

**UNIVERSIDAD DE BURGOS**

---

---

Área de Ingeniería Química



**TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE  
MATADERO CON ELEVADO CONTENIDO EN  
SANGRE MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE  
PROCESOS ANAEROBIO DE PELÍCULA FIJA  
(BAPF) Y AEROBIO DE MEMBRANA (MBR)**

**TESIS DOCTORAL**

Juan José Espinosa Antón

Burgos, 2011



**TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE  
MATADERO CON ELEVADO CONTENIDO EN  
SANGRE MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE  
PROCESOS ANAEROBIO DE PELÍCULA FIJA  
(BAPF) Y AEROBIO DE MEMBRANA (MBR)**

Memoria para optar al grado de Doctor por la  
Universidad de Burgos que presenta el  
licenciado D. JUAN JOSÉ ESPINOSA ANTÓN

Burgos, mayo de 2011





**UNIVERSIDAD DE BURGOS**  
**DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA**  
**Y CIENCIA DE LOS ALIMENTOS**  
**ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

DR. VICTORINO DÍEZ BLANCO PROFESOR DEL ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE BURGOS

DR. GONZALO SALAZAR MARDONES PROFESOR DEL ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE BURGOS

CERTIFICAN:

Que el licenciado D. Juan José Espinosa Antón ha realizado bajo su dirección el trabajo titulado “Tratamiento de aguas residuales de matadero con elevado contenido en sangre mediante combinación de sistemas, anaerobio de película fija (BAPF) y aerobio de membrana (MBR)”.

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos exigidos para ser presentado como Tesis Doctoral, expresan su conformidad con dicha presentación.

Y para que conste, firman el presente certificado en Burgos a veintinueve de abril de dos mil once.

Burgos a 10 de mayo de 2011

Fdo. Victorino Diez Blanco

Fdo. Gonzalo Salazar Mardones





**UNIVERSIDAD DE BURGOS**  
**DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA**  
**Y CIENCIA DE LOS ALIMENTOS**

Dña. SAGRARIO BELTRÁN CALVO, DIRECTORA DEL DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA Y CIENCIA DE LOS ALIMENTOS DE LA UNIVERSIDAD DE BURGOS

CERTIFICA:

Que la memoria titulada “Tratamiento de aguas residuales de matadero con elevado contenido en sangre mediante combinación de sistemas, anaerobio de película fija (BAPF) y aerobio de membrana (MBR)” presentada por el licenciado D. Juan José Espinosa Antón para optar al grado de Doctor por la Universidad de Burgos ha sido realizada en el Área de Ingeniería Química de este Departamento bajo la dirección de los Doctores Victorino Diez Blanco y Gonzalo Salazar Mardones, y en representación del Consejo de Departamento autoriza su presentación para ser defendida como Tesis Doctoral.

Y para que así conste, y a los efectos oportunos, firmo el presente certificado en Burgos a 10 de mayo de 2011.

Fdo. Sagrario Beltrán Calvo  
Directora del Departamento

ILMO. SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN DE DOCTORADO DE LA UNIVERSIDAD DE BURGOS.

*A mis padres,  
a mi hermana,  
a la memoria de mi abuela,  
a Teresa,  
a Enia.*



## *Mi más sincero agradecimiento*

*A la Cooperativa Avícola y Ganadera de Burgos por su inestimable colaboración.*

*A los Drs. D. Victorino Díez Blanco y D. Gonzalo Salazar Mardones, sin cuya atenta dirección no hubiera sido posible realizar la presente Tesis Doctoral.*

*A la Junta de Castilla y León, por la beca predoctoral y la subvención del proyecto “Tratamiento de aguas residuales y otros desechos líquidos de la industria alimentaria mediante la combinación de procesos biológicos anaerobios y tecnología de membranas”, que han permitido la realización del presente trabajo.*

*A todos los compañeros del laboratorio de aguas, por su amistad y ayuda.*

*A la memoria del Dr. Gilberto Martínez López, por sus inolvidables enseñanzas de Microbiología y su aún más inolvidable amistad.*

*A todos los miembros del Área de Ingeniería Química, por su amistad, ayuda y buen ambiente de trabajo.*

*A mis compañeros de Hydra Ingeniería por su apoyo y motivación.*

*A mis padres y mi hermana, por su constante apoyo e inagotable cariño, por estar siempre a mi lado, y por haberme enseñado las pequeñas cosas que realmente son importantes en la vida.*

*A la memoria de mi abuela, por todo el cariño que me dio, y por su enorme valor, porque hasta en el final de sus días fue capaz de preocuparse por mí y porque terminase “el libro”. Sé que sigues ahí.*

*A Teresa, fuente de cariño y estímulo constante, por su paciencia y apoyo, y por todas esas horas, fiestas, fines de semana y vacaciones que la he robado para hacer este trabajo. Gracias por hacerme sentir el hombre más afortunado del mundo y gracias por darme el regalo más especial de mi vida: nuestra pequeña Enia.*



## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES .....</b>	<b>7</b>
2.1. AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA ALIMENTARIA .....	8
2.2. AGUAS RESIDUALES DE MATADERO .....	9
2.3. PROBLEMÁTICA ASOCIADA A LA GESTIÓN DE LA SANGRE .....	11
<b>3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>15</b>
3.1. TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS DE AGUAS RESIDUALES .....	16
3.1.1. <i>Bases del tratamiento biológico</i> .....	16
3.1.2. <i>Metabolismo microbiano</i> .....	18
3.1.2.1. Fuentes de carbono .....	19
3.1.2.2. Fuentes de energía .....	19
3.1.2.3. Nutrientes y factores de crecimiento .....	20
3.1.3. <i>Cinética de las reacciones biológicas</i> .....	21
3.1.3.1. Cinéticas de crecimiento de la biomasa .....	22
3.1.3.2. Cinéticas de utilización de sustratos solubles .....	24
3.1.3.3. Cinéticas de hidrólisis .....	25
3.1.3.4. Cinéticas de inhibición .....	26
3.2. TRATAMIENTO BIOLÓGICO ANAEROBIO .....	27
3.2.1. <i>Microbiología y bioquímica del proceso anaerobio</i> .....	30
3.2.1.1. Etapa de hidrólisis .....	31
3.2.1.2. Etapa de acidogénesis .....	33
3.2.1.3. Etapa de acetogénesis .....	34
3.2.1.4. Etapa de metanogénesis .....	35
3.2.2. <i>Cinética anaerobia</i> .....	37
3.2.3. <i>Parámetros ambientales y de control</i> .....	40
3.2.3.1. Influencia de la temperatura .....	40
3.2.3.2. Influencia del pH y la alcalinidad .....	44
3.2.3.3. Requerimiento de nutrientes .....	46
3.2.3.4. Presencia de tóxicos e inhibidores .....	47
3.2.3.5. Condiciones de agitación .....	53
3.2.3.6. Tiempo de residencia hidráulico (HRT), tiempo de retención celular (SRT) y velocidad de carga orgánica (OLR) .....	54
3.2.4. <i>Tecnología de los procesos anaerobios</i> .....	55
3.2.4.1. Tipos de reactores anaerobios .....	56
3.2.4.2. Sistemas de biomasa adherida .....	62
3.2.4.3. Reactores anaerobios de película fija .....	64
3.2.4.4. Tratamiento anaerobio aplicado a aguas residuales de matadero .....	67
3.3. TRATAMIENTO BIOLÓGICO AEROBIO .....	70
3.3.1. <i>Microbiología y bioquímica de los procesos aerobios</i> .....	71
3.3.2. <i>Cinética de la oxidación biológica</i> .....	73
3.3.3. <i>Parámetros ambientales y de control</i> .....	74
3.3.3.1. Influencia de la temperatura .....	74
3.3.3.2. Influencia del pH .....	74
3.3.3.3. Presencia de tóxicos e inhibidores .....	75
3.3.3.4. Requerimiento de nutrientes .....	76
3.3.4. <i>Tecnología de los procesos aerobios</i> .....	76
3.4. TRATAMIENTO BIOLÓGICO DE NITRIFICACIÓN .....	77
3.4.1. <i>Microbiología de la nitrificación</i> .....	80
3.4.2. <i>Bioquímica de la nitrificación biológica</i> .....	80
3.4.3. <i>Cinéticas de crecimiento</i> .....	82
3.4.4. <i>Influencia de los parámetros ambientales</i> .....	84
3.5. TRATAMIENTO AVANZADO EN REACTORES BIOLÓGICOS DE MEMBRANA .....	87
3.5.1. <i>Tecnología MBR</i> .....	87
3.5.2. <i>Tipos de membranas</i> .....	89
3.5.3. <i>Ensuciamiento de las membranas</i> .....	90



3.5.4. MBRs frente a sistemas de tratamiento convencionales.....	91
3.5.5. Configuraciones de MBR.....	93
3.5.6. MBRs externos frente a sumergidos.....	94
<b>4. MÉTODOS ANALÍTICOS.....</b>	<b>99</b>
4.1. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO).....	100
4.2. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO A LOS 5 DÍAS (DBO <sub>5</sub> ).....	101
4.3. OXÍGENO DISUELTTO (OD).....	103
4.4. SÓLIDOS TOTALES (ST) Y VOLÁTILES (SV).....	103
4.5. SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (SST) Y VOLÁTILES (SSV).....	103
4.6. SÓLIDOS ADHERIDOS TOTALES (SAT) Y VOLÁTILES (SAV).....	104
4.7. ALCALINIDAD.....	105
4.8. pH.....	106
4.9. NITRÓGENO AMONIACAL (N-NH <sub>x</sub> ).....	106
4.10. AMONIACO LIBRE (NH <sub>3</sub> ).....	107
4.11. NITRÓGENO KJELDHAL TOTAL (NKT).....	107
4.12. NITRÓGENO ORGÁNICO (N <sub>ORG</sub> ).....	109
4.13. ACEITES Y GRASAS (A Y G).....	110
4.14. COMPOSICIÓN DE BIOGÁS: CH <sub>4</sub> Y CO <sub>2</sub> .....	111
4.15. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.....	112
<b>5. TRATAMIENTO CONJUNTO DE AGUAS RESIDUALES DE MATADERO Y SANGRE CONCENTRADA EN UN BIORREACTOR ANAEROBIO DE PELÍCULA FIJA (BAPF) A ESCALA PILOTO (PLANTA MILANERA).....</b>	<b>113</b>
5.1. INTRODUCCIÓN.....	114
5.2. OBJETIVOS.....	114
5.3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	115
5.3.1. <i>Matadero de la Cooperativa Avícola y Ganadera de Burgos</i> .....	115
5.3.2. <i>Características de la sangre</i> .....	115
5.3.3. <i>Características del agua residual</i> .....	117
5.3.4. <i>Planta piloto de digestión anaerobia</i> .....	118
5.3.5. <i>Biorreactor anaerobio de película fija (BAPF)</i> .....	119
5.3.5.1. Características generales.....	119
5.3.5.2. Conducciones de agua en el reactor.....	121
5.3.5.3. Elementos estructurales.....	121
5.3.5.4. Sistema de recogida del biogás.....	121
5.3.5.5. Características del relleno.....	123
5.3.6. <i>Equipos auxiliares</i> .....	124
5.3.6.1. Alimentación de agua residual.....	124
5.3.6.2. Alimentación de sangre.....	125
5.3.6.3. Sistema de conducciones de agua.....	126
5.3.6.4. Línea de biogás.....	126
5.3.7. <i>Automatización y control del proceso</i> .....	128
5.3.7.1. Cuadro eléctrico.....	128
5.3.7.2. Estrategia de control del proceso.....	129
5.3.8. <i>Parámetros de operación</i> .....	131
5.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	134
5.4.1. <i>Evolución general del proceso de digestión anaerobia de la sangre</i> .....	134
5.4.2. <i>Periodo I: re-arranque del reactor (días 0 - 11)</i> .....	137
5.4.3. <i>Periodo II: evolución ante paradas intermitentes (días 12 - 31)</i> .....	142
5.4.3.1. Parada en la alimentación de sangre.....	142
5.4.3.2. Parada de la alimentación de sangre y agua residual.....	145
5.4.4. <i>Periodo III: estabilización del proceso (días 32 - 53)</i> .....	149
5.4.5. <i>Caracterización del efluente anaerobio</i> .....	152
5.5. CONCLUSIONES.....	155



<b>6. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN BIORREACTOR ANAEROBIO DE PELÍCULA FIJA (BAPF) A ESCALA PILOTO (PLANTA ABADESA).....</b>	<b>157</b>
6.1. INTRODUCCIÓN.....	158
6.2. OBJETIVOS.....	159
6.3. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA PLANTA PILOTO.....	159
6.3.1. <i>Ubicación de la planta</i> .....	159
6.3.2. <i>Descripción general de la planta</i> .....	160
6.3.3. <i>Diseño y construcción del BAPF</i> .....	161
6.3.3.1. Características generales.....	161
6.3.3.2. Diseño externo.....	162
6.3.3.3. Diseño interno.....	162
6.3.3.4. Construcción del material de relleno del biorreactor.....	168
6.3.4. <i>Diseño e instalación de los equipos auxiliares</i> .....	176
6.3.4.1. Depósitos de almacenamiento.....	176
6.3.4.2. Sistema de conducciones.....	178
6.3.5. <i>Instalación eléctrica de la planta</i> .....	186
6.3.6. <i>Control del proceso</i> .....	187
6.3.6.1. Caudal de alimentación.....	187
6.3.6.2. Caudal de recirculación.....	188
6.3.6.3. Temperatura del reactor.....	188
6.3.6.4. Caudal de biogás.....	189
<b>7. ESTUDIOS CINÉTICOS Y DE INHIBICIÓN POR NITRÓGENO AMONICAL EN UN BIORREACTOR ANAEROBIO DE PELÍCULA FIJA (BAPF) A ESCALA PILOTO (PLANTA ABADESA).....</b>	<b>191</b>
7.1. INTRODUCCIÓN.....	192
7.2. OBJETIVOS Y FASES DEL ESTUDIO.....	198
7.3. FASE 1: ARRANQUE DEL BAPF SIN INÓCULO.....	199
7.3.1. <i>Etapa A: llenado del reactor con agua residual de matadero</i> .....	199
7.3.2. <i>Etapa B: alimentación discontinua con ARM</i> .....	201
7.3.3. <i>Etapa C: alimentación discontinua con ARM y recirculación</i> .....	202
7.3.4. <i>Etapa D: mantenimiento y maduración del proceso</i> .....	205
7.3.5. <i>Conclusiones</i> .....	206
7.4. FASE 2: ESTUDIO CINÉTICO E HIDRODINÁMICO DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA DE SANGRE DE AVE EN EL BAPF.....	207
7.4.1. <i>Caracterización de la sangre generada en las instalaciones de la CAGB Abadesa</i> .....	207
7.4.2. <i>Estudio cinético e hidrodinámico 1: biomasa no aclimatada a la sangre</i> .....	209
7.4.2.1. Estudio hidrodinámico.....	213
7.4.2.2. Estudio cinético.....	218
7.4.3. <i>Estudio cinético e hidrodinámico 2: biomasa aclimatada a la sangre</i> .....	227
7.4.3.1. Estudio hidrodinámico.....	229
7.4.3.2. Cinética de la biodegradación anaerobia.....	233
7.4.4. <i>Conclusiones</i> .....	240
7.5. FASE 3. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE NITRÓGENO AMONICAL SOBRE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA DE SANGRE DE AVE EN RÉGIMEN DISCONTÍNUO.....	244
7.5.1. <i>Etapa 1: Evolución del proceso con N-NH<sub>x</sub> creciente</i> .....	244
7.5.2. <i>Etapa 2: Recuperación del proceso tras inhibición</i> .....	257
7.5.3. <i>Etapa 3: Operación a nitrógeno amoniacal constante</i> .....	262
7.5.4. <i>Conclusiones</i> .....	269
7.6. FASE 4: ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE NITRÓGENO AMONICAL SOBRE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA DE SANGRE DE AVE EN RÉGIMEN CONTINUO.....	271
7.6.1. <i>Periodo A: incremento de la concentración de nitrógeno amoniacal</i> .....	272
7.6.2. <i>Periodo B: operación a N-NH<sub>x</sub> constante</i> .....	277
7.6.3. <i>Periodo C: disminución de la concentración de nitrógeno amoniacal</i> .....	282
7.6.4. <i>Conclusiones</i> .....	285



---

<b>8. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN MBR SUMERGIDO AEROBIO A ESCALA PILOTO .....</b>	<b>287</b>
8.1. CRITERIOS DE SELECCIÓN DE LA CONFIGURACIÓN DE MBR.....	288
8.2. CARACTERÍSTICAS DEL MÓDULO DE MEMBRANA EXPERIMENTAL.....	289
8.3. DIMENSIONADO BIOLÓGICO DEL MBR .....	291
8.4. CARACTERÍSTICAS DEL MBR A ESCALA PILOTO .....	294
8.5. AUTOMATIZACIÓN Y CONTROL DEL PROCESO .....	298
<b>9. ESTUDIO DE LA OPERACIÓN COMBINADA DEL REACTOR ANAEROBIO DE PELÍCULA FIJA (BAPF) CON EL REACTOR BIOLÓGICO DE MEMBRANA (MBR) EN ESCALA PILOTO .....</b>	<b>301</b>
9.1. INTRODUCCIÓN .....	302
9.2. OBJETIVOS .....	304
9.3. OPERACIÓN DEL BAPF DURANTE SU COMBINACIÓN CON EL MBR.....	304
9.3.1. <i>Periodo de operación previo a su combinación.....</i>	<i>304</i>
9.3.2. <i>Operación en serie del BAPF con el MBR.....</i>	<i>306</i>
9.4. OPERACIÓN DEL MBR .....	311
9.4.1. <i>Estudios de filtración de la membrana.....</i>	<i>311</i>
9.4.1.1. Estudios de filtración sin aireación .....	312
9.4.1.2. Estudios de filtración con aireación .....	320
9.4.2. <i>Comportamiento hidráulico de las membranas durante la puesta en marcha y posterior operación del MBR .....</i>	<i>333</i>
9.4.2.1. Fase I: operación a 24 minutos de filtración y 1 minuto de contralavado .....	333
9.4.2.2. Fase II-a: operación a 12 minutos de filtración y 30 segundos de contralavado .....	335
9.4.2.3. Fase II-b: operación a 6 minutos de filtración y 12 segundos de contralavado .....	338
9.4.3. <i>Tratamiento avanzado del efluente anaerobio en el sistema MBR .....</i>	<i>341</i>
9.4.3.1. Evolución de la materia orgánica y nitrogenada .....	341
9.4.3.2. Arranque de la nitrificación: influencia del pH y de la temperatura .....	345
9.4.3.3. Parámetros de operación del MBR y rendimientos.....	347
9.4.3.4. Efluentes obtenidos en el sistema combinado .....	350
9.4.3.5. Evaluación de la membrana mediante SEM.....	351
9.5. CONCLUSIONES .....	356
<b>10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>359</b>



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1. Características de las aguas residuales de matadero .....	10
Tabla 2-2. Características de las aguas de matadero avícola.....	11
Tabla 3-1. Composición típica de células bacterianas.....	19
Tabla 3-2. Diferentes cinéticas de utilización de sustrato .....	25
Tabla 3-3. Tipos de inhibición y expresión de la cinética.....	27
Tabla 3-4. Constantes cinéticas propuestas para procesos anaerobios mesófilos .....	40
Tabla 3-5. Influencia de la temperatura sobre los parámetros cinéticos .....	41
Tabla 3-6. Composición en nutrientes de la biomasa anaerobia (Henze, 1997) .....	47
Tabla 3-7. Comparación de la velocidad de carga orgánica de diferentes reactores.....	61
Tabla 3-8. Aplicación del tratamiento anaerobio a aguas residuales de matadero.....	69
Tabla 3-9. Composición de la biomasa en fangos activados (Hiraishi, 1989) .....	71
Tabla 3-10. Valores bibliográficos de $K_s$ y $\mu_{max}$ .....	74
Tabla 3-11. Parámetros cinéticos de los procesos de nitrificación a 20°C (Henze, 1999) .....	84
Tabla 3-12. Abundancia de organismos nitrificantes en función de la relación $DBO_5/NKT$ ..	85
Tabla 3-13. Comparación de parámetros operacionales habituales en sistemas aerobios.....	97
Tabla 4-1. Evaluación del método de análisis de $DBO_5$ .....	102
Tabla 4-2. Tiempos de retención cromatográfica de compuestos del biogás.....	111
Tabla 4-3. Características técnicas del equipo de absorción atómica.....	112
Tabla 5-1. Características de la sangre de pollo .....	116
Tabla 5-2. Características del agua residual .....	118
Tabla 5-3. Periodos de operación del BAPF .....	134
Tabla 5-4. Re-arranque del BAPF .....	139
Tabla 5-5. Influencia de la parada en la alimentación de sangre.....	143
Tabla 5-6. Influencia de la parada de la alimentación.....	146
Tabla 5-7. Periodo de estabilización del proceso .....	150
Tabla 5-8. Características del efluente anaerobio.....	153
Tabla 5-9. Rendimiento de depuración del proceso .....	154
Tabla 6-1. Aforo de la bomba peristáltica de alimentación.....	188
Tabla 7-1. Agua residual llenado del BAPF.....	200
Tabla 7-2. Características del agua residual empleada.....	203
Tabla 7-3. Intervalos de concentración de la sangre de ave en CAGB Abadesa .....	208
Tabla 7-4. Composición de la sangre de ave.....	208



---

Tabla 7-5. Características del agua del reactor y de la sangre .....	210
Tabla 7-6. Plan de muestreo estudio 1 .....	212
Tabla 7-7. Evolución de la materia orgánica y el $\text{Li}^+$ en las zonas del reactor .....	213
Tabla 7-8. Comparación entre la DQOteórica y la DQOmedida.....	219
Tabla 7-9. Valores de la DQO eliminada en las zonas del reactor .....	219
Tabla 7-10. Evolución del agua contenida en el reactor.....	221
Tabla 7-11. Producción de biogás y metano en el estudio cinético .....	224
Tabla 7-12. Características de la sangre empleada en el estudio 2 .....	227
Tabla 7-13. Características del AR del reactor en estudio 2.....	228
Tabla 7-14. Plan de muestreo estudio 2 .....	228
Tabla 7-15. Producción de biogás y metano en este estudio .....	238
Tabla 7-16. Alimentaciones discontinuas de sangre en este periodo.....	245
Tabla 7-17. Producción y rendimiento en metano de la sangre de ave.....	256
Tabla 7-18. Características de la sangre alimentada en la etapa 3.....	263
Tabla 8-1. Características de la membrana Micronet R <sup>®</sup> .....	289
Tabla 8-2. Características del efluente anaerobio .....	291
Tabla 8-3. Coeficientes cinéticos para bacterias heterótrofas a 20°C .....	292
Tabla 8-4. Coeficientes cinéticos para bacterias nitrificantes a 20°C .....	292
Tabla 8-5. Parámetros de diseño del MBR .....	293
Tabla 9-1. Caracterización del módulo de fibras huecas con agua limpia a 20°C .....	321
Tabla 9-2. Caracterización hidráulica con aireación: densidad de flujo, consumo de permeado en función del tiempo de filtración aplicado y resistencia a la finalización del ciclo.....	326
Tabla 9-3. Caracterización hidráulica con aireación: densidad de flujo y consumo de permeado en función del tiempo de contralavado aplicado y resistencia a la finalización del ciclo .....	331
Tabla 9-4. Concentración de los contaminantes y rendimientos del tratamiento .....	351



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3-1. Diagrama del proceso anaerobio.....	31
Figura 3-2. Influencia de la temperatura en la digestión anaerobia psicrófila y mesófila.....	42
Figura 3-3. Utilización de sistemas anaerobios en la industria mundial .....	56
Figura 3-4. Reactores de contacto anaerobio: a) convencional + desgasificación b) con separación por membranas .....	57
Figura 3-5. Esquema del reactor UASB .....	58
Figura 3-6. Esquema del reactor IC.....	59
Figura 3-7. Reactores de biomasa adherida.....	61
Figura 3-8. Implantación de reactores anaerobios en la industria alimentaria y cárnica.....	67
Figura 3-9. Espectro de la filtración .....	88
Figura 3-10. MBR externo .....	93
Figura 3-11. MBR sumergido interno .....	94
Figura 3-12. MBR sumergido externo.....	94
Figura 5-1. Esquema de la planta piloto .....	119
Figura 5-2. Dimensiones del BAPF a escala piloto.....	120
Figura 5-3. Placas en V y campanas de recogida de biogás.....	122
Figura 5-4. Tubos corrugados de PVC y empaquetamiento.....	123
Figura 5-5. Esquema del gasómetro .....	127
Figura 5-6. Evolución de la relación de alcalinidad .....	135
Figura 5-7. Evolución de la eliminación de materia orgánica.....	136
Figura 5-8. Evolución de la producción de biogás y su rendimiento .....	137
Figura 5-9. Evolución de la ralc en el re-arranque .....	140
Figura 5-10. Evolución de la eliminación de materia orgánica en el re-arranque.....	141
Figura 5-11. Evolución de la relación de alcalinidad tras la parada de sangre.....	144
Figura 5-12. Evolución de la eliminación de materia orgánica tras la parada de sangre .....	145
Figura 5-13. Evolución de la relación de alcalinidad tras la parada de la alimentación .....	147
Figura 5-14. Evolución de la eliminación de materia orgánica tras la parada de la alimentación .....	148
Figura 5-15. Evolución final de la relación de alcalinidad.....	151
Figura 5-16. Evolución final de la eficacia de eliminación de materia orgánica .....	151
Figura 6-1. Diagrama de flujo del BAPF piloto Abadesa .....	161
Figura 6-2. Empaquetamiento del material de relleno .....	169
Figura 6-3. Acoplamiento de los módulos machihembrados del relleno .....	170





