de ass (a/d)
NFS	gas (g/u) fluio de nitrógeno eliminado con los só
INEO	lidos suspendidos del efluente (q/d)
NTF	concentración de nitrógeno total elimi-
	nado (mg/L)
$OD \cdot OD$	concentración de oxígeno disuelto
OD_a, OD_e	afluente v efluente (mg/L)
O2A	fluio de oxígeno aportado con el afluen-
0-11	te (g/d)
02	fluio de oxígeno aportado con el sumi-
	nistro de aire (g/d)
O2T	flujo de oxígeno total aportado (g/d)
O2NH	flujo de oxígeno utilizado en la nitrifica-
	ción (g/d)
O2S	flujo de oxígeno consumido en síntesis
	celular de sólidos en suspensión (g/d)
O2CC	flujo de oxígeno consumido en creci-
	miento heterotrofo (g/d)
Q	caudal de agua residual (L/d)
SSV	flujo efluente de sólidos en suspensión
	volátiles (g/d)
SSVT	masa de sólidos en suspensión volátiles
GD1	en el reactor (mg)
SBVT	masa de solidos volatiles en la biopelícu-
TDU	la(g)
IKH	uempo de retención hidraulica (h)

Referencias bibliográficas

- Abdel-Warith A.S., Williamson K.J., Strand S.E. (1990). Substratum aerated biofilm reactor. Proceedings of the Environmental Engineering 1990 Specialty Conference (ASCE), Airlington, Virginia on July 8-11. pp. 360-365.
- Amieva J.J. (1987). Diseño de una planta piloto para depuración de aguas residuales por el sistema RBC. Tesina de Máster de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Universidad de Cantabria.
- APHA-AWWA-WPCF (1992). Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales. Edición española por: Díaz de Santos.
- Arceivala S.J. (1981). Wastewater treatment and disposal. En: Engeneering and Ecology in Pollution Control. Edit.: Marcel Dekker, Inc. New York.
- Bezanilla, José A. (1993). Depuración de aguas residuales en un Contactor Biológico Rotativo (RBC) con alternacia en el sentido de flujo. Tesis Doctoral. Universidad de Cantabria. Santander, España.
- Bock E., Wilderer P.A., Freitag A. (1988). Growth of Nitrobacter in the absence of dissolved oxygen. Wat. Res., (22): 245-250.
- Cabrera E., Sahuquillo A. (1989). "El agua en la Comunidad Valenciana". Universidad Politécnica de Valencia. Generalitat Valenciana.
- Carley B.N., Mavinic D.S. (1991). The effect of external carbon loading on nitrification and denitrification of an hight-amonia landfill leachate. Res. J. WEF, 63: (1) 51-59.
- Cooper P.F., Atkinson B. (1981). Biological fluidized bed treatment of water and wastewater. Ellis Horwood Limited and Water Research Center.
- Eguía E. (1991). Desarrollo de la biopelícula en medio soporte permeable. Tesis Doctoral. Universidad de Cantabria. Santander.
- Eguía E., Vidart T., Jácome A., Tejero I. (1993a). Removal of carbonaceous organic matter by a biofilm process with a support permeable using oxygen. 2nd IAWQ International Specialized Conference on Biofilm Reactors. París. pp. 827-828.
- Eguía E., Vidart T., Jácome A., Tejero I. (1993b). Application of a permeable support biofilm reactor (PSBR) to ships. VI-th Congress of the International Maritime Association of Mediterranean (IMAM). Varna. Bulgaria. pp. 191 - 196.
- Freitas dos Santos L.M., Livingston A.G. (1993). Nobel bioreactors for destruction of volatile organic compounds. Trans Institution of Chemical Engineers, 71 (A): 324-326.
- Jácome A. (1990). Evaluación Preliminar del Funcionamiento de la Biopelícula en un Reactor Soporte Permeable. Tesina de Magister. Universidad de Cantabria. Santander.