---

Figura 6-4. Etapas de construcción del módulo de relleno .....	172
Figura 7-1. Evolución de la ralc y del pH durante la etapa A.....	201
Figura 7-2. Evolución de la ralc y del pH durante la etapa B.....	202
Figura 7-3. Evolución de la DQO y la ralc durante la etapa C .....	204
Figura 7-4. Carga aplicada y velocidad de eliminación en la etapa C .....	205
Figura 7-5. División de la sección del reactor .....	211
Figura 7-6. Evolución de la DQOt en las zonas del reactor.....	214
Figura 7-7. Evolución de la concentración de Li <sup>+</sup> en las zonas del reactor .....	214
Figura 7-8. Evolución de la concentración de materia orgánica normalizada .....	216
Figura 7-9. Evolución de la concentración de Li <sup>+</sup> normalizada.....	217
Figura 7-10. Ajuste lineal de la DQO eliminada en las primeras horas de estudio. ....	220
Figura 7-11. Evolución de la materia orgánica en el reactor .....	221
Figura 7-12. Evolución de la ralc y del pH .....	222
Figura 7-13. Evolución del nitrógeno en el reactor .....	223
Figura 7-14. Comparación de la velocidad de eliminación y gasificación .....	225
Figura 7-15. Valores acumulativos de la materia orgánica eliminada y gasificada.....	226
Figura 7-16. Evolución de la materia orgánica en las zonas del reactor.....	229
Figura 7-17. Evolución de la concentración de Li <sup>+</sup> en las zonas del reactor .....	230
Figura 7-18. Evolución de la concentración de materia orgánica normalizada .....	231
Figura 7-19. Evolución de la concentración de litio normalizada .....	232
Figura 7-20. Evolución de la materia orgánica en el BAPF .....	233
Figura 7-21. Ajuste lineal de la eliminación de materia orgánica en el BAPF.....	234
Figura 7-22. Evolución de la materia orgánica en los 6 días de estudio cinético .....	235
Figura 7-23. Evolución de la relación de alcalinidad y del pH.....	236
Figura 7-24. Evolución del nitrógeno amoniacal.....	237
Figura 7-25. Evolución de la velocidad de eliminación y de gasificación .....	239
Figura 7-26. Valores acumulativos de la masa orgánica eliminada y gasificada .....	240
Figura 7-27. Evolución del N-NH <sub>x</sub> y de la ralc con las alimentaciones.....	246
Figura 7-28. Influencia del N-NH <sub>x</sub> y la DQOt sobre la producción de biogás .....	248
Figura 7-29. Evolución del nitrógeno y de la alcalinidad.....	250
Figura 7-30. Evolución de la materia orgánica en el reactor .....	252
Figura 7-31. Velocidades de eliminación y de gasificación en el periodo .....	254
Figura 7-32. Evolución de los SST y los SSV en el reactor .....	255
Figura 7-33. Evolución de la ralc con el descenso en la concentración de N-NH <sub>x</sub> .....	258



Figura 7-34. Evolución del Q biogás con el descenso en la concentración de N-NHx.....	259
Figura 7-35. Evolución de la producción de biogás relativa frente a la concentración de sustrato.....	260
Figura 7-36. Evolución de la materia orgánica y su biodegradabilidad.....	261
Figura 7-37. Evolución del nitrógeno durante la etapa 3.....	264
Figura 7-38. Evolución de la ralc y del pH: días 67 al 96.....	265
Figura 7-39. Evolución de la materia orgánica y del caudal de biogás.....	266
Figura 7-40. Evolución de la velocidad de eliminación y de gasificación.....	267
Figura 7-41. Evolución del proceso en el periodo A (días 0-40).....	273
Figura 7-42. Evolución de la v elim y v gas en el periodo A (días 0-40).....	276
Figura 7-43. Evolución del proceso en el periodo B (días 41-81).....	278
Figura 7-44. Evolución de la v elim y v gas en el periodo B (días 41-81).....	280
Figura 7-45. Evolución del proceso en el periodo C (82-112).....	283
Figura 7-46. Evolución de la v elim y v gas en el periodo C (días 82-112).....	285
Figura 8-1. Dimensiones (mm) e imagen del módulo piloto de fibras huecas.....	290
Figura 8-2. Diagrama del MBR piloto.....	297
Figura 9-1. Evolución del BAPF previo a su combinación con el MBR.....	305
Figura 9-2. Rendimiento del BAPF previo a su combinación con el MBR.....	305
Figura 9-3. Evolución de la ralc con la OLR aplicada en el sistema.....	307
Figura 9-4. Evolución de la DQO de entrada y salida del BAPF junto al nitrógeno amoniacal.....	309
Figura 9-5. Rendimiento de eliminación del BAPF frente a la OLR aplicada.....	309
Figura 9-6. Producción de biogás en el BAPF.....	310
Figura 9-7. Ciclos sin aire de 15 min filtración / 1 min contralavado.....	314
Figura 9-8. Ciclos sin aire de 20 min filtración / 1 min contralavado.....	315
Figura 9-9. Ciclos sin aire de 30 min filtración / 1 min contralavado.....	316
Figura 9-10. Ciclos sin aire de 40 min filtración / 1 min contralavado.....	317
Figura 9-11. Filtración en continuo sin aireación.....	318
Figura 9-12. Evolución de la resistencia durante la filtración continua sin aireación.....	319
Figura 9-13. Evolución de la resistencia frente al volumen filtrado.....	320
Figura 9-14. Caracterización hidráulica con aireación (Filtración 4 min/Contralavado 30 s).....	323
Figura 9-15. Caracterización hidráulica con aireación (Filtración 6 min/Contralavado 30 s).....	323
Figura 9-16. Caracterización hidráulica con aireación (Filtración 8 min/Contralavado 30 s).....	324
Figura 9-17. Caracterización hidráulica con aireación (Filtración 10 min/Contralavado 30 s).....	324



Figura 9-18. Caracterización hidráulica con aireación (Filtración 12 min/Contralavado 30 s).....	325
Figura 9-19. Caracterización hidráulica con aireación (Filtración 18 min/Contralavado 30 s).....	325
Figura 9-20. Caracterización hidráulica con aireación: evolución de la densidad de flujo neta con el tiempo de filtración .....	327
Figura 9-21. Caracterización hidráulica con aireación (Filtración 6 min/Contralavado 6 s).	328
Figura 9-22. Caracterización hidráulica con aireación (Filtración 6 min/Contralavado 12 s)	329
Figura 9-23. Caracterización hidráulica con aireación (Filtración 6 min/Contralavado 18 s)	329
Figura 9-24. Caracterización hidráulica con aireación (Filtración 6 min/Contralavado 24 s)	330
Figura 9-25. Caracterización hidráulica con aireación: evolución de la densidad de flujo neta con el tiempo de contralavado .....	332
Figura 9-26. Fase I: ciclo 24 min filtración/1 min de contralavado.....	334
Figura 9-27. Fase II-a: ciclo 10 min filtración/24 s de contralavado.....	336
Figura 9-28. Operación en MBR piloto con ciclos 6 min filtración/12 s contralavado.....	339
Figura 9-29. Eliminación de materia orgánica y nitrogenada en el MBR .....	342
Figura 9-30. Rendimientos de eliminación frente al pH en el MBR .....	345
Figura 9-31. Rendimientos de depuración frente a la OLR y NLR aplicada.....	348
Figura 9-32. Evolución de la biomasa en el MBR y relación alimento-microorganismo .....	349



## ÍNDICE DE FOTOGRAFÍAS

Fotografía 5-1. Tanque de precalentamiento .....	125
Fotografía 5-2. Gasómetro.....	127
Fotografía 5-3. Interior de la caseta de control.....	129
Fotografía 5-4. Pérdida puntual de biogás de las campanas.....	148
Fotografía 6-1. Ubicación de la planta piloto .....	159
Fotografía 6-2. Vista general BAPF piloto Abadesa.....	161
Fotografía 6-3. De arriba a abajo: distribuidor inferior, difusor tubular y tubo de purga .....	163
Fotografía 6-4. Distribuidores superiores y pletinas metálicas de sujeción de las campanas	163
Fotografía 6-5. Campana de recogida de biogás .....	165
Fotografía 6-6. Pletina separadora en V .....	166
Fotografía 6-7. Sistema de recogida de biogás.....	167
Fotografía 6-8. Sistema de recogida de biogás reformado .....	168
Fotografía 6-9. Módulos machihembrados terminados.....	171
Fotografía 6-10. Fabricación de los módulos de relleno .....	173
Fotografía 6-11. Empaquetamiento del material de relleno .....	175
Fotografía 6-12. Secuencia de colocación del material de relleno en el BAPF .....	175
Fotografía 6-13. Vistas del material de relleno soportado sobre la rejilla.....	176
Fotografía 6-14. Depósitos para almacenamiento de sangre concentrada y diluida .....	178
Fotografía 6-15. Bombas de alimentación y recirculación.....	180
Fotografía 6-16. Sistema de distribución de la alimentación en el BAPF.....	181
Fotografía 6-17. Calderín de calefacción .....	184
Fotografía 6-18. Gasómetro húmedo.....	186
Fotografía 6-19. Vista exterior del cuadro eléctrico.....	187
Fotografía 6-20. Vista interior del cuadro eléctrico .....	187
Fotografía 8-1. Control de nivel con tranquilizador .....	294
Fotografía 8-2. Interior del MBR .....	295
Fotografía 8-3. Detalle del MBR en funcionamiento .....	296
Fotografía 8-4. Vista global de la planta piloto .....	297
Fotografía 8-5. Interior de la caseta de control.....	299
Fotografía 9-1. Agitación del MBR mediante bomba sumergida .....	313
Fotografía 9-2. Aspecto de la alimentación, del efluente anaerobio del BAPF y del efluente aerobio del MBR .....	350
Fotografía 9-3. Corte transversal de una fibra hueca.....	352



Fotografía 9-4. Detalle de la piel filtrante sobre las fibras de poliamida del soporte ..... 353

Fotografía 9-5. Imagen a mayor resolución de la superficie filtrante ..... 353

Fotografía 9-6. Corte longitudinal: canal hueco de la fibra ..... 354

Fotografía 9-7. Corte longitudinal: piel filtrante ..... 355

Fotografía 9-8. Detalle de una de las roturas de la membrana ..... 355



# **1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**



“El agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida y para el ejercicio de la inmensa mayoría de las actividades económicas; es irremplazable, no ampliable por la mera voluntad del hombre, irregular en su forma de presentarse en el tiempo y en el espacio, fácilmente vulnerable y susceptible de usos sucesivos.”(Ley de Aguas española, Ley 29/1985).

Uno de los problemas asociados al progreso es la incorporación al medio natural de los residuos procedentes de los distintos procesos, que el hombre utiliza para aumentar su bienestar. Uno de los medios naturales más afectados por esta contaminación es el hídrico.

Hasta hace relativamente poco tiempo, las aguas residuales se vertían directamente en el curso o masa de agua más cercana, confiando en que su poder de auto-depuración fuese suficiente para evitar riesgos tanto epidemiales como ecológicos. El aumento de población en los núcleos urbanos junto al enorme desarrollo industrial acabó poniendo de relieve la insuficiencia de los medios que aporta la Naturaleza en su lucha contra la contaminación.

Esto hizo necesario desarrollar diferentes tecnologías que permitiesen el tratamiento previo de todos aquellos vertidos, tanto industriales como urbanos, que pudiesen ocasionar daños en el entorno. La mayoría de los procesos de depuración desarrollados se limitaron a reproducir los existentes en la Naturaleza, aumentando su velocidad y capacidad por medios artificiales.

La composición de los contaminantes presentes en las aguas residuales está en continua evolución, fundamentalmente debido a la gran variedad de procesos industriales existentes y a la aparición de nuevos productos sintéticos de uso doméstico. Esto hace que en muchas ocasiones, los sistemas de tratamiento convencionales no siempre sean los más adecuados para tratar cualquier tipo de agua residual.

En consecuencia, sigue siendo necesario desarrollar nuevas tecnologías, procesos y tratamientos, teniendo en cuenta que la optimización de costes y resultados pasa por la aplicación de técnicas adaptadas a las características del agua residual que se depura. Además, el coste y la escasez del agua en algunas zonas del planeta comienzan a exigir de la utilización de tratamientos avanzados que permitan el llamado “vertido cero” o reciclado total del agua utilizada con fines industriales.

Dentro de los diferentes tipos de actividades industriales, la industria alimentaria genera un elevado volumen de aguas residuales con una elevada concentración de materia orgánica y de nutrientes, por lo que deben ser sometidas a tratamientos adecuados, que aseguren el



cumplimiento de la normativa vigente en su vertido. Dentro de la industria alimentaria, la industria cárnica es la predominante en la Comunidad de Castilla y León, con cerca de un millar de empresas dedicadas a esta actividad, lo que la otorga una elevada importancia económica, con cerca del 20% del empleo y facturación del sector.

Dentro del sector cárnico, las aguas residuales que presentan un mayor potencial contaminante son las generadas en los mataderos, que a nivel nacional producen un volumen cercano a los 25 millones de metros cúbicos al año.

Uno de los principales contaminantes de las aguas residuales de matadero es la sangre, debido a su elevada concentración de materia orgánica nitrogenada en forma de proteínas. En España, la producción de sangre en los mataderos se sitúa en 185.000 toneladas al año, y el impacto medioambiental del vertido de este tipo de residuo es muy elevado. Su naturaleza líquida (80% agua) es la responsable de que en mayor o menor medida acabe formando parte de la corriente de agua residual. La proporción de sangre en el agua residual dependerá de si se gestiona directamente en la planta depuradora del matadero como un constituyente más del agua residual, o si se recoge para una posterior gestión externa del residuo.

El vertido de sangre en el agua residual conlleva un aumento muy importante de la carga orgánica y nitrogenada en las plantas depuradoras instaladas en los mataderos. En estas condiciones, los sistemas de tratamiento convencionales empleados, habitualmente de fangos activados, ven disminuida la calidad del efluente que generan, aumentando además de forma muy considerable los costes de explotación, asociados a los mayores requerimientos de aireación y de gestión de fangos en exceso. El vertido de la sangre generada en el matadero junto con el agua residual de las instalaciones, puede llegar a doblar la carga orgánica recibida en la planta depuradora.

Ante la perspectiva presentada, el trabajo de Tesis pretende evaluar la viabilidad del tratamiento de aguas residuales de matadero con un elevado contenido en sangre mediante la combinación de dos sistemas de tratamiento, un biorreactor anaerobio de película fija (BAPF) con un biorreactor aerobio de membrana (MBR). La ventaja principal que presenta la aplicación inicial de un sistema anaerobio reside en sus bajos costes de explotación, permitiendo una valorización energética en forma de biogás de la materia orgánica contenida en el agua residual. La principal ventaja del sistema aerobio de membrana reside en su capacidad para proporcionar efluentes de elevada calidad, aptos para su vertido a cauce público o incluso su reutilización en determinadas aplicaciones.





El trabajo de Tesis evalúa una vía de gestión alternativa de la sangre residual en los propios mataderos mediante su metanización en un biorreactor anaerobio de película fija (BAPF), evaluándose las ventajas e inconvenientes asociadas al proceso. En este trabajo también se evalúa el tratamiento avanzado del efluente anaerobio en un biorreactor aerobio de membrana (MBR), con el objetivo de obtener un efluente de elevada calidad. El objetivo prioritario de la aplicación del sistema MBR es superar la principal limitación de vertido que presentan los sistemas anaerobios que degradan sustratos proteicos, asociada a la liberación de elevadas concentraciones de nitrógeno amoniacal en el efluente.

El sistema de tratamiento MBR se presenta como una tecnología de depuración avanzada con importantes ventajas operativas, y su combinación con procesos anaerobios puede optimizar los costes globales del tratamiento de aguas residuales de elevada carga. El empleo de la tecnología MBR fundamentalmente estará condicionada a la necesidad de obtener un efluente de elevada calidad para fines de reutilización o vertido a cauce público, si bien estos sistemas también pueden ser adecuados para el tratamiento de aguas residuales de difícil depuración (presencia de tóxicos o inhibidores, variabilidad en la carga y naturaleza de los contaminantes, caudales variables, etc), en los que los sistemas de depuración convencionales habitualmente fracasan.

El objetivo general del trabajo de Tesis Doctoral es el estudio a escala piloto del tratamiento de aguas residuales de matadero con un elevado contenido en sangre mediante la combinación de dos procesos, uno anaerobio de película fija y otro aerobio de membrana.

Este objetivo general se divide en una serie de objetivos específicos asociados a cada proceso de depuración:

- Biorreactor anaerobio de película fija (BAPF):
  - Determinación de la composición físico-química de la sangre.
  - Acondicionamiento y puesta en marcha de la planta piloto Milanera.
  - Evaluación del tratamiento conjunto de aguas residuales de matadero y sangre concentrada en el BAPF de la planta piloto Milanera: re-arranque, viabilidad del proceso, rendimiento de depuración y efecto de la alimentación discontinua.
  - Construcción de un nuevo material de relleno.



- Construcción del BAPF en la planta piloto Abadesa.
  - Arranque y operación en discontinuo del BAPF Abadesa con aguas residuales de matadero.
  - Realización de estudios cinéticos de degradación anaerobia de sangre en el BAPF.
  - Realización de estudios cinéticos e hidrodinámicos con sangre y trazador en el BAPF.
  - Estudio de la influencia de la concentración de nitrógeno amoniacal en el proceso de digestión anaerobia de la sangre: operación discontinua.
  - Estudio de la influencia de la concentración de nitrógeno amoniacal en el proceso de digestión anaerobia de la sangre: operación en continuo.
  - Combinación de la operación del BAPF con la del MBR.
- Biorreactor aerobio de membrana (MBR):
- Diseño y construcción de un MBR: selección de la conformación de reactor y membranas, dimensionado del reactor y de los elementos auxiliares, y diseño de la automatización y control del proceso.
  - Estudio hidráulico de las membranas sin aireación y con aireación.
  - Inoculación y puesta en marcha del MBR.
  - Estudio de eliminación de materia carbonosa: rendimiento de depuración del proceso, condiciones ambientales de operación, aspecto del efluente, ensuciamiento de las membranas y estrategias de limpieza de las membranas.
  - Estudio de la eliminación simultánea de materia carbonosa y nitrogenada: condiciones de operación del proceso de nitrificación y rendimientos de eliminación.
  - Evaluación física de la membrana mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).





---

## **2. ANTECEDENTES**



## 2.1. Aguas residuales de la industria alimentaria

Una de las actividades que constituyen una fuente de contaminación importante y relativamente compleja radica en el sector alimentario. Dentro del sector alimentario existen instalaciones de muy diversos tipos, en función de las materias primas y del grado de manipulación. En general, al aumentar el grado de manipulación aumentan las operaciones de transformación y, en consecuencia, la cantidad de aguas residuales generadas y su poder contaminante. Algunos aspectos a tener en cuenta al abordar la depuración de las aguas residuales de este sector son:

- Atomización. Predominio de pequeñas instalaciones.
- Estacionalidad en la producción.
- Discontinuidad en la producción. Algunas industrias de este sector sólo trabajan algunas horas al día y las paradas durante el fin de semana son habituales.
- Proximidad. En muchos casos, para facilitar la distribución de sus productos, estas industrias se encuentran próximas a núcleos de población. Esto hace que sus vertidos se efectúen en cauces superficiales como ríos y lagos, o que se integren, junto con las aguas residuales de origen doméstico, en las redes de saneamiento municipales.

Los contaminantes presentes en las aguas residuales de la industria alimentaria son fundamentalmente de origen orgánico y por lo general fácilmente biodegradables, por lo que el tratamiento biológico puede dar buenos resultados en la mayoría de los casos. La elevada concentración de materia orgánica en estas aguas obliga a emplear sistemas de tratamiento biológico de alta carga para rentabilizar el proceso. El funcionamiento estable de estos sistemas requiere unas ciertas características del agua residual respecto a parámetros como el pH, la alcalinidad y la ausencia de tóxicos o inhibidores biológicos. Esto hace que en ocasiones se requiera de tratamientos previos para el acondicionamiento del agua: homogeneización, ajuste de pH, tratamientos físicos y/o químicos, etc.

Las operaciones de tratamiento físico-químico empleadas con mayor frecuencia son:

- Desbaste de gruesos: eliminación de sólidos por intercepción.
- Desarenado: eliminación de arenas y gravas.
- Coagulación/floculación: mejora de las características de los sólidos en suspensión y coloidales para su posterior separación del agua.



- Sedimentación y flotación: eliminación de sólidos sedimentables y materia flotante.
- Precipitación química: eliminación de materia coloidal y disuelta.

## 2.2. *Aguas residuales de matadero*

Las aguas residuales de matadero poseen una elevada concentración de materia orgánica, tanto disuelta como en suspensión, que fundamentalmente está constituida por proteínas y sus productos de descomposición, como ácidos orgánicos volátiles, aminas y otros compuestos orgánicos nitrogenados. Las aguas residuales de matadero también tienen una concentración importante de grasas, que pueden interferir gravemente en su tratamiento biológico, así como una concentración variable de productos lignocelulósicos.

Su impacto en los cauces receptores es bastante importante, debido al elevado número de establecimientos existentes. En España existen unos 1.850 mataderos que producen en conjunto  $25 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup> de aguas residuales al año, lo que en términos de población equivalente supone la carga orgánica biodegradable vertida por una ciudad de 1.300.000 habitantes (Diez et al., 1996).

Las características de las aguas residuales de matadero dependen de los siguientes factores:

- Tipo de animal sacrificado (aves, cerdos, terneros, corderos, conejos, etc)
- Grado de procesado; en particular de estómagos, rúmen e intestinos (tripería) y de la posible elaboración de harinas (rendering-plant). El contenido rumenal por lo general se gestiona como subproducto sólido, sin embargo, por lo general el contenido de los estómagos y las mucosidades intestinales se incorpora a las aguas residuales (Tritt y Schuchardt, 1992).
- Equipamiento de retención de líquidos y sólidos.
- Protocolo de limpieza y uso de agua.

La Tabla 2-1 recoge las principales características de las aguas residuales de matadero (Diez y del Pozo, 2000):



Tabla 2-1. Características de las aguas residuales de matadero

Parámetro	Intervalo	Típico
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /l)	500-4.600	700-2.500
DQO <sub>t</sub> (mg O <sub>2</sub> /l)	800-11.000	1.900-5.000
DQO <sub>s</sub> (mg O <sub>2</sub> /l)	700-10.000	1.100-2.400
Alcalinidad (mg/l)	300-800	400-500
SST (mg/l)	200-7.000	1.000-3.500
NKT (mg/l)	80-750	100-250
N-NH <sub>x</sub> (mg/l)	30-750	80-250
PT (mg/l)	5-120	10-30
Aceites y grasas (mg/l)	50-900	100-300

En este tipo de aguas residuales es especialmente significativo que entre el 40 y el 50% de la materia orgánica se encuentra en suspensión, siendo por lo tanto lentamente biodegradable (Sayed et al., 1987). También destaca el contenido de aceites y grasas, aunque es claramente inferior al de otros vertidos de la industria alimentaria, como por ejemplo las aguas de elaboración de precocinados. Sin embargo, los aceites y grasas de estas aguas pueden resultar difíciles de separar por encontrarse emulsionados (Massé y Masse, 2000).

Otra característica determinante de éste tipo de efluentes es su biodegradabilidad. Mientras que las aguas residuales urbanas tienen una biodegradabilidad elevada, con una relación DBO<sub>5</sub>/DQO de 0,5-0,6, las aguas residuales de matadero habitualmente tienen una relación comprendida entre 0,3 y 0,5. Cuando el agua residual tiene un contenido importante de sangre, la fracción mayoritaria de la materia orgánica requiere de hidrólisis previa, debido a la naturaleza proteica de la sangre, lo que ralentiza el proceso de biodegradación (del Pozo et al., 2003).

De forma más concreta, para los vertidos procedentes de un matadero de aves, se encuentran los siguientes valores típicos de la Tabla 2-2 (MOPTMA, 1995):



Tabla 2-2. Características de las aguas de matadero avícola

Parámetro	Intervalo	Típico
Q (m <sup>3</sup> /ton)	3,4-15	8
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /l)	600-1.700	1.200
DQO <sub>t</sub> (mg O <sub>2</sub> /l)	1.100-3.400	2.100
SST (mg/l)	250-1.000	600
NKT (mg/l)	100-300	220
PT (mg/l)	-	70
Aceites y grasas (mg/l)	110-240	140

En las instalaciones de la Cooperativa Avícola y Ganadera de Burgos (CAGB) donde se ha realizado este trabajo de Tesis, se realizan las actividades de sacrificio de aves (aprox. 25.000 al día) y conejos (aprox. 1.500 al día), despiece, elaboración de productos cárnicos y fabricación de piensos. Las aguas residuales que llegan a su depuradora son mezcla de los vertidos generados en los diferentes puntos de la instalación, como:

- Agua utilizada en el escaldador y en las peladoras.
- Agua empleada en los procesos de limpieza, así como en el transporte de las plumas procedentes de la peladora, y las tripas y sangre desde la sala de despiece. Este vertido es el aporta mayor carga orgánica en el agua residual.
- Agua utilizada en los sistemas de limpieza, como el lavado de cajas o de vehículos.

### *2.3. Problemática asociada a la gestión de la sangre*

Uno de los principales contaminantes de las aguas residuales de matadero es la sangre, cuya concentración va a depender, en el caso de que se recoja para su gestión externa, de la eficacia del sistema de recuperación de sangre que tenga la instalación (del Pozo et al., 2003). Si la sangre se gestiona como un residuo líquido en la planta depuradora del matadero, puede llegar a doblarse la carga orgánica vertida, con los consiguientes problemas operacionales en la instalación.

La sangre tiene un potencial contaminante muy alto, debido a su elevada concentración de materia orgánica (DQO entre 160.000 y 200.000 mg O<sub>2</sub>/l) y nitrogenada (NKT entre 21.000 y 25.000 mg/l).





La cantidad de sangre que tiene un ave es de aproximadamente un 4% de su peso vivo, lo que supone que un pollo de 2 kg (peso medio) tiene unos 80 g de sangre. En la CAGB para un sacrificio medio de 25.000 pollos diarios, se generan aproximadamente 2.000 kg de sangre al día, lo que representa una carga orgánica de hasta 400 kg DQO.

La vía de gestión habitual para los subproductos avícolas (despojos, plumas y sangre) es su transformación en harinas para alimentación animal. Los subproductos avícolas representan aproximadamente un 27% del peso vivo de las aves, lo que en la CAGB supone una producción estimada de 13.500 kg/d. Del global de subproductos avícolas, el rendimiento en peso de la sangre para la fabricación de harinas alcanza tan sólo el 16%, frente al 40% del resto de subproductos. Esto se debe a la elevada concentración de agua en la sangre (80-85%), lo que la convierte en un subproducto de bajo rendimiento, que habitualmente no es rentable transportar hasta el centro de transformación, repercutiendo los gastos de su gestión en la empresa generadora del residuo.

Con la crisis alimentaria asociada a la encefalopatía espongiforme bobina, que dio lugar a una prohibición cautelar de utilizar proteínas elaboradas derivadas de mamíferos, aves y pescado en la alimentación de animales de granja (Decisión del Consejo 2000/766/CE y Decisión de la Comisión 2002/248/CE), se transformó lo que hasta entonces había sido un subproducto, en un residuo del grupo III con costes aún más elevados de gestión. Esta nueva situación en la que se vieron inmersos los mataderos condujo en muchas ocasiones a un vertido directo de la sangre en el agua residual, y con ello, a un aumento importante en la carga orgánica. Este aumento de carga no fue bien recibido por los sistemas de depuración convencionales instalados en los mataderos, que no estaban diseñados para tratar cargas orgánicas altas, con el consiguiente empeoramiento en la calidad del efluente.

Superada la crisis alimentaria se revisaron las medidas cautelares adoptadas, quedando los subproductos animales no destinados al consumo humano regulados por el Reglamento 1774/2002/CE, que permite de nuevo utilizar la sangre para la producción de harinas de alimentación animal.

Aún así el elevado coste de gestión y el recelo a nuevas prohibiciones cautelares han hecho que muchos mataderos continúen vertiendo cantidades variables de sangre con el agua residual.



---

El Reglamento 1774/2002/CE reconoce la biometanización como una alternativa válida para la gestión de la sangre, por lo que la digestión anaerobia propuesta en este trabajo de tesis permitiría a los mataderos disponer de un sistema de gestión alternativo para la sangre, ante condiciones sanitarias o de mercado desfavorables.





### **3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**



### 3.1. *Tratamientos biológicos de aguas residuales*

#### 3.1.1. Bases del tratamiento biológico

La mayor parte de las aguas residuales domésticas e industriales presentan contaminantes de naturaleza orgánica de diferente biodegradabilidad. Los tratamientos biológicos o secundarios utilizan la acción metabólica de diferentes microorganismos (fundamentalmente bacterias) para la eliminación de los contaminantes orgánicos del agua.

Dicha eliminación se efectúa mediante la conversión de los contaminantes por dos vías:

- Catabólica o de obtención de energía: los contaminantes se transforman en una serie de productos finales gaseosos que se desprenden del agua, obteniéndose energía tanto para la síntesis celular como para el mantenimiento de la célula.
- Anabólica o de síntesis celular: los contaminantes se transforman en nuevos microorganismos.

Los tratamientos biológicos también permiten la eliminación de los nutrientes responsables de la eutrofización, como el nitrógeno y el fósforo.

Los microorganismos desarrollados en los procesos biológicos, también denominados biomasa o tejido celular, pueden ser separados del agua tratada en los decantadores secundarios, debido a que su densidad es ligeramente superior a la del agua. La separación de la biomasa del agua tratada también se puede realizar por otras vías, entre ellas la filtración con membranas. La eficacia con la que se separe la biomasa del agua determinará en gran medida su calidad final en vertido.

Los tratamientos biológicos habitualmente van precedidos de etapas de pretratamiento y tratamiento primario para la eliminación de sólidos en suspensión, así como una etapa de ecuilización y homogeneización del agua residual.

La clasificación de los procesos de tratamiento biológico se puede hacer en base a dos aspectos principales:

- Metabolismo microbiano
  - Procesos aerobios: son aquellos que tienen lugar en presencia de oxígeno, que actúa como aceptor final de electrones.



- Procesos anaerobios: son aquellos que tienen lugar en ausencia de oxígeno, actuando como aceptores finales de electrones el  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$  o moléculas orgánicas.
  - Procesos anóxicos: son aquellos que tienen lugar en ausencia de oxígeno y el aceptor final de electrones es el  $\text{NO}_2^-$  o el  $\text{NO}_3^-$ .
  - Procesos facultativos: son aquellos efectuados por microorganismos que pueden trabajar tanto en presencia como en ausencia de oxígeno.
  - Procesos combinados aerobio/anaerobio/anóxico: la combinación de los procesos de tratamiento biológico puede ser ventajosa para el tratamiento de algunos tipos de vertido.
- Modo de inmovilización de los microorganismos en el reactor
- Procesos de biomasa suspendida: son aquellos en los que los microorganismos responsables de la depuración se retienen en el reactor suspendidos en el agua.
  - Procesos de biomasa adherida: son aquellos en los que los microorganismos responsables de la depuración se retienen en el reactor adheridos a algún tipo de soporte físico, como rocas o piezas plásticas o cerámicas.
  - Procesos combinados de biomasa suspendida/adherida: algunos tipos de reactores permiten retener los microorganismos de ambas formas.

Los principales factores ambientales que influyen en los procesos de depuración biológica son (Hernández, 1994):

a) Temperatura

Las reacciones implicadas en el metabolismo de los microorganismos están catalizadas por enzimas. La velocidad de las reacciones enzimáticas aumenta con la temperatura, pero sólo hasta un determinado valor, en el que comienza la desnaturalización de la enzima.

b) pH

La actividad máxima de las enzimas se sitúa en un estrecho rango de pH, normalmente comprendido entre 6,5 y 7,5.



c) Contacto microorganismos-materia orgánica

Para que la actuación de los microorganismos sea la adecuada, es necesario facilitar su encuentro con la materia orgánica, buscando una buena homogeneización del medio.

Los sistemas de tratamiento biológico se dividen en función del contacto de los microorganismos con la materia orgánica en:

- Sistemas de biomasa suspendida: los microorganismos se encuentran en suspensión en el agua, efectuándose la homogeneización del medio por sistemas hidráulicos, mecánicos o inyección de aire.
- Sistemas de biomasa adherida: en estos sistemas existe un soporte físico, sobre el que se fijan los microorganismos.

d) Inhibidores

La actividad de las enzimas puede ser inhibida por la presencia de algunas sustancias, como iones de metales pesados, reactivos alcaloides, o el cloro y sus compuestos. La acción de los inhibidores puede destruir los microorganismos o dejarlos en estado latente. Esto hace necesario realizar ensayos de toxicidad biológica, antes de plantear un tratamiento biológico.

e) Nutrientes

El tratamiento biológico podrá tener lugar siempre que la cantidad de nutrientes sea suficiente para los microorganismos que intervienen en el proceso.

### 3.1.2. Metabolismo microbiano

Los microorganismos que fundamentalmente intervienen en los procesos de depuración biológicos son las bacterias. Las células bacterianas contienen aproximadamente un 80% de agua y un 20% de materia seca, de la cual el 90% es de naturaleza orgánica y el 10% restante de naturaleza inorgánica. En la Tabla 3-1 se muestra la composición típica de las células bacterianas (Madigan et al., 1998).



Tabla 3-1. Composición típica de células bacterianas

Constituyente	% peso seco
Proteínas	55,0
Polisacáridos	5,0
Lípidos	9,1
ADN	3,1
ARN	20,5
Otros (azúcares, aa)	6,3
Iones inorgánicos	1,0

La fórmula empírica más ampliamente utilizada para la biomasa es  $C_5H_7NO_2$ , en la que aproximadamente el 53% del peso es carbono.

Para la replicación y el mantenimiento de la función celular, los microorganismos requieren de fuentes de carbono y energía, así como de una serie de nutrientes inorgánicos.

#### 3.1.2.1. Fuentes de carbono

Los microorganismos pueden obtener el carbono necesario para la síntesis celular, de la materia orgánica presente en el agua (carbono orgánico) o del dióxido de carbono (carbono inorgánico). Los microorganismos que utilizan el carbono orgánico para la síntesis celular se denominan heterótrofos, mientras que los que utilizan el dióxido de carbono se denominan autótrofos. Aunque en ambos tipos de microorganismos la síntesis celular requiere de un consumo de energía metabólica, los autótrofos requieren de una mayor cantidad de energía, debido a que parten de un carbono totalmente oxidado ( $CO_2$ ) que tienen que reducir hasta formar los compuestos de carbono que formarán parte de la célula. Este mayor consumo de energía metabólica por parte de los microorganismos autótrofos se traduce en que su velocidad de crecimiento va a ser menor que la de los microorganismos heterótrofos.

#### 3.1.2.2. Fuentes de energía

La energía necesaria tanto para la síntesis celular como para el mantenimiento de la célula puede ser proporcionada por la luz o por una reacción bioquímica de oxidación. Los





microorganismos que son capaces de utilizar la luz como fuente de energía se denominan fotótrofos, pudiendo ser a su vez heterótrofos (ciertos tipos de bacterias sulfatorreductoras) ó autótrofos (algas y bacterias fotosintéticas). Los microorganismos que obtienen energía mediante reacciones de oxidación se denominan quimiótrofos, que a su vez pueden ser heterótrofos (protozoos, hongos y la mayoría de las bacterias) ó autótrofos (bacterias nitrificantes). Los microorganismos quimiótrofos se pueden dividir también en quimioheterótrofos, si obtienen energía de la oxidación de compuestos orgánicos, y en quimioautótrofos, si la energía la obtienen de la oxidación de compuestos inorgánicos reducidos ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$ ).

Las reacciones redox de los quimiótrofos implican una transferencia de electrones desde un compuesto donador a uno aceptor. Los donadores y aceptores de electrones pueden ser compuestos orgánicos o inorgánicos, en función del microorganismo implicado en el proceso. El aceptor de electrones puede encontrarse en la propia célula (endógeno), o fuera de ella (exógeno). Los organismos que generan energía mediante el transporte de electrones desde el donador hasta un aceptor final de electrones externo, se dice que tienen un metabolismo respiratorio. Si el organismo utiliza un aceptor final de electrones interno, entonces se habla de metabolismo fermentativo, que siempre tiene rendimientos energéticos inferiores a los del metabolismo respiratorio.

Si el aceptor final de electrones es el  $\text{O}_2$ , entonces se habla de proceso aerobio, mientras que si es el  $\text{NO}_2^-$  o el  $\text{NO}_3^-$ , se habla de proceso anóxico. Si el aceptor final de electrones es distinto a los anteriores, se habla de proceso anaerobio.

Los microorganismos que sólo pueden obtener energía en presencia de  $\text{O}_2$  se denominan aerobios estrictos, mientras que si pueden utilizar como aceptores tanto el  $\text{O}_2$  como  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  se les denomina aerobios facultativos.

Aquellos microorganismos que obtienen energía por fermentación y que sólo pueden existir en ausencia de oxígeno, se denominan anaerobios estrictos. Los que pueden crecer tanto en presencia como en ausencia de oxígeno se denominan anaerobios facultativos.

### 3.1.2.3. Nutrientes y factores de crecimiento

La presencia de nutrientes es imprescindible para el éxito de cualquier proceso biológico. Los principales nutrientes inorgánicos que necesitan los microorganismos son: N, S, P, K, Mg, Ca,



Fe, Na, y Cl. Otros nutrientes de menor importancia son: Zn, Mn, Mo, Se, Co, Cu y Ni (Madigan et al., 1998).

Las aguas residuales domésticas son biodegradables y equilibradas en nutrientes, pero esto no ocurre así en muchos vertidos industriales. La condición adecuada para que un agua residual pueda depurarse, es que la cantidad de nutrientes sea suficiente, necesitándose una relación mínima de  $DBO_5/N/P$  de 100/5/1 en procesos aerobios, y de 100/0,5/0,1 en anaerobios.

Los factores de crecimiento son nutrientes orgánicos que son precursores o constituyentes de material celular, cuya necesidad estriba en el hecho de que no pueden ser sintetizados a partir de otras fuentes de carbono, dividiéndose fundamentalmente en tres clases: aminoácidos, bases nitrogenadas y vitaminas.

### 3.1.3. Cinética de las reacciones biológicas

Como ya se ha comentado en el apartado del metabolismo bacteriano, en los procesos de tratamiento biológico de aguas residuales la biomasa se genera continuamente a la vez que consume los sustratos biodegradables. Las bacterias habitualmente se reproducen por bipartición o fisión binaria, de tal forma que cada célula original da lugar a dos nuevos organismos. El tiempo requerido para cada división, que se denomina tiempo de generación, puede variar desde días hasta menos de 20 minutos. En los procesos de tratamiento biológico las bacterias no pueden crecer de forma indefinida, debido a limitaciones ambientales como la disponibilidad de sustrato o de nutrientes. La relación entre la cantidad de biomasa producida y la cantidad de sustrato consumido se denomina rendimiento en biomasa ( $Y$ ), con unidades habituales (kg biomasa/kg sustrato). En algunas ocasiones el rendimiento se puede expresar en base a un único sustrato, como por ejemplo ocurre en los procesos de nitrificación (kg biomasa/kg  $N-NH_x$  oxidado). Sin embargo en la mayoría de procesos de tratamiento aerobio y anaerobio de aguas residuales domésticas e industriales, la gran variedad de compuestos orgánicos presentes hace que el rendimiento se exprese en base a una medida capaz de englobar el conjunto de sustratos orgánicos, como es el caso de la demanda química de oxígeno (DQO) o la demanda bioquímica de oxígeno (DBO). De esta forma, las unidades más habituales para el rendimiento en biomasa, en los procesos de eliminación de materia orgánica es en kg biomasa/kg DQO ó kg DBO eliminado.

Dado que la mayor parte de la biomasa es materia orgánica, la forma más habitual de medirla es como concentración de sólidos suspendidos volátiles (SSV) o como DQO suspendida. En



investigación a escala laboratorio se pueden utilizar otros parámetros más específicos para seguir el crecimiento de la biomasa como son el contenido en proteína, en ADN o en ATP.

La sencillez del análisis de los SSV, hace que este parámetro de medida del crecimiento de la biomasa sea el más utilizado en todas las plantas depuradoras. Su principal inconveniente es que su medida incluye los SSV no biodegradables o lentamente biodegradables que se acumulan en el reactor, por lo que en muchas ocasiones se habla más de un rendimiento aparente de biomasa, que es en realidad un seguimiento muy útil del contenido de sólidos en el reactor.

### 3.1.3.1. Cinéticas de crecimiento de la biomasa

En condiciones ideales, el crecimiento de las poblaciones bacterianas es una función exponencial en el tiempo. Puesto que el crecimiento de la población bacteriana ocurre por división de las células individuales, la velocidad de crecimiento bacteriano es proporcional al tamaño de la población. Esto lleva a la reacción autocatalítica descrita mediante la cinética de primer orden (Malthus, 1798).

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

donde  $\mu$  es la velocidad de crecimiento específica (kg nueva biomasa/kg biomasa.d) y  $X$  es la concentración de biomasa en el reactor (kg biomasa/m<sup>3</sup>).

Si se tiene en cuenta el proceso de descomposición endógena de la biomasa que se describe mediante una ecuación cinética de primer orden, la velocidad de crecimiento se expresará:

$$r_x = \frac{dX}{dt} = \mu \cdot X - b \cdot X \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

donde  $b$  es el coeficiente de descomposición endógena (kg biomasa descompuesta/kg biomasa.d). Este coeficiente tiene en cuenta la pérdida de material celular debido al catabolismo de productos de reserva almacenados en la célula, con el fin de obtener energía para el mantenimiento celular, así como la muerte o lisis celular, y la predación por organismos superiores de la cadena trófica.

Si se integra la *Ecuación 3.2* considerando  $\mu$  y  $b$  constantes, se obtiene la función de la concentración de la población bacteriana en el tiempo:



$$X = X_{(t=0)} \cdot e^{(\mu-b)t} \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

En la práctica existen limitaciones al crecimiento, dadas por ejemplo, por la limitación del sustrato disponible, por la limitación de nutrientes o por la presencia de tóxicos e inhibidores. La concentración de sustrato disponible limita la velocidad de crecimiento de las poblaciones bacterianas. La forma de simular esta influencia ha sido objeto de controversia, siendo diferente en función de las condiciones y del grupo de microorganismos. En general se acepta que se cumple la cinética de Monod (1950), quién propuso una expresión similar a la ecuación de Michaelis-Menten de velocidad de reacción enzimática:

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

Donde:

$\mu_{m\acute{a}x}$  [=] velocidad de crecimiento bacteriano específica máxima (kg nueva biomasa/kg biomasa.d)

S [=] concentración de sustrato limitante del crecimiento (kg/m<sup>3</sup>)

$K_s$  [=] constante de saturación o constante de velocidad mitad (kg/m<sup>3</sup>)

Si se sustituye  $\mu$  en la *Ecuación 3.2* se obtiene la siguiente expresión para la velocidad de crecimiento de biomasa:

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{m\acute{a}x} \cdot X \cdot \frac{S}{K_s + S} - bX \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

A través del parámetro rendimiento (Y), se relaciona la velocidad de crecimiento de la biomasa (dX/dt) con la velocidad de utilización de sustrato (-dS/dt), por lo que la velocidad de crecimiento específica máxima ( $\mu_{m\acute{a}x}$ ) se relaciona con  $k_{m\acute{a}x}$  a través de la siguiente expresión:

$$\mu_{m\acute{a}x} = k_{m\acute{a}x} \cdot Y \quad (\text{Ecuación 3.6})$$

Donde:

$k_{m\acute{a}x}$  [=] velocidad de utilización de sustrato específica máxima (kg sustrato/kg biomasa.d)

Y [=] rendimiento del sustrato en biomasa (kg biomasa generados/kg sustrato eliminado)

Sustituyendo  $\mu_{m\acute{a}x}$  en la *Ecuación 3.5*, se obtiene otra expresión para la velocidad de crecimiento de la biomasa:



$$\frac{dX}{dt} = k_{m\acute{a}x} \cdot Y \cdot X \cdot \frac{S}{K_s + S} - b \cdot X \quad (\text{Ecuación 3.7})$$

Los valores de los diferentes coeficientes cinéticos ( $k_{m\acute{a}x}$ ,  $K_s$ ,  $Y$  y  $b$ ) serán función del tipo de contaminantes presentes en el agua residual, de las poblaciones microbianas implicadas, de la temperatura, del pH y de la presencia de tóxicos e inhibidores.

### 3.1.3.2. Cinéticas de utilización de sustratos solubles

La velocidad de utilización de sustratos solubles en los sistemas biológicos se puede modelizar a través de la siguiente expresión:

$$-r_s = \frac{-dS}{dt} = k_{m\acute{a}x} \cdot X \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad (\text{Ecuación 3.8})$$

Donde  $-r_s$  es la velocidad de utilización de sustrato (kg sustrato eliminados/m<sup>3</sup>.d).

Conforme a la *Ecuación 3.6*:

$$k_{m\acute{a}x} = \frac{\mu_{m\acute{a}x}}{Y}$$

Sustituyendo en la *Ecuación 3.8*, se tiene la expresión cinética de eliminación de sustrato en función del crecimiento microbiológico:

$$-r_s = \mu_{m\acute{a}x} \cdot \frac{X}{Y} \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad (\text{Ecuación 3.9})$$

El modelo de Monod se plantea como una cinética de saturación en la que la velocidad de eliminación, inicialmente proporcional a la concentración de sustrato, se aproxima gradualmente a un máximo, el cual no puede ser superado por mucho que se aumente la concentración de sustrato. Las cinéticas acordes con la ecuación anterior se describirán como de orden cero, cuando  $S \gg K_s$ , y de orden uno cuando  $S \ll K_s$ .

Todas las expresiones cinéticas utilizadas para modelizar los procesos de depuración biológicos son empíricas, y sólo se basan en los resultados obtenidos de forma experimental. Otros modelos cinéticos que pueden ser utilizados para describir la velocidad de utilización de sustrato se muestran en la Tabla 3-2:



Tabla 3-2. Diferentes cinéticas de utilización de sustrato

Tipo de cinética	$-r_s = -dS/dt$
Orden cero	$K$
Primer orden	$K \cdot S$
Grau et al. (1975)	$k_{m\acute{a}x} \cdot X \cdot \frac{S}{S_0}$
Contois (1959)	$k_{m\acute{a}x} \cdot X \cdot \frac{S}{B \cdot X + S}$

Sobre la base de la cinética de Monod se pueden introducir nuevas modificaciones, por ejemplo para el caso de la existencia de varios sustratos limitantes, mediante términos tipo Monod multiplicativos (Angelidaki et al., 1999). Así, si se consideran dos sustratos limitantes,  $S_1$  y  $S_2$ ,

$$-r_s = \mu_{m\acute{a}x} \cdot \frac{X}{Y} \cdot \frac{S_1}{K_{s1} + S_1} \cdot \frac{S_2}{K_{s2} + S_2} \quad (\text{Ecuación 3.10})$$

### 3.1.3.3. Cinéticas de hidrólisis

En las aguas residuales urbanas es habitual que entre el 40 y el 50% de la materia orgánica biodegradable se encuentre en forma de compuestos solubles, mientras que en muchas aguas residuales industriales los compuestos en forma soluble representan una fracción minoritaria de los sustratos orgánicos biodegradables. Puesto que las bacterias no pueden asimilar directamente la materia orgánica particulada, éstas deben liberar al medio una serie de enzimas hidrolíticas extracelulares, que permitan su conversión en sustratos solubles. Los procesos de hidrólisis suelen ser lentos, por lo que en muchas ocasiones son la etapa limitante de la velocidad global del proceso de depuración (Henze, 1997).

Una expresión de velocidad con forma de cinética de saturación para la etapa de hidrólisis enzimática (Grady et al., 1999) es:

$$-r_h = k_{m\acute{a}xH} \cdot X \cdot \frac{(P/X)}{(K_h + P/X)} \quad (\text{Ecuación 3.11})$$

Donde:



$-r_h$  [=] velocidad de hidrólisis (kg sustrato hidrolizados/m<sup>3</sup>.d)

$k_{máxH}$  [=] velocidad de hidrólisis específica máxima (kg sustrato hidrolizados/kg biomasa.d)

$X$  [=] concentración de biomasa (kg biomasa/m<sup>3</sup>)

$P$  [=] concentración de sustrato particulado (kg sustrato/m<sup>3</sup>)

$K_h$  [=] constante de saturación de hidrólisis (kg sustrato/kg biomasa)

En la *Ecuación 3.11* la concentración de materia particulada se expresa en relación a la concentración de biomasa, debido a que la hidrólisis se relaciona en algunos casos con la superficie de contacto entre la materia particulada y la biomasa.

También se utilizan frecuentemente modelos cinéticos para la hidrólisis enzimática que se ajustan a cinéticas de primer orden:

$$-r_h = K_h \cdot P \quad (\text{Ecuación 3.12})$$

donde  $K_h$  es la constante de velocidad de hidrólisis de orden uno (T<sup>-1</sup>).

#### 3.1.3.4. Cinéticas de inhibición

La presencia de un compuesto tóxico para los microorganismos se refleja en una menor velocidad de crecimiento de los mismos. No todos los microorganismos se ven afectados de la misma forma por los mismos compuestos. A través de las constantes biocinéticas de la ecuación de Monod para la velocidad de crecimiento específico y de utilización de sustrato, se puede ajustar el modelo para tener en cuenta los factores inhibidores. En los modelos consultados en la bibliografía lo más habitual es que sea la velocidad de crecimiento específica  $\mu$  la variable afectada, aunque algunas sustancias pueden afectar al coeficiente de producción o al de descomposición endógena (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991).

Hay tres tipos básicos de inhibición, en función de la reversibilidad y del parámetro cinético al que afecta. En la Tabla 3-3 se muestran las expresiones matemáticas de los diferentes tipos de inhibición que afectan a la velocidad de crecimiento específica. En todos los casos  $K_I$  es la constante de inhibición e  $I$  la concentración del inhibidor.



Tabla 3-3. Tipos de inhibición y expresión de la cinética

Inhibición	Parámetro afectado	Expresión de la cinética
No competitiva	$\mu_{m\acute{a}x}$	$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot \frac{K_I}{K_I + I}$ (Ecuación 3.13)
Competitiva	$K_S$	$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \cdot \frac{S}{K_S \cdot \left(1 + \frac{I}{K_I}\right) + S}$ (Ecuación 3.14)
Acompetitiva	$\mu_{m\acute{a}x}$ y $K_S$	$\mu = \frac{\mu_{m\acute{a}x}}{1 + \frac{K_S}{S} + \frac{I}{K_I}}$ (Ecuación 3.15)

La expresión de la inhibición incompetiva se denomina también cinética de Haldane, y ha sido utilizada para expresar la inhibición por el propio sustrato (S) o por el producto (P) (Andrews y Graef, 1971):

$$\mu = \frac{\mu_{m\acute{a}x}}{1 + \frac{K_S}{S} + \frac{S}{K_I}} \quad (\text{Ecuación 3.16}) \quad \mu = \frac{\mu_{m\acute{a}x}}{1 + \frac{K_S}{S} + \frac{P}{K_I}} \quad (\text{Ecuación 3.17})$$

También se utiliza la llamada “ecuación de Haldane generalizada”,

$$\mu = \frac{\mu_{m\acute{a}x}}{1 + \frac{K_S}{S} + \left(\frac{S}{K_I}\right)^n} \quad (\text{Ecuación 3.18})$$

donde n es el orden de inhibición.

### 3.2. Tratamiento biológico anaerobio

En los procesos anaerobios se produce la descomposición biológica de la materia orgánica en ausencia de oxígeno. Su aplicación principal ha sido, tradicionalmente, la estabilización de fangos concentrados producidos en las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas. Sin embargo, también se ha demostrado que la biotecnología anaerobia se puede aplicar de forma eficaz al tratamiento de aguas residuales industriales.

Como producto de la degradación anaerobia se obtiene biogás, mezcla gaseosa compuesta principalmente por metano y dióxido de carbono, y en menores cantidades se generan ácido





sulfhídrico, mercaptanos e hidrógeno. Por su elevado poder calorífico, el biogás puede ser empleado como combustible para la producción de calor y energía eléctrica. La conversión de residuos orgánicos en energía es una de las mayores ventajas de los procesos anaerobios.

La velocidad de crecimiento de las bacterias anaerobias es aproximadamente la décima parte que la de las aerobias. Esto es debido a que la energía obtenida en los procesos catabólicos anaerobios es considerablemente menor que la de los procesos aerobios, lo que ocasiona que la biomasa anaerobia apenas pueda destinar energía a la síntesis celular.

La baja velocidad de crecimiento de la biomasa anaerobia supone una gran ventaja desde el punto de vista operacional, puesto que la producción de fangos en exceso será entre el 5-20% de la generada en los procesos aerobios, lo que supone un considerable ahorro en su posterior gestión. Otra ventaja asociada al lento crecimiento, es que la necesidad de nutrientes también se ve reducida al 5-20% de los requeridos en el proceso aerobio.

Las principales desventajas del lento crecimiento de la biomasa anaerobia son que el tiempo necesario para el arranque de un reactor anaerobio, es mucho mayor que el de un aerobio, y que el éxito de un proceso anaerobio es fuertemente dependiente de una adecuada retención de biomasa en el reactor. En este sentido, la pérdida total o parcial de la biomasa del reactor anaerobio tiene consecuencias temporales graves, debido a que se requieren largos periodos de tiempo para su regeneración.

Las principales ventajas del tratamiento anaerobio sobre el aerobio son:

- Se puede obtener energía a partir del metano generado en el proceso: unas 3.000 kcal/kg DQOelim, de la que se suele obtener un rendimiento en energía eléctrica del 33% ó 1,2 kWh/kg DQOelim (Lema y Omil, 2001). En plantas anaerobias a pequeña escala, el aprovechamiento energético del metano no suele ser económicamente viable.
- Ahorro en el consumo energético por no requerir aireación: los procesos aerobios consumen de 0,5-2 kWh/kg DQO eliminado.
- Los reactores anaerobios pueden tratar cargas orgánicas mucho mayores que los aerobios (del orden de 10 veces o incluso más), debido a que el proceso anaerobio sólo está limitado por la capacidad de retención de biomasa, mientras que la capacidad máxima de tratamiento de los procesos aerobios está limitada por la solubilidad y transferencia del oxígeno, que es el reactivo limitante. Esto se traduce en que para



tratar la misma cantidad de materia orgánica, los reactores anaerobios tienen menores requerimientos de espacio que los aerobios.