- Jácome A., Eguía E., Tejero I. (1993). Development of biofilm on permeable membrane support. En: "Chemical Industry and Environment", Eds.:J. Arnaldos y P. Mutjé. Universitat Politècnica de Catalunya, Universitat de Girona and Societat Catalana de Tecnologia. Girona. pp. 107-113.
- Jácome A., Eguía E., Vidart T., Tejero I. (1995). Depuración de aguas residuales con un reactor biopelícula. Ingeniería Química, núm. 309: 137 141.
- Jácome A., Tejero I., Valenzuela C., Lorda I., Suárez B., Osa J.J. (1996). Difusión de solutos en biopelículas: aplicación a un reactor de membrana permeable a gases. Ingeniería Química, núm. 327: 445 - 453.
- Jácome A. (1999). Modelación y Cinética de Oxidación de Materia Orgánica y Nitrificación Simultáneas en Biopelículas Autoaireadas. Tesis Doctoral. Universidad de Cantabria. Santander.
- Kissel J.C., Williamson K.J. (1990). Simulation of multiple zone formation in a uniquely structured biofilm reactor. Proceedings of the Environmental Engineering 1990 Specialty Conference (ASCE), Airlington, Virginia on July 8-11. pp. 10-16.
- Livingston A.G. (1993a). A nobel membrane bioreactor for detoxifying industrial wastewater I. Biodegradation of phenol in a syntetically concoted wastewater. Biotech.& Bioeng., 35: 837-842.
- Livingston A.G. (1993b). A nobel membrane bioreactor for detoxifying industrial wastewater II. Biodegradation of 3-chloronitrobencene in a industrially produced wastewater. Biotech. & Bioeng., 41: 927-936.
- Lolmede Ph., Vidart T., Eguía E., Jácome A., Tejero I. (1995). Effect of high concentrations of nitrates on a permeable support biofilm reactor. Biofilm Systems IAWQ, núm. 1, 11 - 13.
- Masuda S. (1983). Simultaneous nitrification and denitrification in a rotating biological contactor. En: Fixed-film biological processes for wastewater treatment. (Ed. Wu Y.C., y Smith E.D.) Noyes Data Corp., Park Ridge, N.J. USA. ISBN 0-8155-0963-4.
- McCarty, P. L. (1975). "Stoichiometry of Biological Reactions". Prog. Wat. Tech., 7(1): 157-172.
- Osa J.J. (1995). Transferencia biológica de oxígeno en biopelículas. Tesina de Magister en Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Universidad de Cantabria. Santander.
- Panhania M., Stephenson T., Semmens M.J. (1994). Hollow fiber bioreactor for wastewater treatment using bulbbleless membrane aeration. Wat. Res., 28 (10): 2233-2236.
- Tejero I., Vidart T., Eguía E., Amieva J.J., Bezanilla J.A., Jácome A., Lorda I. (1994). Biofilm thickness and density: effects and influence.IAWQ 17 th Biennial International Conference. Budapest. pp 14.
- Tejero I., Lorda I., Jácome A., Vidart T., Eguía E., Amieva J.J., Bezanilla J.A. (1995). Biofilm thickness and density: effects and influence. Biofilm Systems, IAWQ,

núm. 2: 19 - 22.

- Tejero I.; Eguía E.; Vidart T.; Jácome A.; Osa J.J.; Lorda I. (1998). Reactores biomembrana para la depuración biológica aerobia de las aguas residuales. Residuos, nº 40, pág. 65 - 72.
- Timberlake D.L., Strand S.E., Williamson K.J. (1988). Combined aerobic heterotrophic oxidation, nitrification and denitrification in a permeable support biofilm. Wat. Res., 22: (12) 1.513-1.517.
- Vidart T. (1992). Biopelícula en Medio Soporte Permeable con Aportación de aire. Tesis Doctoral. Universidad de Cantabria. Santander.
- Vidart T., Eguía E., Jácome A., Tejero I. (1993). Biofilm process with a support permeable to gases using air. 2nd IAWQ International Specialized Conference on Biofilm Reactors. París. pp. 821-826.
- Wilderer P.A., Jones W.L., Dau U. (1987). Competition in denitrification systems affecting reduction rate and accumulation of nitrites. Wat. Res., 21: (2) 239-245.
- Wu Y.C., Smith E.D. (1983). Fixed-film biological process for wastewater treatment. (Noyes Data Corporation, N. Jersey, USA. ISBN 0-8155-0963-4.