- El coeficiente de producción de biomasa es menor que en los procesos aerobios, con lo que se producen menos fangos en exceso, con el consiguiente ahorro en su gestión. La baja producción de biomasa también se traduce en un menor requerimiento de nutrientes.
- La biomasa anaerobia se puede mantener activa durante meses o incluso años sin alimentación, debido a que se produce una reducción en la velocidad de descomposición endógena próxima al 95% (Wu et al., 1995). Esta característica permite tratar efluentes generados de forma temporal, como los de la industria vitivinícola o la del azúcar.
- Los procesos anaerobios pueden aclimatarse a la presencia de tóxicos e incluso biodegradarles: tetracloruro de carbono, tetracloroetileno, formol, cloroformo, cianuros, etc.

Las desventajas de los procesos anaerobios son:

- Lento crecimiento de las bacterias, lo que obliga a que los tiempos de retención celular sean mayores. Esto se traduce en un mayor tiempo de arranque para los reactores anaerobios sobre los aerobios, siendo además necesario un mayor volumen de inóculo inicial.
- La cinética de los procesos anaerobios es más fuertemente dependiente de la temperatura que la de los procesos aerobios. Esto hace necesario operar a temperaturas altas (en torno a 35°C habitualmente) para aumentar la velocidad del proceso, y si el agua residual está fría, requerirá de calefacción, con el consiguiente gasto energético que ello supone. La alimentación se puede calentar con el metano generado, del orden de 3°C por cada litro al que se le metaniza 1 g de DQO. La calefacción de la alimentación sólo es viable para aguas residuales cargadas, las frías y diluidas no son adecuadas para el tratamiento anaerobio.
- Se pueden producir malos olores asociados a la producción de mercaptanos y sulfhídrico, especialmente si hay sulfatos u otros compuestos azufrados en la alimentación. La eliminación del sulfhídrico es imprescindible para el aprovechamiento energético del biogás.



- Se obtienen efluentes de menor calidad que en los procesos aerobios, por lo que la mayoría de las ocasiones no permiten un vertido directo a cauce público.
- Las aguas residuales con baja alcalinidad requieren de una adición externa, lo que puede suponer un elevado coste operacional (Hickey et al., 1991).
- No permite la eliminación de nitrógeno amoniacal.

Del conjunto de ventajas y desventajas del tratamiento anaerobio sobre el aerobio, se debe extraer que el proceso de tratamiento más adecuado dependerá fundamentalmente de las características del agua residual a tratar y de la calidad de efluente requerida para vertido. En muchas ocasiones, la combinación de ambos procesos es la que permite obtener un tratamiento global óptimo en resultados y costes.

Tradicionalmente han existido reticencias a emplear procesos anaerobios en la depuración de aguas residuales, debido a la complejidad del proceso biológico asociado a ellos. Sin embargo, un adecuado conocimiento de los procesos y organismos implicados, de la cinética y de las limitaciones propias del metabolismo anaerobio, permiten un perfecto control y optimización de los sistemas anaerobios, y su empleo para depuración.

### 3.2.1. Microbiología y bioquímica del proceso anaerobio

La microbiología y bioquímica de los procesos anaerobios es mucho más compleja que la asociada a los procesos aerobios. Esto se debe a la multitud de rutas metabólicas y a las interacciones entre las comunidades biológicas anaerobias. Los modelos tradicionales de digestión anaerobia dividen las reacciones que ocurren en el proceso de mineralización de la materia orgánica en varias etapas, llevadas a cabo por diferentes grupos de bacterias.

En la Figura 3-1 se muestra el esquema de las diferentes etapas de la digestión anaerobia. La primera etapa es la hidrólisis de partículas y moléculas complejas que son hidrolizadas por enzimas extracelulares producidas por los microorganismos fermentativos. Como resultado se producen compuestos solubles, que serán metabolizados por las bacterias anaerobias en el interior de las células. Los compuestos solubles, básicamente diferentes tipos de azúcares, aminoácidos, ácidos grasos y alcoholes, son fermentados por los microorganismos acidogénicos que producen, principalmente, ácidos grasos de cadena corta, alcoholes, dióxido de carbono e hidrógeno. Los ácidos grasos de cadena corta son transformados en acético, hidrógeno y CO<sub>2</sub>, mediante la acción de los microorganismos acetogénicos. Como última

etapa tiene lugar la metanogénesis, en la que se obtiene metano a partir de acético y de la mezcla  $H_2/CO_2$ .

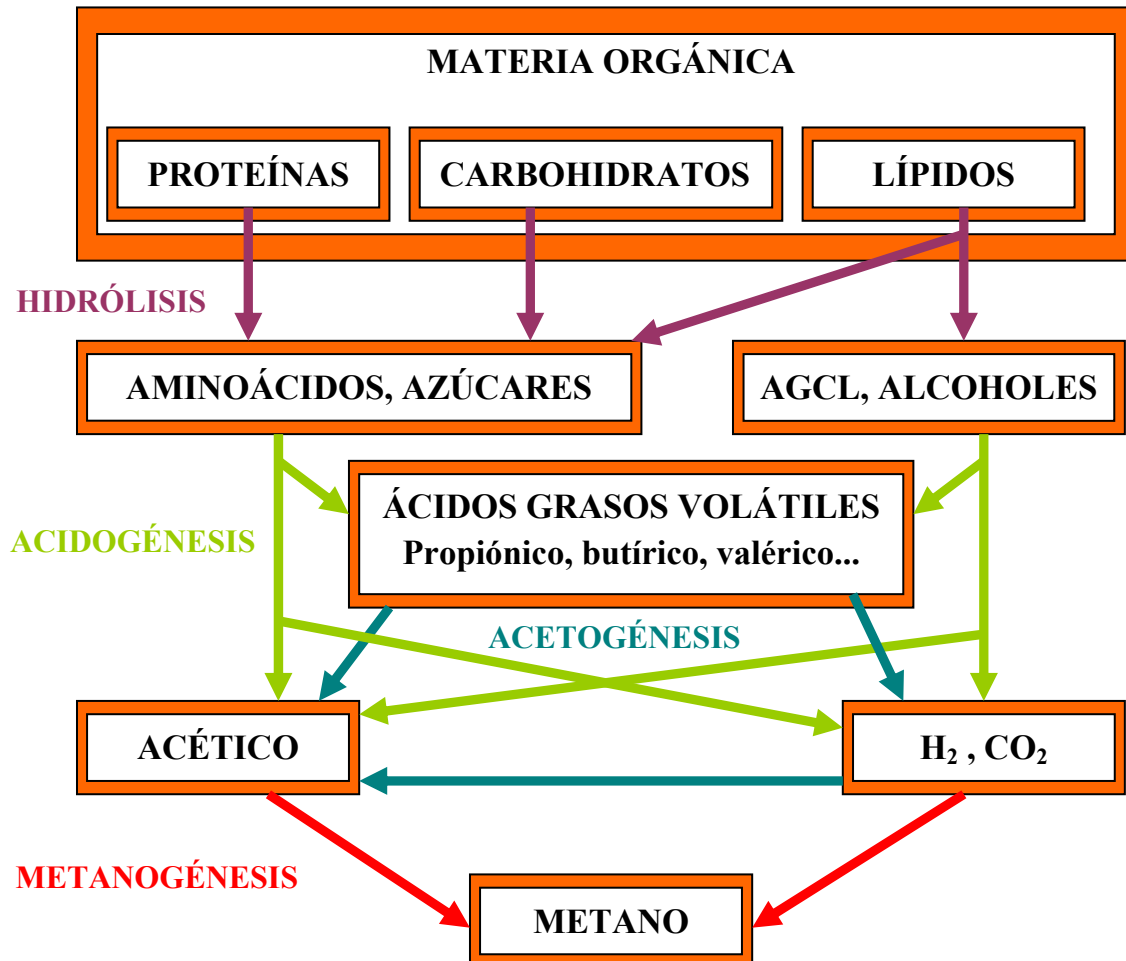


Figura 3-1. Diagrama del proceso anaerobio

### 3.2.1.1. Etapa de hidrólisis

La materia orgánica polimérica no puede ser utilizada directamente por los microorganismos, a menos que la hidrolicen hasta compuestos solubles que puedan atravesar la membrana celular. En esta primera etapa los tres tipos básicos de moléculas orgánicas complejas (carbohidratos, proteínas, lípidos) son hidrolizados hasta compuestos disueltos de bajo peso molecular (monosacáridos, disacáridos, aminoácidos, ácidos grasos de cadena larga, glicerol), mediante la acción de diferentes enzimas hidrolíticas extracelulares (celulasas, hemicelulasas, amilasas, lipasas, proteasas, etc), liberados por las bacterias acidogénicas.



El grado de hidrólisis y la velocidad del proceso depende de muchos factores, entre otros del pH, de la temperatura, de la concentración de biomasa hidrolítica, del tipo de materia orgánica particulada (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991), y del tamaño de partícula (Hills y Nakano, 1984).

La etapa hidrolítica puede ser la etapa limitante de la velocidad global del proceso, sobre todo en aguas residuales con elevado contenido en materia coloidal y suspendida.

Las proteínas son hidrolizadas por proteasas hasta peptonas, péptidos y aminoácidos. Hay proteasas extracelulares, conocidas como proteinasas que atacan la proteína entera, y las peptidasas, intracelulares, que cortan aminoácidos del extremo de proteínas y péptidos. Los aminoácidos producidos son degradados a ácidos grasos volátiles, dióxido de carbono, hidrógeno, amonio y sulfuro reducido. Generalmente la velocidad de hidrólisis de proteínas es menor que la de los carbohidratos (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991).

La degradación de lípidos en ambientes anaerobios consiste en una ruptura inicial de las grasas por un grupo de enzimas hidrolíticas (lipasas) en los correspondientes ácidos grasos de cadena larga y glicerol. Los lípidos se hidrolizan lentamente, por lo que para aguas con elevados contenidos en grasas, como son las de matadero, la etapa hidrolítica puede resultar limitante en el proceso global (Massé et al., 2002 y Cammarota y Freire, 2006).

La velocidad de hidrólisis, en general, aumenta con la temperatura (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991; Siegrist et al., 1993; Veeken y Hamelers, 1999), independientemente del compuesto del que se trate. Este hecho justifica los mayores rendimientos hidrolíticos de los procesos anaerobios termófilos (Liu y Sung, 2002).

Hills y Nakano (1984) demostraron que la tasa de hidrólisis depende, también, del tamaño de las partículas, debido fundamentalmente a la disponibilidad de superficie para la adsorción de las enzimas hidrolíticas.

#### *Inhibición de la hidrólisis de macromoléculas:*

La etapa de hidrólisis puede verse afectada por la presencia de algún compuesto que sea tóxico o inhibidor de la población bacteriana responsable de la producción de enzimas extracelulares. Gallert et al. (1998) encontraron que la concentración de amonio influye negativamente en la desaminación de peptonas. Angelidaki et al. (1999) consideran que la tasa de hidrólisis de carbohidratos y proteínas está limitada por la concentración total de ácidos grasos volátiles (AGV).



### 3.2.1.2. Etapa de acidogénesis

Los compuestos resultantes de la hidrólisis son fermentados hasta compuestos orgánicos simples como ácidos orgánicos de cadena corta (acético, propiónico, fórmico, butírico, láctico, succínico), alcoholes y cetonas (metanol, etanol, glicerol, acetona), y compuestos minerales como dióxido de carbono, hidrógeno, amoníaco y sulfuro de hidrógeno. Algunos de los compuestos generados ya pueden ser utilizados directamente por las bacterias metanogénicas, como acético, fórmico, metanol, dióxido de carbono e hidrógeno. El resto de compuestos deben ser transformados por las bacterias acetogénicas hasta sustratos asimilables por los metanógenos (acético, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>). Los productos formados varían con la especie bacteriana y las condiciones de cultivo (temperatura, pH, potencial redox).

La actividad de algunas bacterias fermentativas y acetogénicas depende de la concentración de H<sub>2</sub>, siendo sólo posible su actuación con valores muy bajos de la presión parcial de H<sub>2</sub>. El consumo de H<sub>2</sub> mediante oxidación por CO<sub>2</sub> (bacterias metanogénicas hidrogenotróficas) estimula la acción de las bacterias fermentativas.

Las bacterias acidogénicas pueden ser anaerobias estrictas o facultativas. Entre las bacterias acidogénicas aisladas se encuentran: *Clostridium spp*, *Peptococcus anaerobus*, *Bifidobacterium spp*, *Desulphovibrio spp*, *Lactobacillus*, *Actinomyces*, *Staphilococcus*, y *Escherichia coli*.

#### *Fermentación de carbohidratos solubles:*

La ruta de degradación de la glucosa en los sistemas anaerobios proporciona como principales productos ácidos grasos volátiles, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. La fermentación de azúcares se realiza por diversos tipos de microorganismos, siguiendo diferentes rutas metabólicas, en función del organismo responsable, y obteniendo productos finales diferentes. Los principales microorganismos son los que producen butírico o butanol, básicamente del género *Clostridium*, que convierten la glucosa y algunos aminoácidos en ácido butírico, acético, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.

#### *Fermentación de aminoácidos:*

Los principales productos de la fermentación de aminoácidos y de otras moléculas nitrogenadas son ácidos grasos de cadena corta, ácido succínico, ácido aminovalérico, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>. La fermentación de aminoácidos se considera un proceso rápido y que en general, no



limita la velocidad de la degradación de compuestos proteicos (Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991).

Algunos organismos del género *Clostridium* pueden fermentar aminoácidos. Los productos finales de la oxidación son  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  y un ácido carboxílico con un átomo de carbono menos que el aminoácido oxidado (Madigan et al., 1998). En función del aminoácido degradado se generan n-butírico y ácido isobutírico, isovalérico, caproico, sulfuro de hidrógeno, metilmercaptano, cadaverina, putrescina, etc.

#### *$\beta$ -oxidación de ácidos grasos de cadena larga (AGCL):*

La ruta principal de degradación de AGCL es la  $\beta$ -oxidación. Los ácidos grasos libres son introducidos en la célula a través de la pared celular. La  $\beta$ -oxidación es un ciclo en espiral que va liberando un acetyl-CoA en cada bucle, produciendo, principalmente, ácido acético. Si se trata de un ácido con un número, n, impar de átomos de carbono, al final se obtendrían n-1 acetyl-CoA y un propionil-CoA (Ratledge, 1992). Durante el proceso se produce la deshidrogenación del ácido graso, liberándose hidrógeno molecular.

La  $\beta$ -oxidación de AGCL es una reacción endotérmica, por lo que el proceso es muy dependiente de la acción simbiótica de los microorganismos consumidores de hidrógeno para que se pueda producir.

#### *Inhibición de la acidogénesis:*

Tan sólo se han señalado como inhibidores de la fermentación de carbohidratos y aminoácidos los AGCL (Angelidaki et al., 1999), mientras que el  $\text{H}_2$  juega un papel regulador importante.

Como inhibidores de la  $\beta$ -oxidación de AGCL, se ha señalado a la propia concentración de AGCL (Angelidaki et al., 1999), la concentración de  $\text{H}_2$  (Stam, 1994) y la concentración de ácido acético (Siegrist et al., 1993).

#### 3.2.1.3. Etapa de acetogénesis

En esta etapa, las bacterias acetogénicas transforman los productos intermedios de la acidogénesis (propiónico, butírico, valérico, láctico, etc) en los precursores principales de la metanogénesis: acético,  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ .



Representantes de los microorganismos acetogénicos son *Syntrophomonas wolfei* y *Syntrophobacter wolini* (Boone y Bryant, 1980). Los procesos acetogénicos son energéticamente desfavorables, por lo que sólo son termodinámicamente posibles con presiones parciales de H<sub>2</sub> muy bajas. Como ejemplo, la conversión acetogénica del propiónico sólo es posible con concentraciones de H<sub>2</sub> inferiores a 10<sup>-4</sup> atm (100 ppm) (McCarty, 1971). La etapa de acetogénesis no sería posible sin la colaboración de los metanógenos hidrogenotróficos u otros organismos consumidores de hidrógeno (Stams, 1994).

Un tipo especial de microorganismos acetogénicos, son los llamados homoacetogénicos, que consumen H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, y producen acetato. Los principales exponentes son *Acetobacterium woodii* o *Clostridium aceticum*. Algunos autores han considerado este proceso en sus modelos, como Hill (1982) que considera un 10% del acetato formado por esta vía.

#### *Inhibición de la acetogénesis:*

El principal inhibidor de la acetogénesis, cuya acumulación provoca el colapso del proceso, es el hidrógeno molecular (Fukuzaki et al., 1990)

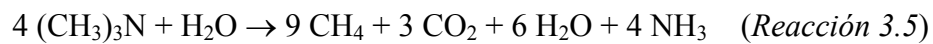
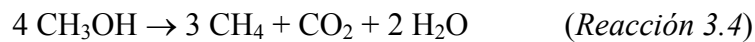
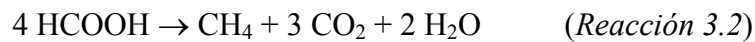
Otros compuestos pueden inhibir también el correcto desarrollo de las poblaciones acetogénicas, como el propio ácido acético (producto de la acetogénesis) (Ahring y Westermann, 1988; Angelidaki et al., 1993; Siegrist et al., 1993; Hyung et al., 1998), o los ácidos grasos de cadena larga (Galbraith et al., 1971; Hanaki et al., 1981; Angelidaki et al., 1999), además de estar muy afectado por el valor de pH (Siegrist et al., 1993; Angelidaki et al., 1993).

#### 3.2.1.4. Etapa de metanogénesis

Esta etapa es la más importante del proceso anaerobio, puesto que es la que realmente permite la eliminación de materia orgánica del agua residual, mediante la acción de las bacterias metanogénicas, que transforman los compuestos generados en las anteriores etapas, en metano y dióxido de carbono. Estos compuestos gaseosos se liberan del agua, conformando el denominado biogás.

Es importante tener en cuenta que las bacterias metanogénicas sólo pueden emplear determinados sustratos para llevar a cabo su función, siendo éstos: CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, fórmico, acético, metanol y metilaminas. Las reacciones típicas de producción de energía ligadas a estos compuestos son las siguientes:



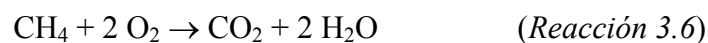


En un digestor anaerobio, las dos vías principales de producción de metano son:

- la conversión de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  en metano y agua (*Reacción 3.1*), que es efectuada por las bacterias metanogénicas hidrogenotróficas
- la conversión de acético en metano y dióxido de carbono (*Reacción 3.3*), que es efectuada por las bacterias metanogénicas acetotróficas (o acetoclásticas).

Cerca de dos tercios del metano total generado se obtiene a partir del acético, y el resto se obtiene fundamentalmente a partir del  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  (Jeris y McCarty, 1965).

La equivalencia en demanda química de oxígeno (DQO) del metano generado, se calcula a partir de la reacción de combustión del metano:



A partir de la *Reacción 3.6* se determina que por cada mol de metano (22,4 l a 0°C y 760 mm Hg), se destruyen dos moles de oxígeno (64 g). En las condiciones de presión y temperatura expuestas, 0,35 l de  $\text{CH}_4$  equivalen a 1 g de DQO destruido, es decir, 350 l de  $\text{CH}_4$  por cada kg de DQO eliminado. En las condiciones de temperatura habituales en los reactores anaerobios (35°C), la equivalencia en  $\text{CH}_4$  de cada kg de DQO será de 395 l.

Las bacterias metanogénicas son anaerobias estrictas, encontrándose en gran número en aquellos lugares donde el potencial redox presenta valores inferiores a -300 mV (Cairó y París, 1988). Los organismos metanogénicos se clasifican dentro del dominio *Archaea*, y, morfológicamente, pueden ser bacilos cortos y largos, cocos de varias ordenaciones celulares, células en forma de placas y metanógenos filamentosos, existiendo tanto Gram-positivos como Gram-negativos (Madigan et al., 1998). Todas las bacterias metanogénicas poseen varias coenzimas especiales, siendo la coenzima M, la que participa en el paso final de la formación de metano (Madigan et al., 1998).



La mayoría de los organismos metanogénicos son capaces de utilizar el  $H_2$ , mientras que sólo dos géneros son capaces de utilizar el acetato: *Methanosaeta* (o *Methanothrix*) y *Methanosarcina* (Ferguson y Mah, 1987). La *Methanosaeta* tiene una gran afinidad por el acetato ( $K_s = 20$  mg/l), pero una velocidad de utilización de sustrato relativamente baja ( $K_{m\acute{a}x} = 2-4$  kg DQO/kg SSV.d), mientras que la *Methanosarcina* tiene una afinidad mucho más baja por el acetato ( $K_s = 400$  mg/l), pero una velocidad máxima de utilización de sustrato mayor ( $K_{m\acute{a}x} = 6-10$  kg DQO/kg SSV.d). Esto indica que la *Methanosaeta* será el género predominante con concentraciones bajas de acetato, mientras que con altas predominará la *Methanosarcina* (Speece, 1996).

#### *Inhibición de la metanogénesis:*

Los microorganismos metanogénicos son los más sensibles del consorcio anaerobio a la presencia de tóxicos e inhibidores, así como a los cambios ambientales, debido a su baja velocidad de crecimiento. Los principales inhibidores del crecimiento de los microorganismos metanogénicos son el nitrógeno amoniacal, los ácidos grasos de cadena larga, los ácidos grasos volátiles, el ácido sulfhídrico y algunos cationes. No todos los grupos metanogénicos resultan igualmente inhibidos por los mismos compuestos. La inhibición por amoníaco libre es más fuerte para los metanogénicos acetoclásticos que para los hidrogenotróficos (Hansen et al., 1998).

La inhibición por nitrógeno amoniacal tiene una especial repercusión en el tratamiento anaerobio de residuos de naturaleza proteica y de purines.

La inhibición por AGV es especialmente relevante en el control de procesos anaerobios, debido a que se generan y se consumen en el propio proceso. Dado que la velocidad de acidogénesis es considerablemente mayor que la de metanogénesis, un aumento repentino de la carga orgánica del reactor puede producir una acumulación de AGV, que podrían llegar a inhibir la actividad de las bacterias metanogénicas.

### 3.2.2. Cinética anaerobia

Dada la diferente naturaleza de los microorganismos y de las conversiones implicadas en las distintas etapas, cabe esperar que sus comportamientos sean diferentes, por lo que el proceso podrá transcurrir de forma óptima, cuando cada etapa y las conexiones entre ellas funcionen correctamente.



Se han establecido numerosos modelos cinéticos, que se corresponden a diversas estructuraciones del proceso anaerobio, aunque básicamente todos se adaptan a modelos de crecimiento de microorganismos de tipo Monod. Dadas las características de estos sistemas se ha considerado útil una clasificación de los modelos cinéticos en dos categorías, según se estudie la cinética de cada una de las etapas por separado (modelos secuenciales) o la cinética del conjunto de las etapas (modelos integrales).

Al existir una clara etapa limitante en el proceso anaerobio, los modelos secuenciales resultan bastante apropiados para el estudio cinético. Fundamentalmente se emplean dos modelos cinéticos, el de Monod, y una transformación de éste propuesta por Contois.

El modelo de Monod es el que se aplica habitualmente a procesos de degradación biológica en general. Este modelo supone que existe una etapa limitante en el proceso anaerobio y que los sustratos y los nutrientes del resto de las etapas están en exceso. Por otro lado, asume que los productos de las reacciones biológicas no se acumulan en cantidad suficiente para inhibir alguna de las etapas.

El modelo de Contois tiene en cuenta la concentración de microorganismos en un doble aspecto; como catalizador del proceso y como posible medida del efecto inhibitorio provocado por la presencia de metabolitos secundarios asociados al crecimiento.

#### *Cinética del proceso de hidrólisis:*

La mayoría de modelos utilizan la cinética de primer orden para simular la fase de hidrólisis (Angelidaki et al., (1993, 1996, 1999), Bagley et al., 1999).

Algunos modelos consideran la tasa de hidrólisis dependiente, no sólo de la concentración de sustrato a hidrolizar, sino también de la concentración de biomasa responsable de la producción de las enzimas hidrolíticas. Los modelos ASM nº 2 y nº 3 y aquellos que se basan en estos (Henze et al., 1995; Henze et al., 1999; Bagley et al., 1999), simulan la fase hidrolítica del proceso anaerobio mediante la cinética de Contois, modificación de la de Monod, en la que la constante de saturación es proporcional a la concentración de dicha población bacteriana. De hecho la cinética de primer orden se puede considerar como un caso límite de la cinética de Contois, ya que si la población bacteriana es mucho mayor que la concentración de sustrato a degradar, la degradación de éste es sólo dependiente de su concentración.

*Cinética del proceso de acidogénesis:*

La mayoría de los modelos cinéticos para la fermentación de carbohidratos, aminoácidos y AGCL se basan en la cinética de Monod modificada por parámetros de inhibición, aunque muchos autores no consideran la inhibición, debido a la versatilidad metabólica de las bacterias fermentativas.

*Cinética de la acetogénesis:*

La mayoría de los modelos que consideran esta fase aplican la cinética de Monod para su simulación matemática, aunque modificada por coeficientes de inhibición (Hill, 1982; Mosey, 1983; Costello et al., 1991; Siegrist et al., 1993; Angelidaki et al., 1999). La mayoría de las funciones de inhibición utilizadas son del tipo de inhibición no competitiva reversible.

*Cinética de la metanogénesis:*

La mayoría de los modelos utilizan la cinética de Monod para simular el crecimiento de los microorganismos metanogénicos, considerando como sustrato principal el acetato.

Algunos autores consideran por separado la simulación de los organismos hidrogenotróficos, aunque muchos otros lo consideran inseparable de la fase acetogénica (Angelidaki et al., 1993; 1999).

Se puede considerar que la cinética de las diferentes etapas anaerobias se ajusta suficientemente bien a la de Monod, con la única excepción de la etapa de hidrólisis, que habitualmente se ajusta mejor a una cinética de orden uno. Un resumen de los parámetros cinéticos para los diferentes sustratos utilizados en un proceso anaerobio mesófilo, adaptado de Pavlosthatis et al. (1991), se muestra en la Tabla 3-4.



Tabla 3-4. Constantes cinéticas propuestas para procesos anaerobios mesófilos

Sustrato	Proceso	k(gDQO/ gSSV.d)	Ks(mg DQO/l)	$\mu_{\text{máx}}(\text{d}^{-1})$	Y(gSSV/ gDQO)	b (d <sup>-1</sup> )
Carbohidratos	Acidogénesis	1,33-70,6	22,5-630	7,2-30	0,14-0,17	6,1
AGCL	Oxidación anaerobia	0,77-6,67	105-3180	0,085-0,55	0,04-0,11	0,01-0,015
AGV	Acetogénesis	6,2-17,1	12-500	0,13-1,20	0,025-0,047	0,01-0,027
Acetato	Metanogénesis acetoclástica	2,6-11,6	11-421	0,08-0,70	0,01-0,054	0,004-0,037
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	Metanogénesis hidrogenotrófica	1,92-90	0,6	0,05-4,07	0,017-0,045	0,088

De los valores indicados en la Tabla 3-4 se comprueba que la etapa metanogénica es considerablemente más lenta que la acidogénica, por lo que habitualmente constituye la etapa limitante del proceso, siempre que la naturaleza lipídica del agua residual o una elevada fracción de materia particulada no convierta al proceso enzimático de hidrólisis en la etapa controlante del proceso (Henze y Harremoës, 1983).

### 3.2.3. Parámetros ambientales y de control

A continuación se presentan los principales parámetros que afectan al rendimiento de los procesos biológicos anaerobios, como son la temperatura, el pH, los nutrientes necesarios y la posible inhibición o toxicidad. Además de estos factores también influyen otros parámetros de operación en el proceso, como la velocidad de carga orgánica (OLR), el tiempo de residencia hidráulico (HRT), el tiempo de retención celular (SRT) y la agitación en el sistema.

#### 3.2.3.1. Influencia de la temperatura

En general, la velocidad de reacción de los procesos químicos y biológicos aumenta con la temperatura. La velocidad de reacción de los procesos biológicos depende de la velocidad de crecimiento de los microorganismos responsables, que a su vez es dependiente de la temperatura. La temperatura afecta a los procesos biológicos en diferentes aspectos, como la cinética, los equilibrios de ionización de diferentes especies químicas, la solubilidad de los sustratos, o incluso la biodisponibilidad de algunos nutrientes.



Los procesos anaerobios son considerablemente más sensibles a los descensos de temperatura que los procesos aerobios (Speece, 1996). En la Tabla 3-5 se muestra una comparación de la influencia de la temperatura sobre los parámetros cinéticos  $k_{\max}$  y  $K_S$  para los procesos aerobios y anaerobios degradando compuestos complejos (Lawrence y Mc Carty, 1969).

Tabla 3-5. Influencia de la temperatura sobre los parámetros cinéticos

Proceso	Temperatura (°C)	$k_{\max}$ (kg DQO/kg SSV.d)	$K_S$ (mg/l)
Anaerobio	35	6,67	164
	25	4,65	930
	20	3,85	2130
Aerobio	20	8,00	22
	10	6,60	45

Conforme a los valores expuestos en la Tabla 3-5, un descenso de temperatura de 10°C en un proceso anaerobio disminuirá en un 30% el valor de  $k_{\max}$ , mientras que en un proceso aerobio el descenso será de sólo un 17%. La influencia de la temperatura es aún mayor para la  $K_S$ , puesto que los descensos de temperatura en un proceso anaerobio aumentarán considerablemente su valor, mientras que en los procesos aerobios apenas se modifica.

Las bacterias metanogénicas son más sensibles a los cambios de temperatura que las acidogénicas, por lo que un descenso brusco de temperatura puede romper el equilibrio de generación y consumo de AGV, con la consiguiente desestabilización del proceso.

La metanogénesis tiene lugar en un rango amplio de temperaturas, comprendido entre 4 y 95°C. La velocidad del proceso, no obstante, es muy diferente en función de la temperatura del medio. Se habla de tres rangos principales de temperatura, psicrófilo (entre 5 y 25°C), mesófilo (entre 25 y 45°C) y termófilo (entre 45°C y 65°C), siendo la tasa máxima específica de crecimiento ( $\mu_{\max}$ ) mayor conforme aumenta la temperatura (Pfeffer, 1974). Dentro de cada rango de temperatura, existe un intervalo óptimo en que dicho parámetro se hace máximo, por lo que será interesante trabajar dentro de ese intervalo. La temperatura óptima de un determinado proceso de digestión anaerobia no estará determinada sólo por su velocidad, sino que será preciso desarrollar un completo balance energético para establecer el interés de mantener una determinada temperatura.

En la Figura 3-2 se muestra la influencia de la temperatura sobre la velocidad de la digestión anaerobia en los rangos psicrófilo y mesófilo (van Haandel y Lettinga, 1994).

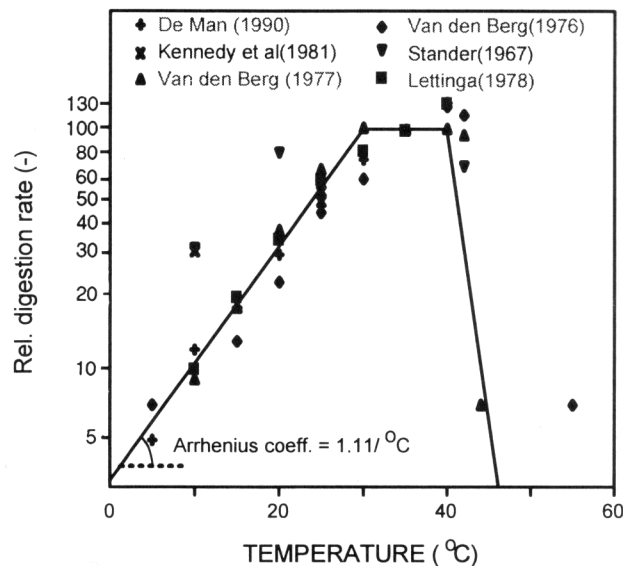


Figura 3-2. Influencia de la temperatura en la digestión anaerobia psicrófila y mesófila

En la Figura 3-2 se puede observar como el rango óptimo de temperaturas se sitúa en el intervalo comprendido entre 30-40°C, ajustándose los valores de velocidad comprendidos entre 0 y 30°C a la expresión de Arrhenius:

$$r_t = r_{30} \cdot (1.11)^{(t-30)} \quad (\text{Ecuación 3.19})$$

donde  $t$  es la temperatura en °C, y  $r_t$  y  $r_{30}$  las velocidades de digestión a una temperatura  $t$  y a 30°C, respectivamente.

Los reactores anaerobios operan habitualmente en el rango mesófilo de temperaturas, entre 35 y 37°C, aunque factores económicos pueden hacer más conveniente operar a temperaturas más bajas. El rango psicrófilo despierta interés en el tratamiento de aguas residuales frías y diluidas, como pueden ser las aguas residuales urbanas (Vartak, 1997). Sin embargo hay que tener en cuenta que temperaturas más bajas implican tiempos de retención más largos, y por lo tanto, mayores volúmenes de reactor.

La producción de biogás, en ausencia de inhibidores, aumenta con la temperatura, puesto que aumenta la velocidad de crecimiento de los microorganismos. La velocidad de hidrólisis también aumenta con la temperatura (Veeken y Hamelers, 1999), por lo que el régimen termófilo puede tener gran interés en el tratamiento de residuos en los que la hidrólisis sea la



etapa limitante, como los residuos con alto contenido en componentes lignocelulósicos. Otra ventaja importante del tratamiento termófilo es que permite eliminar mayor cantidad de microorganismos patógenos que el régimen mesófilo. Sus principales desventajas son su baja viabilidad energética, que hace que sólo sea aplicable a aguas residuales calientes, y sus mayores problemas de estabilidad (Hobson, 1990). En el rango termófilo se distinguen diferentes tipos de bacterias: unas son termotolerantes ya que crecen a 50°C pero también a 35°C, y otras son termofilicas estrictas ya que no pueden desarrollarse por debajo de 40°C (Lema y Méndez, 1988).

Los cambios bruscos en la temperatura producen la parada temporal de la actividad biológica, que puede llevar al colapso del proceso si la velocidad de carga no se disminuye drásticamente. Los cambios en la temperatura del proceso deben hacerse de forma suave, a una velocidad no superior a 3°C por día, puesto que a este ritmo los microorganismos se adaptan a las nuevas condiciones sin detener su actividad.

La temperatura también afecta a las solubilidades de los compuestos químicos presentes en el proceso. Así, la solubilidad de los gases  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{H}_2$  desciende al aumentar la temperatura, favoreciéndose la transferencia líquido-gas, y por tanto desapareciendo más rápidamente del medio acuoso. Esto supone un efecto positivo, dada la toxicidad sobre el crecimiento de los microorganismos anaerobios de los citados compuestos. Una posible desventaja de este fenómeno es que el descenso de la solubilidad del  $\text{CO}_2$  implicará un aumento del pH en los reactores termófilos, lo que en condiciones de alta concentración de amonio puede ser negativo.

La mayoría de los compuestos orgánicos son más solubles a altas temperaturas, por lo que la materia orgánica es más accesible para los microorganismos, y aumenta la velocidad del proceso. Sin embargo, si se trata de compuestos tóxicos, al aumentar su solubilidad con la temperatura serán potencialmente más tóxicos, lo que puede explicar parcialmente la mayor inhibición de determinados compuestos orgánicos en el rango termófilo, como los ácidos grasos de cadena larga (Hwu et al., 1997).

Además, la temperatura influye directamente en determinados equilibrios químicos, con gran influencia sobre el proceso anaerobio, como los del amonio-amoniaco libre o ácidos grasos volátiles ionizados-no ionizados. En general, con la temperatura se favorecen las formas no ionizadas, que resultan más tóxicas para los microorganismos ( $\text{NH}_3$  y  $\text{R-COOH}$ ).





El efecto inhibitor del amonio es mayor en el rango termófilo que en el mesófilo por el aumento de la concentración de la forma tóxica,  $\text{NH}_3$ , al aumentar la temperatura (Angelidaki y Ahring, 1994 y Hansen et al., 1998), a pesar de la mayor sensibilidad de los microorganismos mesófilos al amoníaco libre (Gallert et al., 1998).

### 3.2.3.2. Influencia del pH y la alcalinidad

Los diferentes grupos bacterianos presentan unos niveles de actividad óptimos a valores de pH bastante próximos aunque ligeramente diferentes. Así los hidrolíticos operan adecuadamente entre 7,2 y 7,4; los acetogénicos entre 7,0 y 7,2 y los metanogénicos entre 6,5 y 7,5. Sin embargo, la sensibilidad de la actividad biológica frente al pH no es la misma para los diferentes grupos. Así cuando el pH es inferior a 6,5 comienza a disminuir la actividad de los metanogénicos hasta que, por debajo de 5,5 cesa casi completamente. En estas condiciones el pH puede seguir disminuyendo debido a que se mantiene la actividad, aunque más limitada de los otros grupos. Por debajo de 4,5-5,0 se detiene la actividad de todos los microorganismos implicados.

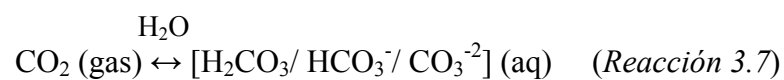
Un aspecto muy importante relacionado con el pH es el riesgo de acidificación de los procesos anaerobios, que ha sido tradicionalmente un condicionante negativo a la hora de la aplicación de estos sistemas. Sin embargo, un adecuado conocimiento de los aspectos bioquímicos implicados en el proceso ofrece herramientas suficientes para su control.

La acidificación se produce normalmente ante variaciones bruscas de las condiciones de operación que provocan una desestabilización de las comunidades microbiológicas, así como en el arranque del reactor. Estas circunstancias desestabilizantes suelen ser sobrecargas hidráulicas u orgánicas, descensos bruscos de la temperatura o variaciones externas del pH. Dado que la etapa metanogénica es la más lenta, una sobrecarga de materia orgánica se traducirá en una elevada producción de ácidos grasos volátiles que no pueden ser metabolizados a suficiente velocidad por las bacterias metanogénicas, lo que conduce a la acumulación de AGV en el medio de reacción. Además, los microorganismos metanogénicos son los más sensibles a las variaciones de las condiciones del medio, por lo que serán los primeros en disminuir su actividad ante descensos de la temperatura u otras circunstancias adversas. Esta disminución de su actividad metabólica producirá también la acumulación de AGV.



La acumulación sostenida de AGV puede producir un descenso en el pH del medio, que por debajo de 5,5, produce la inhibición de las bacterias metanogénicas por lo que la acumulación de AGV se acelera, cerrándose el ciclo de acumulación-inhibición que lleva al colapso del reactor y a su inhibición completa.

Sin embargo, los procesos anaerobios cuentan con un sistema tampón que puede evitar que la acumulación de AGV se traduzca en un descenso inmediato del pH. La capacidad tampón de los procesos anaerobios se denomina alcalinidad y está constituido por el carbonato en sus diversas formas en función del pH:



Una acumulación moderada de AGV será absorbida por el sistema tampón. La variación de alcalinidad debida a la acumulación de AGV sirve como parámetro de control respecto a las condiciones de acidificación. Se utilizan dos medidas de la alcalinidad para describir el estado del sistema tampón. En primer lugar, la alcalinidad parcial (AP) da cuenta de la concentración de  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$  principalmente, mientras que la alcalinidad total (AT) comprende también la concentración de AGV. La diferencia entre ambas alcalinidades se denomina alcalinidad intermedia (AI), cuyo valor depende de la concentración de AGV. Por lo tanto, el cociente entre la alcalinidad intermedia y la parcial denominada relación de alcalinidad ( $r_{\text{alc}}$ ), nos dará idea de la cantidad de AGV acumulados en el sistema.

El conocimiento adquirido y las simulaciones realizadas permiten establecer una secuencia de alarmas previas a la acidificación del reactor debidas a sobrecargas orgánicas (Iza, 1988).

1. Aumento en la concentración de hidrógeno en el gas, así como de otros gases traza (CO).
2. Aumento de la producción neta de biogás.

Cuando se sobrepasa la capacidad de asimilación de las bacterias metanogénicas

3. Acumulación de AGV.
4. Consumo de la alcalinidad de bicarbonato. Variación de la relación de alcalinidad.
5. Síntesis de ácidos grasos de cadena larga.

Si la acumulación prosigue.



6. Agotamiento de la reserva alcalina de  $\text{HCO}_3^-$ .
7. Aumento apreciable del porcentaje de  $\text{CO}_2$  en el biogás.
8. Disminución del pH.
9. Inhibición parcial de las bacterias metanogénicas.
10. Cierre del ciclo inhibición-acumulación.
11. Disminución de la alcalinidad.
12. Disminución del pH.
13. Reactor ácido.

Como puede verse, el fenómeno es muy gradual y permite la intervención a tiempo controlando parámetros sencillos como la alcalinidad y la composición del biogás. También se pueden adoptar medidas correctoras más drásticas como son la adición de neutralizantes o bicarbonato, la reinoculación parcial, la operación a presión atmosférica o bajo vacío (Orozco, 1988), etc.

#### 3.2.3.3. Requerimiento de nutrientes

El proceso anaerobio se caracteriza, frente a los procesos aerobios, por los bajos requerimientos de nutrientes, debido a los bajos índices de producción de biomasa. A pesar de ello, la biomasa necesita para su desarrollo el suministro de una serie de nutrientes minerales, además de una fuente de carbono y de energía. Para determinados procesos necesita, además, compuestos orgánicos especiales, como vitaminas. Los principales nutrientes del sistema anaerobio son nitrógeno, sulfuro, fósforo, hierro, cobalto, níquel, molibdeno, selenio, riboflavina y vitamina  $\text{B}_{12}$  (Speece, 1987).

La composición habitual de nutrientes en la biomasa anaerobia se muestra en la Tabla 3-6. La principal diferencia con la biomasa aerobia estriba en el contenido de azufre.



Tabla 3-6. Composición en nutrientes de la biomasa anaerobia (Henze, 1997)

Nutrientes	g/kg SSV	g/kg DQO
Nitrógeno (N)	80-120	55-85
Fósforo (P)	10-25	7-18
Azufre (S)	10-25	7-18
Hierro (Fe)	5-15	4-11

Otros autores han expresado las necesidades de nitrógeno y fósforo en función de la concentración de carbono de la alimentación, considerándose que la relación C/N debe oscilar entre 15-30:1, y la C/P de 75-113/1 (Speece, 1987).

#### 3.2.3.4. Presencia de tóxicos e inhibidores

En general, la velocidad de crecimiento bacteriano aumenta con la concentración de sustrato, hasta alcanzar un valor máximo y, dependiendo de cada caso concreto, puede llegar a descender, teniendo lugar lo que se conoce como inhibición por sustrato. De la misma forma, la acumulación de productos metabólicos puede dar lugar a lo que se denomina inhibición por producto. En términos absolutos se puede decir que una sustancia va a actuar como un tóxico o un sustrato dependiendo de su concentración. Los fenómenos de antagonismo y sinergismo son muy importantes al hablar de toxicidad. El concepto de antagonismo es una reducción de la toxicidad de una sustancia en presencia de otra, mientras que el de sinergismo indica un aumento del efecto tóxico de una sustancia causada por la presencia de otra.

La formación de complejos también resulta fundamental, puesto que si una sustancia no se encuentra en disolución, no podrá penetrar dentro de la célula, y por lo tanto no podrá afectar al metabolismo del organismo.

El efecto tóxico de una sustancia se puede reducir significativamente mediante la aclimatación de la población de microorganismos al tóxico en cuestión. La aclimatación implica una reorganización de los recursos metabólicos para vencer los obstáculos producidos por la sustancia tóxica, más que una mutación o selección de las poblaciones (Kugelman y Chin, 1971), aunque este último término también tiene lugar en mayor o menor medida.

Otro factor que puede afectar significativamente a la toxicidad de un determinado compuesto es, por ejemplo, el tipo de flóculos bacterianos formados, siendo más resistentes en general,



los fangos granulares que los floculentos (Hwu et al., 1997). De la misma forma, los sistemas de biomasa adherida presentan en general, una mayor resistencia a la presencia de tóxicos que los sistemas de biomasa suspendida, debido a una menor difusividad de los tóxicos a través de la biopelícula. También la temperatura juega un papel importante en el efecto tóxico de determinados compuestos (amonio, sulfuro, ácidos grasos volátiles, etc.), por su influencia sobre las constantes de equilibrio.

Son muchas las sustancias que pueden resultar inhibitoras del crecimiento de los microorganismos anaerobios. Entre ellas, además de la concentración del ión hidrógeno, existen otras sustancias inorgánicas fácilmente detectables como son: elevadas concentraciones de sales ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , etc), concentraciones altas de amonio y niveles altos de sulfuro, generado normalmente por la reducción biológica del sulfato presente en el agua residual (Iza *et al.*, 1991). Los inhibidores orgánicos son más difíciles de detectar, necesiéndose ensayos de toxicidad y biodegradabilidad. La literatura existente recoge numerosos compuestos orgánicos y su efecto sobre la población anaerobia (Henze y Harremoës, 1983). Otro compuesto tóxico para las poblaciones metanogénicas es el  $\text{O}_2$ , que en pequeñas cantidades puede ser utilizado por bacterias acidogénicas facultativas, sin influir para nada en el rendimiento del proceso, pero que si entra en grandes cantidades en el reactor anaerobio, puede llegar a provocar la muerte de las poblaciones metanogénicas.

A continuación, se describen brevemente los compuestos que más comúnmente presentan problemas de toxicidad en los reactores anaerobios, y que se encuentran implicados en mayor o menor medida en el presente trabajo de tesis.

➤ Nitrógeno amoniacal

Los residuos cárnicos en general, y la sangre en particular, contienen elevadas concentraciones de proteínas, cuya degradación biológica anaerobia libera al medio una elevada concentración de nitrógeno amoniacal. Aunque el nitrógeno amoniacal es un nutriente imprescindible para el crecimiento de los microorganismos, una concentración excesivamente alta del mismo puede llegar a limitar su crecimiento.

Existe una gran dispersión en la bibliografía sobre la concentración de amonio inhibitora del proceso anaerobio. Henze, (1997) señala que la inhibición del proceso biológico anaerobio por amonio tiene lugar con concentraciones superiores a 200 mg/l. Hernández, (1994) sitúa la concentración límite de inhibición por amonio en 480 mg/l, mientras que Iza, (1991)



considera que son necesarias concentraciones de amonio superiores a 1.000 mg/l. En el caso concreto de digestores anaerobios Gerardi, (2003) sitúa la concentración límite de amonio en 1.500 mg/l.

Koster y Lettinga, (1988) consiguieron que el proceso se desarrollara a concentraciones de amonio extremadamente altas, hasta 12.000 mg N-NH<sub>x</sub>/l con un lodo granular, aunque a partir de 2.500 mg N-NH<sub>x</sub>/l se observó una disminución en la tasa específica máxima de crecimiento de los microorganismos metanogénicos, destacando la reversibilidad de la toxicidad por amonio, así como que la alta concentración de amonio apenas afecta la acidogénesis.

Angelidaki y Ahring, (1993) concluyeron que aunque es posible mantener un proceso estable con concentraciones de amonio por encima de 6.000 mg N-NH<sub>x</sub>/l en el rango termófilo, a partir de esta concentración el volumen de gas producido es afectado seriamente. Hansen et al., (1998) obtuvieron un proceso de producción de biogás estable con purines de cerdo a una concentración de amonio de 6.000 mg N-NH<sub>x</sub>/l, pero los índices de producción de biogás fueron menores que el potencial y además disminuyeron de forma importante al aumentar la temperatura, lo que se relaciona con el aumento del amonio libre. La carga orgánica del reactor, y por lo tanto el número de microorganismos activos, parece afectar la inhibición por amonio (Ahring et al., 1995), lo que puede explicar en parte la variabilidad encontrada.

Van Velsen, (1979) demostró que la adaptación del lodo metanogénico hace viable la digestión anaerobia en régimen mesófilo a concentraciones de 3.000 mg N-NH<sub>x</sub>/l para purines de cerdo y hasta 5.000 mg N-NH<sub>x</sub>/l para lodos de depuradora. A pesar de la adaptación observada, la velocidad específica de crecimiento máxima ( $\mu_{\text{máx}}$ ) desciende al aumentar la concentración de nitrógeno amoniacal. El efecto de adaptación de los microorganismos ha sido constatado por diversos autores (Hashimoto, 1986; Koster, 1986; Angelidaki y Ahring, 1993; 1994; Hansen et al., 1998; Gallert et al., 1998).

La forma química que parece ser la responsable principal de la inhibición por amonio es el amoníaco libre (NH<sub>3</sub>) ya que el efecto inhibitorio de una misma concentración de nitrógeno amoniacal aumenta a pH alcalinos y a altas temperaturas (Zeeman et al., 1985). Los límites de inhibición para la concentración de amoníaco libre, de nuevo, varían mucho según el autor. Hashimoto (1986) encontró inhibición a una concentración de 20 mg N-NH<sub>3</sub>/l en el rango mesófilo, 200 mg N-NH<sub>3</sub>/l en el rango termófilo sin aclimatación, y 390 mg N-NH<sub>3</sub>/l en el rango termófilo con aclimatación. Angelidaki y Ahring (1993) observaron que con una



concentración de 650 mg N-NH<sub>3</sub>/l la velocidad de crecimiento de los metanógenos a partir de acético disminuye un 20%. Hansen et al. (1998), trabajando con purines de cerdo, observaron inhibición sólo a partir de una concentración de 1.100 mg N-NH<sub>3</sub>/l, disminuyendo acusadamente la tasa de crecimiento específico. Este elevado valor de la concentración de inhibición se debe a la larga adaptación previa del inóculo utilizado.

Los principales microorganismos afectados por altas concentraciones de amonio son los metanogénicos. Un cambio brusco en la concentración de amonio produce un descenso en la velocidad de crecimiento de los organismos metanogénicos, pero no en la tasa de crecimiento de los acidogénicos o acetogénicos (Koster y Lettinga, 1988; Robbins et al., 1989).

Los microorganismos metanogénicos que consumen acético son más sensibles a la inhibición por amonio que los consumidores de H<sub>2</sub> (Angelidaki y Ahring, 1993, Hansen et al., 1998). La función de inhibición que relaciona la tasa específica de crecimiento con la concentración de amoníaco libre es función del tipo de microorganismos, siguiendo para las bacterias metanogénicas acetotróficas un modelo sigmoideal, mientras que las que consumen H<sub>2</sub> siguen un modelo lineal (Angelidaki et al., 1993). La consecuencia del modelo sigmoideal es que en un rango relativamente estrecho de concentraciones de amoníaco libre la velocidad de crecimiento desciende bruscamente, manteniéndose, sin embargo, más estable a concentraciones más altas.

Una concentración de amonio superior a los 7.000-8.000 mg N-NH<sub>x</sub>/l puede incluso inhibir la hidrólisis de proteínas (Krylova et al., 1997). Gallert et al. (1998) observaron que al aumentar la concentración de 500 a 6.500 mg N-NH<sub>x</sub>/l en el régimen mesófilo, aumentó la inhibición sobre la desaminación de peptonas (proteolisis) y la metanogénesis, y sin embargo no observaron acumulación de hidrógeno, indicando que la metanogénesis hidrogenotrófica no resulta inhibida a este nivel de concentración.

Algunos autores han apuntado diferencias de comportamiento frente a la inhibición por amonio de microorganismos mesófilos o termófilos. Gallert et al. (1998) encontraron que los microorganismos mesófilos son más sensibles a la inhibición por NH<sub>3</sub>, con un valor de la constante de inhibición (considerando inhibición no competitiva reversible) de los metanogénicos, de 92 mg NH<sub>3</sub>/l, mientras que en termofílico el valor de esta constante se cifró en 251 mg NH<sub>3</sub>/l; también encontraron que la biodegradabilidad de las proteínas es mayor en el régimen termófilo que en el mesófilo.



➤ Ácidos grasos volátiles

Los ácidos grasos volátiles son los productos intermedios más importantes del proceso anaerobio, siendo, por ello, fundamental conocer su evolución. Juegan un papel muy importante en la monitorización y control de reactores anaerobios, mostrando una rápida respuesta a las variaciones en el sistema, por ejemplo en el caso de sobrecargas orgánicas (Ahring et al., 1995), o en el caso de la introducción de tóxicos. El aumento de su concentración está relacionado con la disminución en la producción de biogás (Hill et al., 1987).

La toxicidad de los ácidos grasos volátiles está asociada a su forma no ionizada, cuya concentración es dependiente del pH del medio. Para un pH superior a 7 la toxicidad de los ácidos grasos volátiles es prácticamente nula, estando asociado su poder inhibitorio a su acumulación y posterior descenso del pH en el reactor.

Los ácidos grasos volátiles pueden inhibir algunos de los procesos que tienen lugar en un reactor anaerobio, aunque hay cierta dispersión en la bibliografía en cuanto a su concentración y efecto.

La acumulación de propiónico en el reactor, especialmente de la forma no ionizada, puede inhibir la acetogénesis a partir de propiónico (Fukuzaki et al., 1990), y la metanogénesis acetotrófica (Barredo y Evison, 1991).

La acumulación de acético, puede inhibir la acetogénesis a partir de propiónico (Fukuzaki et al., 1990), y la acetogénesis a partir de butírico (Ahring y Westermann, 1988). Sin embargo, son necesarias concentraciones de acético muy altas para que llegue a afectar a la producción de metano, por encima de 4.000 mg/l (Stafford, 1982; Ahring et al., 1995).

Ahring et al. (1995) concluyeron que concentraciones de ácidos grasos volátiles por debajo de 50 mM, equivalente a 3.000 mg acético/l, no producen ninguna disminución de la producción de metano. Son los ácidos propiónico y valérico los primeros que afectan al proceso, mientras que el butírico y el acético han de acumularse por encima de 100 mM para afectar a la tasa de producción de metano.

➤ Hidrógeno

El hidrógeno es un importante intermediario del proceso anaerobio, y su acumulación puede provocar la inhibición de la acetogénesis, con la consiguiente acumulación de ácidos grasos





volátiles, estando especialmente descrita la acumulación de propiónico (Harper y Pohland, 1986; Boone y Xun, 1987; Fukuzaki et al, 1990). Hill y Cobb (1993) relacionaron altos valores de la presión parcial de  $H_2$  con el aumento de la fracción iso sobre la fracción n de los ácidos butírico y valérico.

➤ Sulfuros

En presencia de sulfatos las bacterias metanogénicas compiten con las bacterias sulfato-reductoras por los sustratos, mostrando las últimas, ventajas termodinámicas y cinéticas sobre las primeras, tanto sobre las que consumen hidrógeno como sobre las acetotróficas (Hulshoff Pol et al., 1998). El resultado de esta competición determinará la proporción de sulfhídrico y metano en el biogás producido. El sulfato es, además, un importante inhibidor, aumentando el efecto inhibidor en función de la relación DQO/sulfato, de forma que los sustratos adaptados no muestran inhibición para valores de la relación por encima de 10, y sí hay signos de inhibición por debajo de un valor de 7-8, aunque es posible mantener un proceso estable (Omil et al., 1995).

Además de la competición, el ácido sulfhídrico es tóxico a altas concentraciones para muchos grupos bacterianos. Parece que la forma tóxica es la no ionizada, ya que es la que puede atravesar la membrana celular, por lo que la inhibición se ve favorecida a pH bajos y a bajas temperaturas (predominio de la forma no ionizada y mayor solubilidad en la fase líquida). En general el lodo granular es menos sensible que la biomasa en suspensión a la inhibición por  $H_2S$  a pH bajos y neutros, aunque parece ser similar a altos pH. A pH altos la inhibición de las poblaciones metanogénicas es mayor que la de las sulfato-reductoras, mientras que a bajos pH no hay diferencia entre ambos grupos. En general, las metanogénicas son más sensibles que las acetogénicas y las acidogénicas. A pH de 7,5 a 9,0 la inhibición de las sulfato-reductoras acetotróficas se determina por la concentración de sulfuros totales, más que por la concentración de  $H_2S$ . Además del pH, la relación DQO/sulfato influye en la sensibilidad de un lodo, debido a las diferentes asociaciones bacterianas, así como la temperatura (Hulshoff Pol et al., 1998). A altas temperaturas se favorece la desorción del  $H_2S$ , al disminuir su solubilidad, por lo que en principio, habrá menos problemas en el rango termófilo. Los niveles de concentración de  $H_2S$  a los cuales se produce una inhibición del 50% varían en función de los citados parámetros, pero están entre 50 y 250 mg/L. Sin embargo, concentraciones más bajas, 23 mg S/l en el rango termófilo, pueden producir inhibición del



proceso metanogénico si se digiere un material con alto contenido en nitrógeno amoniacal, como por ejemplo, purín de cerdo (Hansen et al., 1999).

➤ Ácidos grasos de cadena larga

Altas concentraciones de ácidos grasos de cadena larga pueden inhibir el proceso de digestión anaerobia (Galbraith et al., 1971; Hanaki et al., 1981; Angelidaki et al., 1990; Angelidaki y Ahring, 1992; Rinzema et al., 1994; Hwu et al., 1997). Las grasas neutras (triglicéridos) se hidrolizan hasta ácidos grasos de cadena larga (AGCL) y glicerol. Las concentraciones límite de inhibición no están muy claras en la bibliografía y depende mucho del tipo de ácido graso, así como de la forma en que se encuentra.

Aunque la adsorción de los AGCL sobre la pared celular puede jugar un papel importante sobre la inhibición, ésta se ha relacionado con la concentración de AGCL, más que con la relación de ácidos grasos/biomasa (Koster y Cramer, 1987; Angelidaki y Ahring, 1992). El efecto tóxico se ha descrito como no reversible, y la forma tóxica son los AGCL libres. El efecto inhibitor de los lípidos está muy relacionado con la adaptación de los microorganismos, y prácticamente condicionados a la existencia de microorganismos acetogénicos que degraden AGCL a medida que se van produciendo por hidrólisis de las grasas (triglicéridos u otras formas), evitando así, alcanzar concentraciones tóxicas (Angelidaki y Ahring, 1992, Rinzema et al., 1994).

La toxicidad de los ácidos grasos de cadena larga, en especial del oleico, es mayor en el rango termófilo que en el mesófilo, estando también afectada por el tipo de lodo (granular o floculento) (Hwu et al., 1997).

En presencia de calcio el efecto tóxico de los ácidos grasos de cadena larga disminuye debido a la precipitación de las sales cálcicas (Galbraith et al., 1971; Koster, 1987; Angelidaki et al., 1990).

### 3.2.3.5. Condiciones de agitación

La agitación de los reactores anaerobios tiene diversos objetivos, que se resumen en los siguientes puntos (Noone, 1990):

- poner en contacto el sustrato del influente con las poblaciones bacterianas, y eliminar los metabolitos gaseosos generados;



- proporcionar una densidad uniforme a la biomasa;
- prevenir la formación de capa superficial y de espumas, así como la sedimentación en el reactor;
- prevenir la formación de espacios muertos que reducirían el volumen efectivo del reactor, y la formación de caminos preferentes en función de la hidrodinámica del reactor;
- eliminar la estratificación térmica, manteniendo una temperatura uniforme en todo el reactor.

La agitación puede ser de varios tipos, mecánica, hidráulica o neumática. Para grandes tamaños de reactor, parece que la agitación mediante gas es la que mayores ventajas presenta, tanto por el efecto de agitación, como por su sencillez de diseño y operación (Muñoz et al., 1987).

La velocidad de agitación es un parámetro que puede influir en el desarrollo del proceso, siendo necesario un equilibrio entre la buena homogeneización y la correcta formación de agregados bacterianos (Fannin, 1987).

#### 3.2.3.6. Tiempo de residencia hidráulico (HRT), tiempo de retención celular (SRT) y velocidad de carga orgánica (OLR)

El tiempo de residencia hidráulico (HRT) mide el tiempo que permanece el agua residual en el interior del reactor, midiendo por lo tanto también el tiempo del que disponen los microorganismos para la degradación de los sustratos, antes de que abandonen el reactor con el efluente. El HRT necesario para un determinado proceso de depuración dependerá de la biodegradabilidad de los sustratos implicados, pudiendo variar de unos pocos minutos para los sustratos fácilmente biodegradables, a varios días para los más lentamente biodegradables. Así en la digestión anaerobia de fangos de depuradora, el HRT habitual se sitúa entre 15 y 30 días, debido a que los sustratos alimentados (biomasa fundamentalmente) son poco biodegradables.

El tiempo de retención celular (SRT) determina el tiempo que permanece la biomasa en el interior del reactor, existiendo un valor de SRT mínimo para mantener la viabilidad del proceso biológico; ese SRT mínimo debe ser siempre superior al tiempo de generación de los microorganismos implicados en el proceso. La adecuada retención de biomasa en el reactor es



un factor crítico en la operación de reactores anaerobios, debido a la baja velocidad de crecimiento de la biomasa anaerobia. El denominado “lavado” del reactor o la pérdida total de la biomasa puede requerir de meses para la recuperación de la capacidad de depuración del reactor, con las graves consecuencias que ello conlleva.

La velocidad de carga orgánica volumétrica es la cantidad de materia orgánica, expresada normalmente en unidades de DQO, que se introduce por unidad de volumen de reactor y unidad de tiempo ( $\text{kg DQO}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ ), mientras que la másica es la cantidad de materia orgánica por unidad de masa de microorganismos (SSV) y unidad de tiempo ( $\text{kg DQO}/\text{kg SSV} \cdot \text{d}$ ).

Las cargas orgánicas elevadas, en ausencia de inhibidores, proporcionan altas producciones de biogás. La resistencia a ciertos inhibidores puede aumentar con la carga orgánica aplicada (Angelidaki et al., 1993), pero sin embargo la inestabilidad también se incrementa con el aumento de la carga, especialmente en el caso de sobrecargas puntuales, que conllevan la acumulación de ácidos grasos volátiles (Ahring et al., 1995).

#### 3.2.4. Tecnología de los procesos anaerobios

En las últimas décadas se han desarrollado reactores anaerobios de elevada capacidad de eliminación, que permiten aprovechar las principales ventajas de la fermentación anaerobia: coste energético bajo y baja producción de fangos en exceso (que además se encuentran ya parcialmente estabilizados). En muchas ocasiones estos sistemas no pueden producir efluentes con calidad suficiente para el vertido directo, requiriendo de su combinación con sistemas aerobios de afino. Los reactores anaerobios se han implantado con éxito en distintos sectores industriales que generan vertidos con una elevada carga orgánica. En la Figura 3-3 se muestra la utilización de sistemas de tratamiento anaerobio en la industria mundial (IPE, 2003).

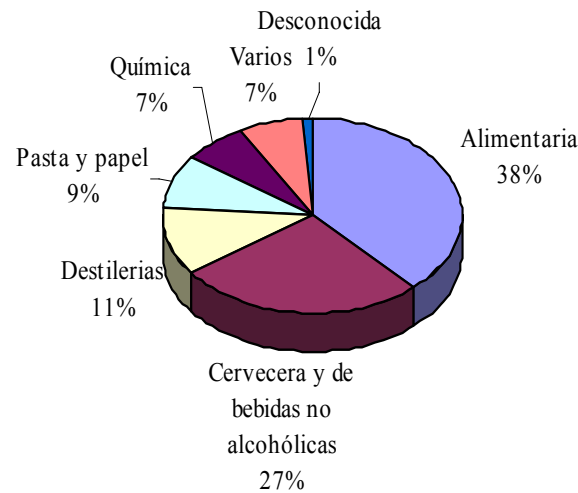


Figura 3-3. Utilización de sistemas anaerobios en la industria mundial

La todavía escasa experiencia práctica del tratamiento anaerobio de aguas residuales de la industria cárnica supone un inconveniente, a pesar de la extensa y satisfactoria experiencia que los diversos reactores anaerobios de alta carga han mostrado en la industria alimentaria, que utiliza el 38% de los sistemas anaerobios implantados en la industria mundial.

#### 3.2.4.1. Tipos de reactores anaerobios

La experiencia indica que no existe un tipo de reactor que sea adecuado para todas las situaciones, ya que existen muchos factores que influyen en el proceso: la naturaleza del agua residual, el caudal, la disponibilidad de espacio, los costes de inversión y operación, etc. Por estas razones se han desarrollado una gran variedad de reactores anaerobios, que se clasifican en dos grandes grupos dependiendo de la velocidad de carga con la que pueden operar. De esta clasificación se excluyen los sistemas tradicionales como la fosa séptica, el tanque Imhoff o las lagunas anaerobias, a pesar de que básicamente son sistemas anaerobios.

##### Reactores de baja carga

El sistema más representativo es el reactor de contacto anaerobio, que es la versión anaerobia del sistema de fangos activados, porque la biomasa forma flóculos que se mantienen suspendidos, separándose del efluente en un decantador externo para ser devueltos al tanque de contacto (Pipyn, 1993). Sus principales limitaciones son una eficacia moderada, gran formación de espumas y los problemas de flotación del fango derivados del recubrimiento de

los flocúlos con grasas. Para evitarlo se pueden colocar sistemas de desgasificación entre el digestor y el decantador, o como alternativa a la unidad de decantación se pueden emplear sistemas de membranas.

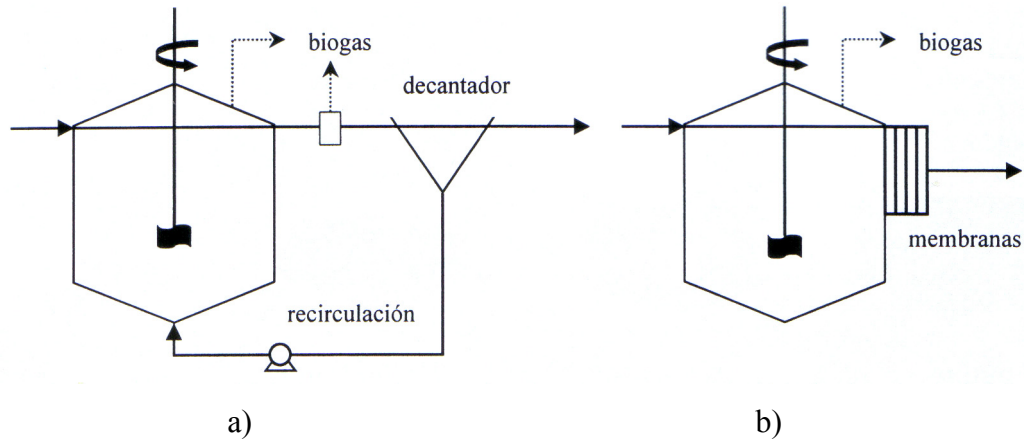


Figura 3-4. Reactores de contacto anaerobio: a) convencional + desgasificación  
b) con separación por membranas

### Reactores de alta carga

Se desarrollaron a partir de la crisis del petróleo de los años 70 en un intento por desarrollar fuentes de energía alternativas. Su diferencia fundamental con los reactores de baja carga, es que consiguen retener elevadas concentraciones de biomasa en el interior del reactor, con lo que compensan la baja velocidad de crecimiento de los microorganismos anaerobios, siendo, por lo tanto, capaces de tratar elevadas cargas orgánicas. Estos reactores se subdividen en dos grupos, dependiendo de la forma en que se retiene la biomasa:

#### ➤ Reactores de biomasa suspendida

El principal representante de este grupo es el reactor anaerobio de lecho de fangos, UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), que integra las etapas de reacción y separación de la biomasa suspendida en un solo equipo (Figura 3-5). Está basado en la obtención de un lecho de fango floculento estable en la parte inferior, a través del cual el agua circula lentamente. El otro elemento característico de este sistema es el conjunto de placas deflectoras y campanas situado en la parte superior, que actúan como separadores trifásicos (biomasa, agua y gas), con lo que se evita la salida de fango con el efluente y se recoge el biogás. Su elevada capacidad de tratamiento, hasta  $25 \text{ kg DQO/m}^3\cdot\text{d}$ , le ha otorgado un notable éxito en algunos sectores de la industria alimentaria. Sin embargo, las aguas residuales con un contenido

significativo de grasas, como las de la industria cárnica, producen graves pérdidas de biomasa, incluso el lavado repentino del reactor (Sayed y de Zeeuw, 1988), cuya regeneración requiere largos periodos de tiempo.

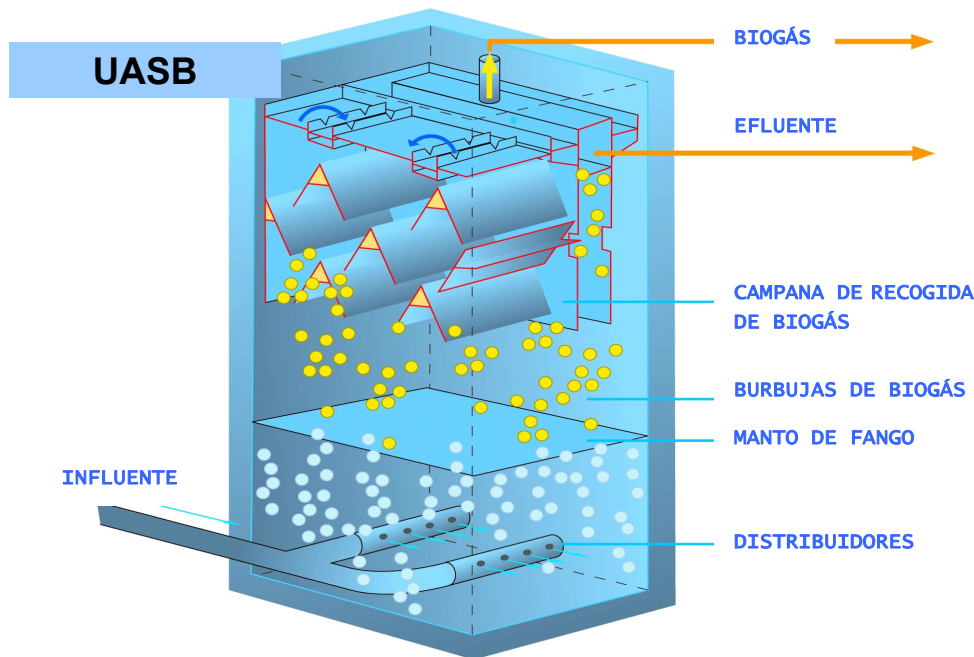


Figura 3-5. Esquema del reactor UASB

Otro reactor de biomasa suspendida es el IC (Internal Circulation), cuya implantación en la industria ha tenido un notable incremento en los últimos años. El funcionamiento de este reactor está basado en el concepto del UASB de granulación de biomasa y utilización de separadores trifásicos integrados. Su principal característica diferenciadora es la separación del biogás producido en dos etapas. En la Figura 3-6 se puede observar que en el compartimento inferior del reactor se encuentra un lecho de fangos granular, que recibe la mayor carga orgánica, mientras que en el compartimento superior, denominado de afinado, se trata el efluente procedente del compartimento inferior. El biogás recogido en el primer separador asciende hasta el tanque de desgasificación junto con agua y fango (gas-lift), lo que provoca el retorno de parte de la mezcla agua/fango al fondo del reactor; esta circulación interna es la que da el nombre al reactor. Este reactor puede operar con velocidades de carga mayores y tiempos de residencia hidráulicos menores que los UASB.

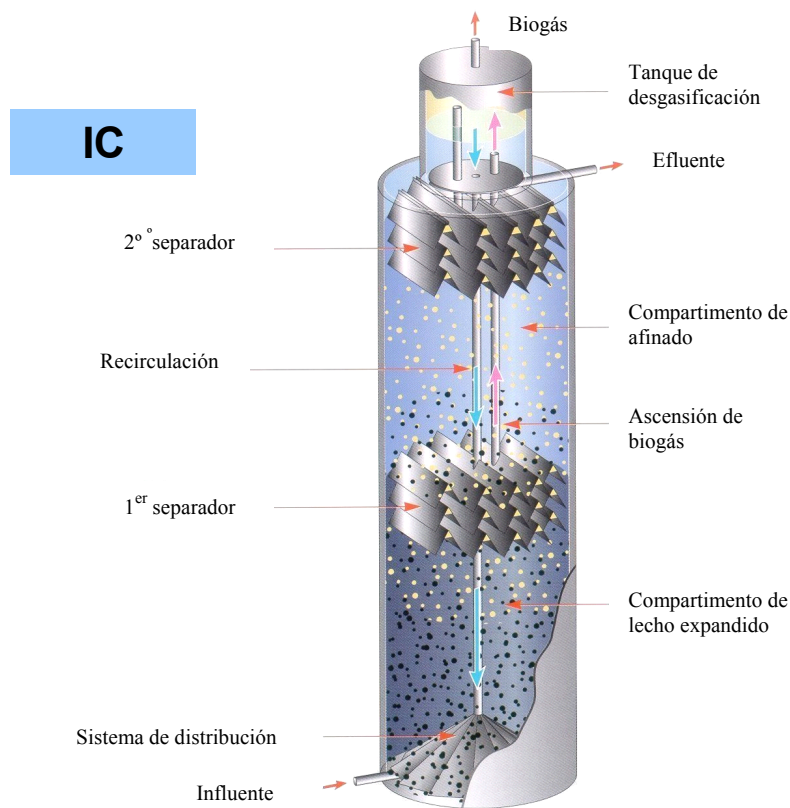


Figura 3-6. Esquema del reactor IC

Para evitar los problemas del UASB también se desarrollaron otros reactores como el reactor de fango granular EGSB (Expanded Granular Sludge Bed), que con un fango granular más denso y compacto permite que la velocidad de circulación del agua sea más rápida y se minimice la adsorción. Estos reactores han trabajado satisfactoriamente con aguas residuales de matadero, (Sayed *et al.*, 1987; Núñez *et al.*, 1999) pero con velocidades de carga menores que el UASB (15 kg DQO/m<sup>3</sup>·d). El problema que plantean estos reactores es la consecución y el posterior mantenimiento de las características físicas de los gránulos bacterianos, siendo probable que las frecuentes sobrecargas a las que se verían sometidos en la industria cárnica, o cualquier otra condición anómala de operación provocase la desintegración o el esponjamiento del fango.

➤ Reactores de biomasa adherida

En este tipo de reactores, la biomasa se retiene en forma de película biológica, adherida a un soporte inerte que puede ser móvil o fijo.

Entre los reactores con soporte móvil están los de lecho fluidizado, FB (Fluidized Bed), en los que el soporte es un material inorgánico de pequeño tamaño y elevada superficie específica,





como puede ser la sepiolita (Moral, 1997). Las partículas de soporte rodeadas de la biopelícula se mantienen en suspensión mediante un elevado caudal de recirculación, formando un lecho fluidizado que proporciona un elevado contacto biomasa-sustrato, y por lo tanto, una elevada capacidad de eliminación de materia orgánica (Iza, 1990). Si el grado de expansión del lecho es menor se considera un reactor de lecho expandido, EB (Expanded Bed).

Los reactores de soporte fijo suelen denominarse en general filtros anaerobios, AF (Anaerobic Filter), que utilizan soportes instalados en el interior del reactor para retener la biomasa. Con esto, se evita por completo los problemas de flotación y pérdida de biomasa. Estos sistemas presentan la estabilidad propia de los reactores de biopelícula y se han probado numerosos tipos de relleno, desde materiales plásticos, hasta otros mucho más próximos a la industria cárnica como cráneos de ave, con los que se han obtenido resultados satisfactorios a escala piloto (Tritt, 1992). Los inconvenientes habituales de estos reactores son la menor capacidad de carga, entre 2 y 3 kg DQO/m<sup>3</sup>·d (Andersen y Schmidt, 1985) y los atascamientos debidos a la presencia de sólidos suspendidos o al excesivo crecimiento de la biomasa adherida. Para evitar los problemas de colmatación del filtro, a principios de los años 80, se desarrollaron en Canadá reactores con el relleno ordenado, llamados genéricamente reactores de película fija (Van den Berg y Lentz, 1979).

Por último es necesario señalar que existen reactores híbridos que combinan las características de algunos de los reactores señalados anteriormente. Así tenemos el reactor anaerobio con tabiques, ABR (Anaerobic Baffled Reactor) que consiste en varios UASB dispuestos en serie (Boopathy y Tilche, 1991) y un híbrido del filtro anaerobio en el que la sección libre funciona como un UASB (Chen y Shyu, 1998).

En la Figura 3-7 se muestra de forma esquemática los principales reactores de biomasa adherida de soporte fijo, el filtro anaerobio y la película fija.

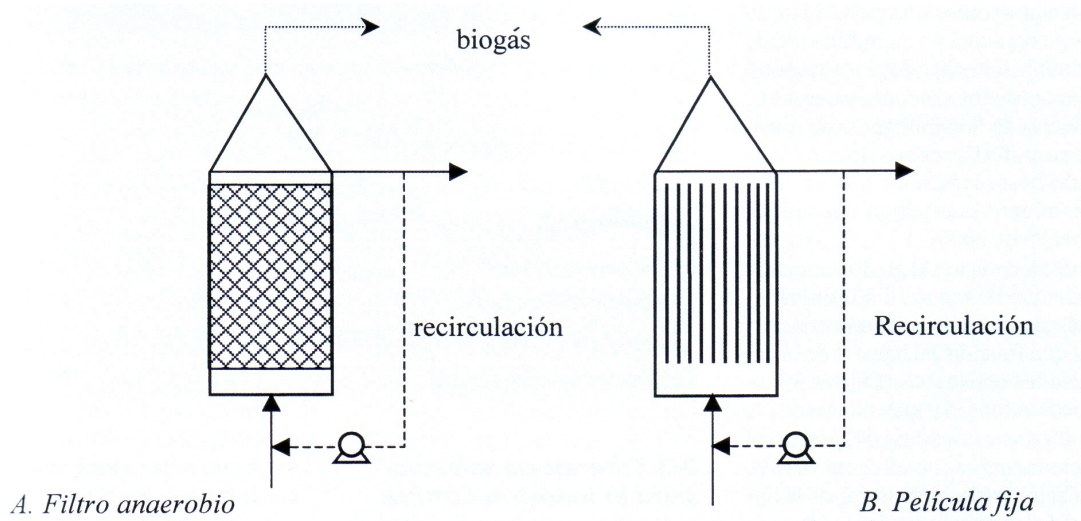


Figura 3-7. Reactores de biomasa adherida

La capacidad de retención de biomasa es mayor en unos reactores que en otros, habiéndose establecido el siguiente orden (Iza, 1991):

Lecho fluidizado > Película fija > Filtro anaerobio > UASB > Contacto anaerobio

En la Tabla 3-7 se muestra una comparación de la velocidad de carga orgánica para diferentes reactores anaerobios (IPE, 2003).

Tabla 3-7. Comparación de la velocidad de carga orgánica de diferentes reactores

Tipo de reactor	Velocidad de carga orgánica (kg DQO/m <sup>3</sup> .d)
Contacto anaerobio	2-10
UASB	5-25
IC	15-30
EGSB	10-23
FB	2-50
AF	2-20
ABR	2-10

Como se puede observar en la Tabla 3-7 existe una gran variabilidad en la carga orgánica soportada por los distintos tipos de reactores, siendo función de la naturaleza del agua residual tratada y de las condiciones de operación impuestas.



### 3.2.4.2. Sistemas de biomasa adherida

En los reactores de biomasa adherida las características del soporte juegan un papel fundamental en su capacidad de depuración.

La función principal del soporte es ofrecer una gran superficie que favorezca la adhesión de las bacterias y la formación de la película activa. Al mismo tiempo, la geometría del relleno debe ser adecuada para evitar obstrucciones y la formación de caminos preferentes y zonas muertas. Estas dos características deben combinarse para obtener un lecho poroso con una gran superficie específica.

La elección de un material soporte está determinada por los siguientes factores:

- a) Tipo y contenido de sólidos en el agua residual.
- b) Modo de operación
  - con o sin recirculación
  - régimen de flujo
  - lavados periódicos
- c) Características del material:
  - superficie específica
  - densidad
  - rugosidad
  - porosidad
  - resistencia mecánica
  - ordenado o desordenado
  - estructura micro o macroporosa
  - características hidrófilas o hidrófobas
  - composición química
  - degradabilidad
  - coste del material y su colocación



Dado el elevado número de parámetros que intervienen en la elección del tipo de material soporte, no es posible adjudicar de forma generalizada un determinado soporte para un tipo concreto de agua residual. Entre los materiales naturales utilizados, se encuentran fragmentos de arcillas, algas calcáreas, conchas de mejillones, materiales volcánicos e incluso anillos de bambú y huesos de pollo (Tritt, 1992). También se han desarrollado diferentes materiales artificiales para este tipo de reactores, como son:

- Anillos y esferas cerámicas
- Tubos plásticos
- Formas especiales de plástico (Hyflow, Bioeco, Plasdek entre otros)
- Paneles modulares o tubulares (Bionet entre otros)
- Anillos o esferas de vidrio altamente poroso (Sinterglass 25 entre otros).

La formación y crecimiento de la biopelícula sobre un soporte inerte es la clave del funcionamiento de los reactores de biomasa adherida, y se debe a la acción conjunta de los siguientes procesos físicos, químicos y biológicos:

- Transporte y adsorción de sustancias orgánicas sobre la superficie del soporte.
- Transporte de partículas (sustratos y microorganismos) hacia la superficie del soporte.
- Fijación de los microorganismos sobre la superficie.
- Crecimiento de los microorganismos y engrosamiento de la biopelícula.
- Desprendimiento de organismos aislados o formando flóculos, debido a fuerzas de cizalladura causadas por el flujo de gas o de líquido, y a la descomposición endógena.

Para la obtención de un buen rendimiento de eliminación de materia carbonosa es necesario que las condiciones para el transporte de materia sean adecuadas, tanto en el seno de la fase líquida, como en la interfase líquido-biomasa. Para ello, parámetros como el sentido y la velocidad del flujo serán de gran importancia. Es necesario optimizar las fuerzas de cizalladura del agua sobre la biopelícula, para que el desprendimiento de ésta sea suficiente para mantener un espesor adecuado.



Una biopelícula con un espesor excesivo puede llegar a colmatar el propio reactor. En los reactores de biomasa adherida la biopelícula no crece de forma indefinida, ya que cuanto mayor es el espesor de la biopelícula, mayor es su resistencia al transporte de sustrato en su interior. Si el sustrato no es capaz de difundir hacia las zonas más internas, la descomposición endógena y posterior muerte de los microorganismos provocará el desprendimiento de la biopelícula.

Se han desarrollado multitud de modelos cinéticos para describir y parametrizar los procesos de biopelícula. Ohasi y Harada (1994) establecieron un modelo para determinar el desprendimiento de la biopelícula, en relación a la velocidad de circulación del líquido y las propias características del medio. En la Universidad de Newcastle, se desarrolló un modelo cinético para determinar la etapa limitante en la transferencia de materia biopelícula-sustrato (Roberts, 1973), y en los últimos años han continuado apareciendo modelos teóricos para describir los procesos de biopelícula.

Para estudiar la estructura de las biopelículas, se han aplicado técnicas avanzadas de microscopía electrónica láser, RMN y microelectrodos, que han permitido conocer con mayor exactitud, la influencia de la disposición de las poblaciones bacterianas sobre los procesos de eliminación de materia orgánica (Harendranath, 1996; Harvey, 1984).

#### 3.2.4.3. Reactores anaerobios de película fija

Desde hace varios años se vienen aplicando los reactores anaerobios de película fija al tratamiento de aguas residuales de origen muy diverso, por lo que existen abundantes referencias al respecto, de las que la mayor parte se centran en rellenos desordenados o semi-ordenados, y con una cantidad considerable de biomasa suspendida formando un lecho de fangos, además de la biopelícula.

La mayoría de las aguas residuales tratadas con reactores anaerobios de película fija pertenecen al sector agroalimentario, como pueden ser los efluentes de la industria lechera, de destilerías y procesado de bebidas alcohólicas, vinazas, efluentes de azucareras, procesado de tomate, patata, etc. También la industria del aceite, tanto de oliva como de palma, se caracteriza por las elevadas cargas contaminantes de sus efluentes, apropiadas para el tratamiento anaerobio (Henze y Harremoës, 1983). Dentro del sector ganadero existen numerosas instalaciones de película fija para tratar purines de cerdo (Vincent, 1993). Fuera del sector agroalimentario también se han aplicado reactores anaerobios de película fija para



el tratamiento de efluentes de la industria química, farmacéutica, textil y papelera, en los que es necesario un control muy cuidadoso de la presencia de sustancias tóxicas y/o inhibitoras.

En los reactores anaerobios de película fija es especialmente importante la fase de arranque para poder conseguir una biopelícula estable y bien adherida, que permita un buen rendimiento de eliminación de materia orgánica. Aunque todas las referencias encontradas aportan información sobre las posibilidades de arranque de los reactores de película, Austermann-Haun desarrollaron un trabajo en el que comparaban la eficacia de varias estrategias de operación. El inóculo utilizado provenía del digestor de lodos de una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas y se comprobó que la actividad del inóculo, la recirculación, la dosificación de calcio y la forma de aumentar la velocidad de carga influían significativamente en el comportamiento del arranque. En este estudio se consiguieron alcanzar velocidades de carga entre 10 y 30 kg DQO/m<sup>3</sup>.d en un periodo de dos meses, con la estrategia de aumentar la OLR cuando el rendimiento de eliminación se situaba entre el 60 y el 85%. Sin embargo, este estudio determinó que el mejor método de arranque es en función del pH o la alcalinidad. Así, un sistema de regulación de la entrada de materia orgánica conectado a una sonda de pH permite ir aumentando la OLR cada vez que el pH alcanza un valor aceptable; de esta forma se pueden conseguir velocidades de carga de 60 kg DQO/m<sup>3</sup>.d en tan solo 36 días (Austermann-Haun, 1994).

Aunque normalmente los BAPF operan en el rango mesófilo de temperaturas, también pueden ser arrancados satisfactoriamente a 20°C. Viraraghavan y Kikkeeri (1990), utilizando agua sintética, demostraron que el empeoramiento del porcentaje de eliminación durante el periodo de arranque a 21°C era sólo de un 5-6% de diferencia con el arranque a 30°C. En la fase estable de operación determinaron que el rendimiento de eliminación disminuye con la temperatura, obteniendo 92, 85 y 78% para temperaturas de 30, 21 y 12,5°C respectivamente. Además, a menor temperatura, la dependencia del rendimiento con el tiempo de residencia hidráulico es mayor. De modo similar para aguas residuales de la industria conservera, con gran contenido en sales de mar, se ha apreciado la disminución del rendimiento desde el 73 al 63% al pasar del rango termófilo al mesófilo, aunque este empeoramiento se observaba sólo cuando la velocidad de carga era elevada, de 24 kg DQO/m<sup>3</sup>.d (Lema *et al.*, 1993).

Las características estructurales de la biopelícula en los reactores de lecho fijo han sido estudiadas con técnicas de microscopía electrónica (Harendranath, 1996; Harvey, 1984), así



como la influencia del tipo de soporte sobre el crecimiento de las colonias acidogénicas y metanogénicas (Miyahara *et al.*, 1995).

Otros trabajos con BAPF aportan una información muy útil y una referencia en cuanto a la dependencia del rendimiento de eliminación con los parámetros de operación. Así sabemos que para velocidades de carga menores de 25 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, el porcentaje de eliminación disminuye exponencialmente cuando aumenta la velocidad de carga (Borja *et al.*, 1995).

Por otro lado, en el tratamiento de aguas residuales con elevados contenidos en grasas, como son los efluentes del procesado de aceite de palma, se han obtenido rendimientos satisfactorios, del orden del 90%, trabajando con tiempos de residencia hidráulicos elevados (15-16 días). En el trabajo se determinó el perfil de rendimiento de depuración con la altura del filtro concluyendo que el volumen necesario para un filtro es considerablemente menor que para un digestor convencional (Borja y Banks, 1994).

Dada la influencia de la transferencia de materia sobre la velocidad de eliminación de sustrato, se han desarrollado numerosos trabajos estudiando las características hidrodinámicas de los reactores de película fija. Estudios con trazadores han mostrado que la recirculación del efluente tiene un importante efecto de diluir y distribuir la carga orgánica, evitando la acumulación de AGV, por lo que se aumenta la capacidad del reactor (Chua y Fung, 1996), aunque también puede tener un efecto perjudicial, dependiendo de la concentración del efluente (Tritt, 1992).

También se ha determinado que parámetros de diseño como el sentido de flujo y la disposición de la entrada de agua pueden mejorar el funcionamiento del reactor (Smith *et al.*, 1996). En esta misma línea se han desarrollado varios modelos matemáticos para parametrizar las condiciones de operación y predecir la cinética del proceso anaerobio de película fija (Iliuta, 1996; Smith *et al.*, 1996; Guiot, 1991), así como los fenómenos de inhibición (Aguilar *et al.*, 1995).

La bibliografía también recoge otros estudios más específicos con reactores de película fija, sobre la posibilidad de operar en condiciones anóxicas utilizando nitrato como aceptor de electrones (Godbole y Chakrabarti, 1991), o sobre la degradación de la materia orgánica que no puede difundir en el interior de la biopelícula anaerobia (Rohold y Harremoës, 1993), con resultados positivos.

De los trabajos en los que se han empleado BAPF para el tratamiento de aguas residuales de matadero cabe destacar:

- Los rendimientos de eliminación de materia orgánica se han situado en torno al 75-80% para una planta industrial que trata un efluente de 8 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, comprobando como sobrecargas orgánicas de hasta 20 kg DQO/m<sup>3</sup>.d durante cuatro días, no produjeron la desestabilización del sistema (Metzner y Temper, 1990).
- Operando a velocidades de carga de entre 2 y 18 kg DQO/m<sup>3</sup> d y tiempos de retención entre 0,5 y 5,0 días se han obtenido rendimientos de hasta el 85% utilizando como soporte huesos de pollo o anillos de bambú (Tritt, 1992).

#### 3.2.4.4. Tratamiento anaerobio aplicado a aguas residuales de matadero

Las características de las aguas residuales de matadero las hacen aptas para el tratamiento anaerobio, siendo un factor determinante su elevada concentración de materiales refractarios y lentamente biodegradables, así como su considerable contenido en grasas emulsionadas.

Otro factor determinante para el proceso anaerobio es la elevada concentración de proteínas en aquellas aguas con un elevado contenido de sangre, que puede incidir negativamente en la actividad de las bacterias metanogénicas y en los procesos de biofloculación, al liberarse en el medio una concentración importante de nitrógeno amoniacal.

Una forma de comparar el grado de aceptación que tienen los distintos sistemas anaerobios en la industria cárnica, es en función del número de instalaciones registradas (Figura 3-1).

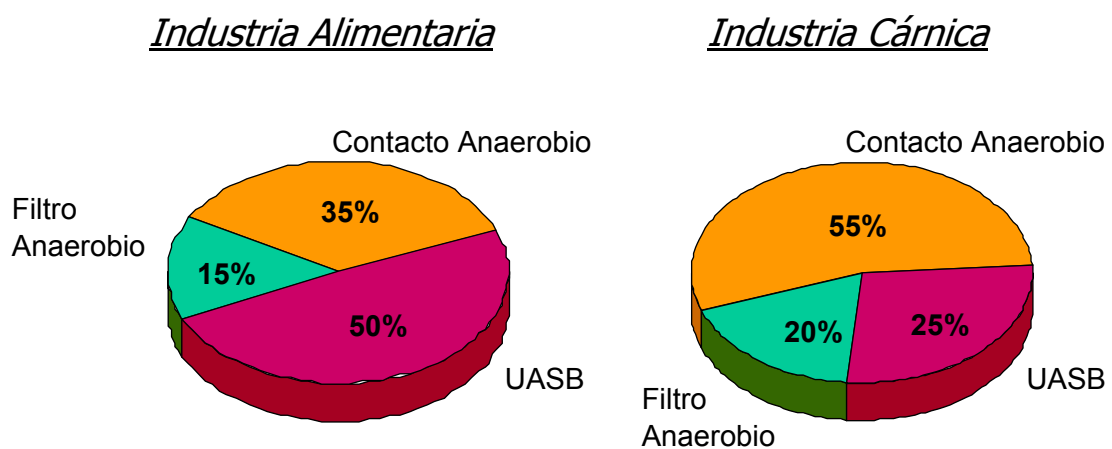


Figura 3-8. Implantación de reactores anaerobios en la industria alimentaria y cárnica





Mientras que de forma general en la industria alimentaria el sistema más aplicado es el UASB, en la industria cárnica más de la mitad de las instalaciones se decantan por la opción más conservadora: el contacto anaerobio.

Al comparar la implantación del UASB en la industria cárnica y en la industria alimentaria se comprueba que el grado de aceptación por parte de la industria cárnica es menor, el 25%, frente al 50% de la industria alimentaria en general (Dennis, 1990). En cambio, con el filtro anaerobio ocurre lo contrario, puesto que en la industria cárnica son filtros anaerobios el 20% de las instalaciones, frente al 15% en la industria alimentaria. Esto está de acuerdo con el hecho de que los reactores UASB están sujetos a problemas de flotación de fango por acción de las grasas presentes en las aguas residuales de la industria cárnica, y demuestra que en su lugar se deben aplicar sistemas más estables y robustos, aunque sean menos eficaces o simplemente que poseen una menor difusión.

En la Tabla 3-8 se muestra una comparación de los resultados obtenidos en el tratamiento anaerobio de aguas residuales de matadero en diferentes reactores y diferentes condiciones de operación.



Tabla 3-8. Aplicación del tratamiento anaerobio a aguas residuales de matadero

Reactor	OLR (kgDQO/m <sup>3</sup> .d)	HRT (d)	%DQOsusp alimentación	%DQOelim	Referencia
AF	2,0-18,5	0,5-5,0	45	30-85	Tritt, 1992
AF	5,0	1,5	15-30	63-85	Ruiz et al., 1997
UASB floculento	3,5	0,3	40-50	70	Sayed et al., 1984
UASB floculento	6,5	1,2	15-30	60-90	Ruiz et al., 1997
UASB granular	11,0	0,5-0,6	40-50	55	Sayed et al., 1987
UASB	3,5	0,4	55	70	Manjunath et al., 2000
UASB en dos etapas	15,0	0,2	55	90	Sayed et al., 1993
UASB-AF integrado	5,0-32,0	0,1-0,5	10	45-98	Borja et al., 1995
FB	35,0	0,1-0,3	4	85	Borja et al., 1995
EGSB	5,3-15,8	0,2	45	54-80	Núñez et al., 1999
ABR	4,7	0,1	--	75	Polprasert et al., 1992
AnSBR	2,0-4,9	2,0	52	90-96	Masse y Masse, 2000
An MBR	6,0-8,0	1,2	45-55	97	Fuchs et al., 2003

Un factor común en el tratamiento anaerobio de aguas residuales de matadero es que se obtienen rendimientos de depuración moderados, que habitualmente se sitúan entre el 50 y el 80%, en función de la naturaleza del agua residual a tratar. Un factor determinante en este sentido es la fracción de materia orgánica suspendida, que habitualmente se sitúa entre el 30 y el 50%, así como el contenido de grasas en la alimentación. La fracción suspendida y el contenido de grasas son los responsables principales de la biodegradabilidad moderada que presentan las aguas residuales de matadero. La sangre vertida con el agua residual aporta una elevada fracción de materia suspendida de naturaleza proteica.



Las velocidades de carga orgánica aplicadas al tratamiento anaerobio de aguas residuales de matadero suelen ser bajas (2-10 kg DQO/m<sup>3</sup>.d) en comparación con otros procesos, si bien dependen del tipo de reactor empleado y la composición específica del agua residual a tratar.

### *3.3. Tratamiento biológico aerobio*

En este tipo de tratamiento se efectúa una oxidación biológica de la materia orgánica por medio de microorganismos heterótrofos con metabolismo respiratorio, que utilizan el oxígeno molecular como aceptor final de los electrones. Los procesos aerobios además de oxidar la materia orgánica, también permiten oxidar biológicamente el N-NH<sub>x</sub> hasta NO<sub>2</sub><sup>-</sup> o NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Este proceso se conoce como nitrificación, y es efectuado por bacterias autótrofas que también utilizan el oxígeno molecular como aceptor final de los electrones. Un posterior proceso anóxico denominado desnitrificación permite la reducción del nitrito o nitrato hasta nitrógeno atmosférico, completando el ciclo de eliminación de nitrógeno del agua. La eliminación del nitrógeno amoniacal del agua residual es muy importante, especialmente en aquellos cauces catalogados como sensibles, y que por lo tanto pueden sufrir problemas de eutrofización. Además el nitrógeno amoniacal es tóxico para algunas especies acuáticas y ejerce una considerable demanda de oxígeno.

En los procesos de depuración aerobios el oxígeno es un sustrato imprescindible, por lo que es necesario adicionarlo de forma eficaz en los reactores, con la ayuda de motores soplantes y difusores, u otros medios de aireación existentes.

El tratamiento aerobio permite obtener efluentes de mayor calidad que los procesos anaerobios, por lo que suele ser el tratamiento final que se aplica a las aguas residuales antes de su vertido.

La materia orgánica que llega a una planta de tratamiento biológico aerobio puede ser (Henze, 1997):

- Transformada en materia orgánica más sencilla mediante procesos de hidrólisis.
- Oxidada hasta dióxido de carbono para la obtención de energía.
- Transformada en biomasa (fango).
- Mantenido en su forma, si no es biodegradable.



En los procesos aerobios los microorganismos destinan aproximadamente un 33% de la materia orgánica a procesos catabólicos o de obtención de energía y el 67% restante a procesos anabólicos o de síntesis celular (Van Haandel y Lettinga, 1994).

### 3.3.1. Microbiología y bioquímica de los procesos aerobios

Tanto en los sistemas aerobios de biomasa suspendida como adherida, se encuentra una amplia variedad de microorganismos. Las bacterias aerobias que se encuentran en estos procesos son capaces de producir polímeros extracelulares, que permiten la formación de flóculos biológicos y biopelículas, que pueden ser separados eficazmente del agua tratada.

Los protozoos juegan un papel importante en los procesos aerobios, puesto que la predación de bacterias libres y materia coloidal favorece la clarificación del efluente. Requieren de un SRT superior al de las bacterias, así como concentraciones de oxígeno superiores a 1 mg/l, siendo su presencia un buen indicador de un proceso de operación estable.

Otros microorganismos que se pueden encontrar son los rotíferos y nematodos, aunque éstos sólo se desarrollan con elevadas edades de fango.

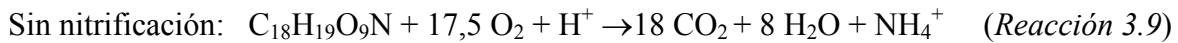
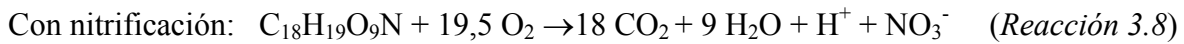
En la Tabla 3-9 se muestra un ejemplo de la distribución de las poblaciones bacterianas. Hay una gran variación en la composición microbiológica de la biomasa de una planta a otra. La razón es la variación en el agua tratada, así como las diferencias en los diseños y en la operación.

Tabla 3-9. Composición de la biomasa en fangos activados (Hiraishi, 1989)

Organismos	%
Comamonas-Pseudomonas	50
Flavobacterium	14
Paracoccus	12
Alcaligenes	6
Pseudomonas (Fluorescentes)	2
Aeromonas	2
Micrococcus	2



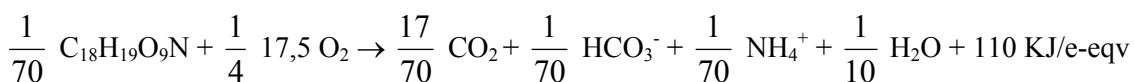
La materia orgánica presente en las aguas residuales urbanas se puede representar mediante la fórmula empírica:  $C_{18}H_{19}O_9N$  (Pöpel, 1974). Su oxidación por parte de los microorganismos aerobios para la obtención de energía se puede efectuar con o sin nitrificación, en función de las condiciones operacionales del proceso:



El consumo biológico de oxígeno se sitúa en 1,58 kg  $O_2$ /kg m.o. y 1,42 kg  $O_2$ /kg m.o. respectivamente.

Una fracción importante de la materia orgánica se transforma mediante el aporte de energía catabólica y nutrientes en tejido celular, cuya fórmula empírica es  $C_5H_7NO_2$ . Si la energía obtenida por las células con el sustrato externo no fuese suficiente para su mantenimiento, entonces éstas pueden degradar sustancias de reserva que se encuentran en el interior de la célula, dando lugar a una disminución de la biomasa por metabolismo endógeno. A medida que aumenta la edad celular (SRT), los requerimientos energéticos de las células aumentan, encontrándose una mayor proporción de ellas con metabolismo endógeno, lo que se traduce en una menor producción de biomasa (Y). Cuando las reservas endógenas se agotan las células mueren, rompiéndose su pared celular y liberando el citoplasma y otros constituyentes al medio, donde serán hidrolizados y asimilados como sustrato. La pared celular bacteriana no es biodegradable, por lo que permanecerá en el reactor como materia orgánica refractaria, hasta que sea eliminada en forma de fangos en exceso.

Mediante consideraciones termodinámicas puede calcularse la energía total obtenida en la oxidación de la materia orgánica (Harremoës, 1989):



(Reacción 3.10)

Partiendo de un mismo sustrato, la cantidad de energía que se obtiene en el metabolismo respiratorio es muy superior a la que se obtiene con el metabolismo fermentativo, siendo este factor energético el responsable de la mayor velocidad de crecimiento de la biomasa



heterótrofa aerobia sobre la anaerobia. Esto se traduce en que la producción de fangos en exceso en los procesos aerobios sea unas 10 veces superior a la de los procesos anaerobios.

### 3.3.2. Cinética de la oxidación biológica

Las expresiones matemáticas de la velocidad de utilización de sustrato y de la velocidad de crecimiento de la biomasa para los procesos de oxidación heterótrofa de sustratos orgánicos son cinéticas de saturación del tipo propuesto por Monod, y de las que ya se habló detalladamente en el apartado 3.1.3:

$$\frac{-dS}{dt} = \mu_{m\acute{a}x} \cdot \frac{X}{Y} \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad (\text{Ecuación 3.9}) \quad \frac{dX}{dt} = \mu_{m\acute{a}x} \cdot X \cdot \frac{S}{K_s + S} - b \cdot X \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

Como en todo sistema biológico, la velocidad de crecimiento de la biomasa aerobia también está afectada por una serie de factores ambientales como son la concentración de sustrato, la temperatura, el pH, la presencia de inhibidores y suficientes nutrientes:

$$\mu_{obs} = \mu_{m\acute{a}x} \cdot f(S) \cdot f(O_2) \cdot f(pH) \cdot f(T) \cdot f(I) \cdot f(N) \quad (\text{Ecuación 3.20})$$

En los procesos aerobios, la expresión de velocidad que engloba la influencia de la concentración del sustrato orgánico y del oxígeno disuelto puede ser del tipo Monod multiplicativo:

$$\mu_{obs} = \mu_{m\acute{a}x} \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot \frac{C_{O_2}}{K_{O_2} + C_{O_2}} \quad (\text{Ecuación 3.21})$$

La concentración de oxígeno con la que se opera de forma habitual en los procesos de depuración aerobios es de unos 2 mg O<sub>2</sub>/l.

Las diferencias en el diseño y operación de la planta depuradora aerobia, y sobre todo la naturaleza del agua tratada, hacen que exista una gran variabilidad en los valores de K<sub>s</sub> y μ<sub>máx</sub>. En la Tabla 3-10 se recogen algunos valores bibliográficos para estos parámetros.

Tabla 3-10. Valores bibliográficos de  $K_s$  y  $\mu_{\max}$ 

$\mu_{\max}$ (d <sup>-1</sup> )	$K_s$ (g DQO * m <sup>-3</sup> )	Referencia
4,0-8,0	5,0-30,0	Henze, 1997
2,0-7,0	3,5	Kappeler, 1992
6,0	3,0	Shulan Xu, 1996
14,4	80,0	Ramalho, 1991

### 3.3.3. Parámetros ambientales y de control

#### 3.3.3.1. Influencia de la temperatura

Los parámetros cinéticos ( $K_s$  y  $\mu_{\max}$ ) presentan una dependencia menor de la temperatura en los procesos aerobios que en los procesos anaerobios. La dependencia de la velocidad de crecimiento específico con la temperatura en los procesos aerobios se puede modelizar a través de una expresión exponencial variante de la de Van't Hoff-Arrhenius:

$$\mu_{\max}(T) = \mu_{\max}(20^\circ C) \cdot \exp[\eta \cdot (T - 20)] \quad (\text{Ecuación 3.22})$$

donde  $\eta$  es un coeficiente que depende del proceso.

Para los procesos aerobios, la expresión es aplicable en el rango de temperaturas comprendido de 0-32°C. De 32 a 40°C, la velocidad de eliminación es constante, cayendo bruscamente a cero en torno a 45°C. Los procesos aerobios también pueden tener lugar en el rango termófilo (50-60°C), siendo la velocidad en torno a un 50% más alta que a 35°C, pero a esas temperaturas la baja solubilidad del oxígeno limita gravemente el proceso.

#### 3.3.3.2. Influencia del pH

La velocidad de los procesos biológicos aerobios, al igual que los anaerobios, es dependiente del pH. La dependencia cinética del proceso aerobio con el pH se puede modelizar a través de la siguiente expresión:

$$\mu_{\max}(pH) = \mu_{\max}(pH_{\text{óptimo}}) \cdot \frac{K_{pH}}{K_{pH} + I} \quad (\text{Ecuación 3.23})$$

donde  $K_{pH}$  es la constante de pH, e I:



$$I = 10^{|pH_{\text{óptimo}} - pH|} - 1$$

Para una eliminación eficaz de materia orgánica, son tolerables valores de pH comprendidos entre 6,0 y 8,0, aunque el rendimiento óptimo del proceso se sitúa en pH próximos a la neutralidad (6,5-7,5).

### 3.3.3.3. Presencia de tóxicos e inhibidores

Algunas sustancias químicas orgánicas pueden ser tóxicas para los sistemas biológicos aerobios, disminuyendo de forma considerable el rendimiento del proceso. Entre esas sustancias tóxicas están los disolventes clorados, los cianuros, fenoles y diversas sustancias aromáticas. La sensibilidad de los procesos aerobios a este tipo de sustancias tóxicas es mayor que la de los procesos anaerobios, que en ocasiones incluso son capaces de biodegradar exitosamente compuestos considerados refractarios para la vía aerobia.

Los mecanismos de inhibición incluyen la inhibición reversible competitiva y no competitiva.

El mecanismo de inhibición competitiva afecta a la cinética de crecimiento biológico, aumentando el valor de la constante de saturación,  $K_S$ :

$$K_S' = K_S \cdot \frac{K_I + C_I}{K_I} \quad (\text{Ecuación 3.24})$$

donde:

$K_S'$  es la constante de saturación con inhibición

$K_S$  es la constante de saturación sin inhibición

$K_I$  es la constante de inhibición

$C_I$  es la concentración de la sustancia inhibidora.

La inhibición no competitiva afecta a la cinética de crecimiento biológico, disminuyendo la velocidad de crecimiento específico máxima  $\mu_{\text{máx}}$ :

$$\mu_{\text{máx}}' = \mu_{\text{máx}} \cdot \frac{K_I}{K_I + C_I} \quad (\text{Ecuación 3.25})$$

donde:





$\mu_{máx}'$  es la velocidad de crecimiento específico máxima con inhibición

$\mu_{máx}$  es la velocidad de crecimiento específico máxima sin inhibición.

Los compuestos que se generan en los procesos anaerobios y que en algunas ocasiones pueden actuar como inhibidores de dichos procesos, como el nitrógeno amoniacal, los sulfuros o los ácidos grasos volátiles, no tienen el mismo efecto sobre los procesos aerobios.

El nitrógeno amoniacal se puede eliminar por vía aerobia a través del proceso denominado nitrificación, eliminándose también en forma de amoníaco por desorción con el aire introducido en el proceso. Además, la biomasa heterótrofa aerobia es mucho más resistente a la inhibición por nitrógeno amoniacal que la anaerobia metanogénica, por lo que la concentración de este compuesto no altera significativamente el rendimiento de eliminación de materia orgánica. Sin embargo, la biomasa autótrofa aerobia responsable de la nitrificación sí es sensible a la concentración de nitrógeno amoniacal, pudiendo incluso llegar a inhibir por completo el proceso de nitrificación.

Los sulfuros también pueden ser eliminados en los procesos aerobios a través de su oxidación biológica, y de la misma forma los AGV son muy fácilmente biodegradables por vía aerobia, y su concentración no tiene efectos inhibitorios en el proceso.

#### 3.3.3.4. Requerimiento de nutrientes

Los procesos biológicos aerobios requieren de una mayor cantidad de nutrientes que los procesos anaerobios, debido a la mayor velocidad de crecimiento de los microorganismos aerobios. La relación recomendada DBO<sub>5</sub>/N/P es de 100/5/1.

#### 3.3.4. Tecnología de los procesos aerobios

En los tratamientos biológicos aerobios es necesario realizar las siguientes operaciones:

- Oxigenar: añadir el oxígeno necesario para el proceso.
- Agitar: asegurar un buen contacto de los microorganismos, la materia orgánica y el oxígeno.
- Concentrar: maximizar la cantidad de microorganismos.
- Separar: terminado el proceso biológico hay que separar la biomasa del agua tratada.



Los reactores diseñados para efectuar estas operaciones se dividen en:

- Sistemas de biomasa suspendida, como:
  - Mezcla Completa
  - Flujo de Pistón
  - Alimentación Escalonada
  - SBR (Secuencial Batch Reactor): reactor secuencial por etapas
  - Doble Etapa y Procesos A-B
  - MBR (Membrane Biological Reactor)
- Sistemas de biomasa adherida, siendo los más representativos:
  - Lechos Bacterianos
  - Lechos Sumergidos
  - Biodiscos o CBR (Contactor Biológico Rotatorio)

Tanto en los sistemas de biomasa suspendida como adherida es necesario eliminar y procesar el exceso de biomasa para mantener un rendimiento y unas condiciones de operación adecuadas. La separación de la biomasa del agua tratada habitualmente se efectúa por gravedad en los decantadores secundarios, con la excepción de los SBR, donde la etapa de separación se efectúa en el propio reactor, y en los MBR, donde la separación se efectúa por medio de membranas.

### *3.4. Tratamiento biológico de nitrificación*

La eliminación de nutrientes como el nitrógeno y el fósforo es importante para un tratamiento completo de las aguas residuales, especialmente si el vertido se efectúa en las denominadas zonas sensibles.

El nitrógeno amoniacal se encuentra siempre limitado para el vertido a cauce público, y en muchas ocasiones, también está severamente limitado para el vertido a la red de saneamiento. El nitrógeno amoniacal en forma de amoniaco libre es tóxico para muchos organismos acuáticos como los peces. Además el nitrógeno amoniacal ejerce una demanda de oxígeno considerable en el cauce receptor y es responsable directo de los procesos de eutrofización.



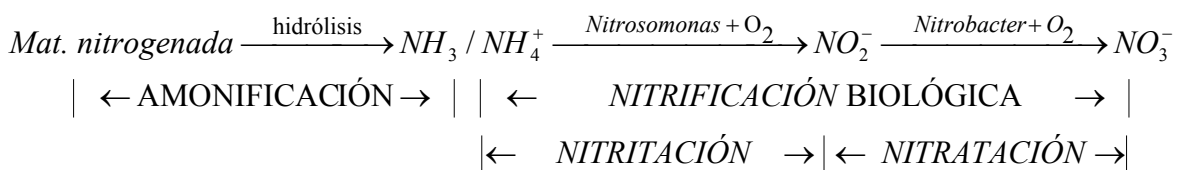
Además puede suponer un gasto adicional de cloro en el caso de desinfección del efluente final.

La eliminación de nitrógeno amoniacal del agua residual se puede efectuar por diferentes vías:

- Oxidación química con cloro hasta nitrógeno gas
- Desorción de amoniaco con aire (*stripping*)
- Intercambio iónico
- Proceso *Anammox*
- Nitrificación/desnitrificación biológica

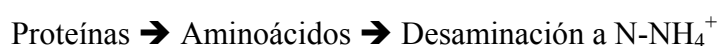
La vía de depuración más ampliamente utilizada por su elevada eficacia de eliminación, sencillez operativa y bajo coste es la nitrificación y posterior desnitrificación biológica.

La oxidación completa de la materia orgánica nitrogenada biodegradable consta de las siguientes etapas:



La amonificación es el proceso biológico por el cual el nitrógeno orgánico es transformado en nitrógeno amoniacal ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ). El proceso de amonificación consta de dos etapas, una primera de hidrólisis enzimática seguido de una etapa de desaminación biológica. Este proceso lo pueden efectuar una amplia variedad de microorganismos tanto aerobios como anaerobios. El proceso de amonificación se considera rápido y sólo está limitado por la velocidad de hidrólisis.

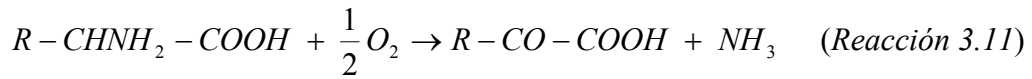
En las aguas residuales de matadero y de la industria cárnica en general, la materia orgánica nitrogenada se encuentra fundamentalmente en forma de proteínas. Las proteínas se degradan hasta  $\text{N-NH}_4^+$  de acuerdo con la siguiente secuencia:



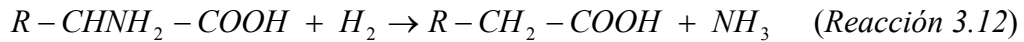
Las proteínas se hidrolizan hasta péptidos o aminoácidos mediante enzimas proteolíticas extracelulares. Posteriormente tiene lugar la etapa de desaminación oxidativa o reductiva de los aminoácidos, de acuerdo con las siguientes reacciones:



- Desaminación oxidativa (condiciones aerobias):



- Desaminación reductiva (condiciones anaerobias):



La concentración relativa de las formas químicas  $NH_3/NH_4^+$  dependerá del pH en el reactor biológico, que será un factor importante para evaluar las posibles inhibiciones biológicas que pueda provocar el  $NH_3$  en determinadas concentraciones. A pH próximos a la neutralidad el  $NH_4^+$  es la especie química predominante.

La nitrificación es un proceso biológico que tiene lugar en dos etapas, oxidándose primero el nitrógeno amoniacal ( $N-NH_4^+$ ) hasta nitrito ( $N-NO_2^-$ ), y posteriormente el nitrito hasta nitrato ( $N-NO_3^-$ ). Los procesos de nitrificación se pueden efectuar, al igual que los de eliminación de la DBO carbonosa, en reactores de biomasa suspendida o de biomasa adherida.

En los procesos de biomasa suspendida lo habitual es efectuar simultáneamente la nitrificación con la eliminación de DBO carbonosa en el mismo reactor (nitrificación de fase única), separándose la biomasa del agua tratada en un clarificador. En aquellos casos en los que existen potenciales sustancias tóxicas o inhibitorias en el agua residual, se utilizan sistemas de biomasa suspendida de doble fase, con dos reactores en serie y sus correspondientes etapas de clarificación. El primer reactor se opera con SRT bajos que no permiten el desarrollo de biomasa nitrificante, y si permite la eliminación de DBO carbonosa, efectuándose la nitrificación en el segundo reactor. El control de la nitrificación a través del SRT se debe a que las bacterias nitrificantes son autótrofas, y tienen un crecimiento mucho más lento que el de las heterótrofas que eliminan DBO carbonosa. La menor velocidad de crecimiento de las bacterias nitrificantes impone trabajar con un SRT mayor en los reactores en los que se efectúa la nitrificación.

En los procesos de biomasa adherida, la mayor parte de la DBO carbonosa debe ser eliminada previamente, para permitir la actuación de las bacterias nitrificantes. Esto se debe a que la mayor velocidad de crecimiento de las bacterias heterótrofas hace que colonicen prioritariamente la superficie del relleno.



### 3.4.1. Microbiología de la nitrificación

La nitrificación es un proceso de dos etapas que implica a dos grupos bacterianos autótrofos. Las bacterias responsables de la oxidación del nitrógeno amoniacal hasta nitrito frecuentemente se denominan en la literatura científica *Nitrosomonas*, aunque este proceso también puede ser efectuado por otros géneros de bacterias autótrofas, como *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosolobus* y *Nitrosorobrio*, por lo que de forma genérica también se denominan *AOB* (*Ammonium Oxidizing Bacteria*). De la misma forma, las bacterias autótrofas responsables de la oxidación del nitrito a nitrato se denominan habitualmente en la literatura científica *Nitrobacter*, aunque el nitrito también es oxidado por otros géneros de bacterias autótrofas, como *Nitrococcus*, *Nitrospira*, *Nitrospina* y *Nitrocystis*, por lo que de forma genérica también se denominan *NOB* (*Nitrite Oxidizing Bacteria*).

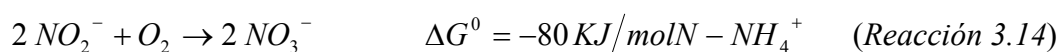
### 3.4.2. Bioquímica de la nitrificación biológica

Las reacciones bioquímicas implicadas en las dos etapas de la nitrificación son:

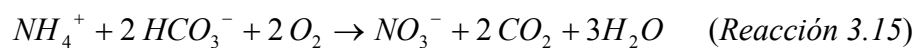
- Nitroso-bacterias (AOB)



- Nitro-bacterias (NOB)



La primera etapa de oxidación libera  $\text{H}^+$  al medio, consumiendo alcalinidad y bajando el pH del medio, mientras que la segunda etapa no influye sobre el pH. La alcalinidad requerida para llevar a cabo la reacción de oxidación completa del  $\text{N-NH}_4^+$  se puede escribir:

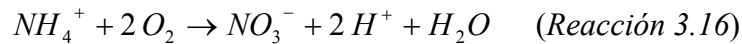


Conforme a la estequiometría de esta reacción, el consumo de alcalinidad será de 7,14 g  $\text{CaCO}_3$  / g  $\text{N-NH}_4^+$  oxidado a  $\text{NO}_3^-$ .

Las bacterias nitrificantes se caracterizan por su baja velocidad de crecimiento y su elevada sensibilidad a las condiciones ambientales, que son los principales inconvenientes de los sistemas de nitrificación biológica.



La reacción total de oxidación del proceso de nitrificación viene dada por la expresión:



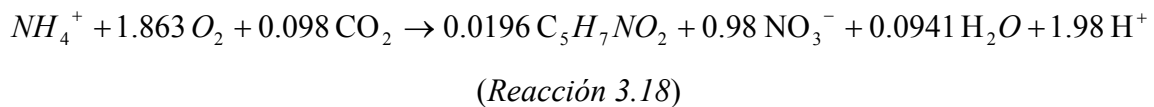
Conforme a la estequiometría de la *Reacción 3.16*, el consumo teórico de oxígeno será de 4,57 g O<sub>2</sub>/g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> oxidado hasta nitrato, consumiéndose 3,43 g O<sub>2</sub> en la oxidación hasta nitrito y 1,14 g O<sub>2</sub> en la oxidación hasta nitrato.

Dada la condición autótrofa de las bacterias nitrificantes, la fuente de carbono que utilizan para la síntesis celular es el carbono inorgánico (CO<sub>2</sub> o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). La asimilación de este carbono junto con N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> para la formación de tejido celular, se puede representar a través de la siguiente reacción de síntesis:



La síntesis autótrofa de bacterias nitrificantes libera oxígeno en el proceso, por lo que el consumo real de oxígeno será inferior al teórico de 4,57 g O<sub>2</sub>/g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

La combinación de los procesos catabólicos y anabólicos a partir de criterios termodinámicos nos conduce hasta la reacción global:

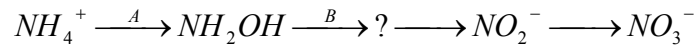


Conforme a la estequiometría de esta reacción, el consumo de oxígeno será de 4,25 g O<sub>2</sub>/g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> oxidado hasta nitrato. El rendimiento en biomasa (Y) conforme a la estequiometría será de 0,16 g SSV/g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, que es un valor muy inferior al de la biomasa heterótrofa aerobia. El consumo de alcalinidad en forma de CaCO<sub>3</sub> es de 7,07 g/g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> oxidado a nitrato, mientras que el consumo de CO<sub>2</sub> para la síntesis celular es de 0,08 g/g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> oxidado a nitrato.

El rendimiento en biomasa del proceso de nitrificación es muy bajo, debido en parte a la condición autótrofa de las bacterias implicadas, que hace necesario reducir un carbono totalmente oxidado (CO<sub>2</sub>), para su posterior incorporación al tejido celular, con el elevado gasto energético que ello conlleva.



La oxidación del amonio a nitrito tiene lugar a través de varias etapas, mientras que la oxidación de nitrito a nitrato tiene lugar en una sola etapa. No se conoce el intermediato que se encuentra entre la hidroxilamina y el nitrito:



Las reacciones A y B se pueden inhibir de forma selectiva con tiourea o hidracina. La N-alil-tiourea se utiliza habitualmente para inhibir la nitrificación en el ensayo de la DBO<sub>5</sub> carbonosa, siendo suficiente una concentración de 1 ppm para efectuar la inhibición.

### 3.4.3. Cinéticas de crecimiento

Para temperaturas inferiores a 28°C, la etapa limitante de la velocidad global del proceso es la oxidación del N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> hasta NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (Gil y Choi, 2001), siendo los modelos cinéticos propuestos del tipo saturación con exceso de oxígeno disuelto (OD) disponible:

$$\mu_n = \left( \frac{\mu_{n\text{máx}} \cdot N}{K_N + N} \right) - b_n \quad (\text{Ecuación 3.26})$$

donde:

$\mu_n$  es la velocidad neta de crecimiento de las bacterias nitrificantes (kg nueva biomasa/kg biomasa.d)

$\mu_{n\text{máx}}$  es la velocidad de crecimiento específica máxima de las bacterias nitrificantes (kg nueva biomasa/kg biomasa.d)

$N$  es la concentración de nitrógeno amoniacal (g/m<sup>3</sup>)

$K_N$  es la constante de saturación (g/m<sup>3</sup>)

$b_n$  es el coeficiente de descomposición endógena de las bacterias nitrificantes (kg biomasa descompuesta/kg biomasa.d)

En la literatura existe un amplio rango de valores para  $\mu_{n\text{máx}}$  en función de la temperatura. A 20°C,  $\mu_{n\text{máx}}$  varía entre 0,25 y 0,77 kg SSV/kg SSV.d. Este amplio rango puede ser debido a la sensibilidad de los procesos de nitrificación a la presencia de sustancias inhibidoras. De cualquier forma, los valores de  $\mu_{n\text{máx}}$  son mucho más bajos que los de los microorganismos



heterótrofos, por lo que se requiere de SRT mayores en los procesos aerobios con nitrificación. Los valores del SRT que se aplican habitualmente en las plantas de nitrificación, son de 10 a 20 días a 10°C, y de 4 a 7 días a 20°C. Por encima de 28°C, se debe considerar tanto la cinética de oxidación de amonio a nitrito, como la de nitrito a nitrato.

En un sistema de nitrificación de fangos activados totalmente aclimatado, la concentración de  $N\text{-NO}_2^-$  puede ser inferior a 0,1 mg/l, mientras que la de  $N\text{-NH}_4^+$  puede estar situada entre 0,5 y 1,0 mg/l. Estos valores tan bajos se deben a que los valores de la constante de saturación  $K_N$  son también bajos.

En el arranque de los procesos de nitrificación suele ser habitual una acumulación inicial de  $N\text{-NO}_2^-$ , debido al desfase temporal en el crecimiento de las *AOB* con respecto a las *NOB*. En los últimos años se han desarrollado procesos de tratamiento en los que únicamente se promueve la etapa de nitrificación (oxidación del amonio hasta nitrito), mediante la eliminación o inhibición de las *NOB*, y una posterior etapa de desnitrificación (reducción del nitrito a nitrógeno gas), en lugar de una nitrificación y desnitrificación completa, con objeto de rebajar los costes del tratamiento (Fux et al., 2003). El proceso de este tipo más conocido es el SHARON (Single reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite) (Hellings et al., 1998). La conversión del amonio en nitrito también puede ser aprovechada para la aplicación de un posterior proceso de eliminación de tipo *Anammox*.

La velocidad de crecimiento de las bacterias nitrificantes presenta una dependencia importante de la concentración de OD, por lo que la expresión de la velocidad de crecimiento se puede reescribir de la siguiente forma (Ossenbruggen et al., 1996):

$$\mu_n = \left( \frac{\mu_{n\text{máx}} \cdot N}{K_N + N} \right) \cdot \left( \frac{OD}{K_{O_2} + OD} \right) - b_n \quad (\text{Ecuación 3.27})$$

donde:

$OD$  es la concentración de oxígeno disuelto ( $\text{g/m}^3$ )

$K_{O_2}$  es la constante de saturación para el oxígeno ( $\text{g/m}^3$ ).

Las bacterias nitrificantes son más sensibles a las concentraciones bajas de OD que las bacterias aerobias heterótrofas. La nitrificación puede tener lugar con concentraciones muy altas de oxígeno (hasta  $60 \text{ g/m}^3$ ).





En la Tabla 3-11 se muestran los valores habituales de los parámetros cinéticos implicados en los procesos de nitrificación.

Tabla 3-11. Parámetros cinéticos de los procesos de nitrificación a 20°C (Henze, 1999)

Símbolo	Unidades	<i>AOB</i>	<i>NOB</i>	Proceso total
$\mu_{n\text{máx}}$	d <sup>-1</sup>	0,6-0,8	0,6-1,0	0,6-0,8
$K_N$	g N-NH <sub>x</sub> /m <sup>3</sup>	0,3-0,7	0,8-1,2	0,3-0,7
$K_{O_2}$	g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	0,5-1,0	0,5-1,5	0,5-1,0
$Y_{máx}$	g SSV/g N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> formado	0,10-0,12	0,05-0,07	0,15-0,20
$b_n$	d <sup>-1</sup>	0,03-0,06	0,03-0,06	0,03-0,06

#### 3.4.4. Influencia de los parámetros ambientales

La nitrificación se encuentra afectada por una serie de parámetros ambientales, como son, la temperatura, el pH y la presencia de tóxicos e inhibidores.

##### Dependencia de la temperatura

La expresión matemática que relaciona la velocidad de crecimiento de las bacterias nitrificantes con la temperatura es la misma que para los microorganismos heterótrofos aerobios (Ecuación 3.22):

$$\mu_{máx}(T) = \mu_{máx,20^{\circ}\text{C}} \cdot \exp[\kappa \cdot (T - 20)]$$

La expresión es aplicable en el rango de temperaturas comprendido entre 10 y 22°C. A temperaturas más altas (30-35°C), la velocidad de crecimiento es constante, y por encima de 35-40°C disminuye hasta hacerse cero. Al contrario que en otros procesos biológicos de tratamiento de aguas residuales, no se conocen bacterias nitrificantes termófilas (50-60°C).

Las variaciones bruscas de la temperatura afectan severamente a la actividad de las bacterias nitrificantes.



### Dependencia del pH

El proceso de nitrificación es sensible al pH y la velocidad disminuye considerablemente para valores de pH por debajo de 6,8. Para valores de pH comprendidos entre 5,8 y 6,0, la velocidad de nitrificación puede llegar a ser entre un 10 y un 20% de la que tiene lugar a un pH 7. El rango de pH óptimo para el proceso de nitrificación se sitúa entre 7,8 y 8,0 (Antoniou et al., 1990, Bae et al., 2001 y Park et al., 2007).

En aquellas aguas residuales con una alcalinidad baja, será necesario añadir alcalinidad exógena para mantener unos valores adecuados de pH. La cantidad de alcalinidad que será necesario añadir dependerá de la alcalinidad inicial del agua y de la cantidad de  $\text{N-NH}_4^+$  a oxidar. La alcalinidad se puede añadir en forma de cal, NaOH,  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{Mg(OH)}_2$ .

### Relación $\text{DBO}_5/\text{NKT}$

La proporción de microorganismos nitrificantes viene marcada entre otros factores por el valor de la relación  $\text{DBO}_5/\text{NKT}$  (Metcalf y Eddy, 1995), que se muestra en la Tabla 3-12.

Tabla 3-12. Abundancia de organismos nitrificantes en función de la relación  $\text{DBO}_5/\text{NKT}$

$\text{DBO}_5/\text{NKT}$	Fracción de nitrificantes	$\text{DBO}_5/\text{NKT}$	Fracción de nitrificantes
0,5	0,350	5	0,054
1	0,210	6	0,043
2	0,120	7	0,037
3	0,083	8	0,033
4	0,064	9	0,029

### Tóxicos e inhibidores

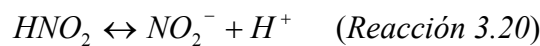
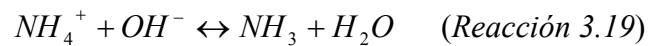
Las bacterias nitrificantes son sensibles a una amplia variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, y además lo son a concentraciones inferiores a las que afectan a los microorganismos heterótrofos aerobios. En algunos casos la toxicidad puede ser suficiente para matar a las bacterias nitrificantes. Esta sensibilidad a los compuestos tóxicos, convierte a las bacterias nitrificantes en buenos indicadores de su presencia en bajas concentraciones en las aguas residuales. Los compuestos tóxicos pueden ser disolventes orgánicos, aminas, proteínas, taninos, compuestos fenólicos, alcoholes, cianatos, éteres, carbamatos, benceno,



entre otros. Debido a la gran variedad de compuestos que pueden inhibir la nitrificación, en algunos casos es complicado determinar la fuente exacta de toxicidad.

Los metales también pueden actuar como inhibidores, entre ellos, el Ni (>0,25 mg/l), el Cr (>0,25 mg/l) y el Cu (>0,10 mg/l).

Los sustratos utilizados por las bacterias nitrificantes, en sus formas no ionizadas  $\text{NH}_3$  y  $\text{HNO}_2$ , pueden actuar como inhibidores a concentraciones altas, debido a su capacidad para atravesar la membrana celular (Henze, 1997). Puesto que estas especies se encuentran formando parte de equilibrios químicos, la temperatura y el pH controlarán su concentración relativa en el medio:



Para las *Reacciones de equilibrio 3.19 y 3.20* se han propuesto las siguientes ecuaciones para el cálculo del  $\text{NH}_3$  y del  $\text{HNO}_2$  en forma libre (Anthonisen et al., 1976):

$$\text{NH}_3 \text{ (mg/l)} = \frac{17}{14} \cdot \frac{[\text{N} - \text{NH}_4^+] \cdot 10^{\text{pH}}}{\exp[6344/(273 + T)] + 10^{\text{pH}}} \quad (\text{Ecuación 3.28})$$

$$\text{HNO}_2 \text{ (mg/l)} = \frac{46}{14} \cdot \frac{[\text{N} - \text{NO}_2^-]}{\exp[-2300/(273 + T)] \cdot 10^{\text{pH}}} \quad (\text{Ecuación 3.29})$$

donde  $\text{N-NH}_4^+$  es la concentración de nitrógeno amoniacal total (mg/l),  $\text{N-NO}_2^-$  la de nitrógeno en forma nitrito total (mg/l) y T es la temperatura en °C.

Valores altos de pH aumentan la concentración de  $\text{NH}_3$  y disminuyen la de  $\text{HNO}_2$ , y al contrario ocurre con los valores bajos del pH.

Las *NOB (Nitrobacter)* son mucho más sensibles a la concentración de  $\text{NH}_3$  que las *AOB (Nitrosomonas)*. Así, la inhibición de las *NOB* tiene lugar con concentraciones de  $\text{NH}_3$  comprendidas entre 0,1 y 1,0 mg N- $\text{NH}_3$ /l, mientras que la inhibición de las *AOB* requiere de concentraciones comprendidas entre 10 y 150 mg N- $\text{NH}_3$ /l (Anthonisen et al., 1976).

Otros autores señalan que la inhibición de las *NOB* tiene lugar con concentraciones más altas de  $\text{NH}_3$ , comprendidas entre 1 y 5 mg N- $\text{NH}_3$ /l (Abeling y Seyfried, 1992), o entre 6,6 y 8,9 mg N- $\text{NH}_3$ /l (Mauret et al., 1996).



Yang et al., (2004) encontraron que una concentración de 9,2 mg N-NH<sub>3</sub>/l provoca la inhibición de las *NOB* y la consiguiente acumulación de nitrito en el reactor, siendo además suficiente una concentración de 18,0 mg N-NH<sub>3</sub>/l, para la completa inhibición del proceso de nitrificación, lo que sitúa el nivel de inhibición de las *AOB* en la parte baja del intervalo de 10-150 mg N-NH<sub>3</sub>/l propuesto por Anthonisen et al., 1976.

Otros estudios (U.S. EPA, 1993) sitúan los niveles de inhibición de las *AOB* a pH 7 y 20°C, entre 20-100 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/l.

### *3.5. Tratamiento avanzado en reactores biológicos de membrana*

La cada vez más restrictiva legislación ambiental de la Unión Europea está generando una necesidad creciente de sistemas capaces de eliminar porcentajes muy elevados de materia orgánica y de nutrientes, generando efluentes de elevada calidad aptos para su vertido a cauce público o incluso su reutilización.

Además, el endurecimiento de la normativa de vertido a la red de saneamiento público para las aguas residuales industriales, hace que en muchas ocasiones los tratamientos convencionales de los que dispone la industria sean incapaces de alcanzar el nivel de calidad exigido, existiendo habitualmente limitaciones de espacio para las ampliaciones necesarias.

Estas situaciones ocasionan que el sector del tratamiento de aguas residuales tienda cada vez más al desarrollo de tecnologías avanzadas capaces de proporcionar elevados rendimientos de depuración por unidad de superficie construida. En este contexto, la tecnología de biorreactores de membrana (MBR) se muestra como la tecnología disponible más adecuada.

#### *3.5.1. Tecnología MBR*

Los reactores biológicos de membrana combinan la acción de un reactor biológico de biomasa suspendida, con una etapa de separación física de la biomasa y el agua tratada mediante membranas, que sustituye al proceso convencional de decantación secundaria. La gran ventaja de los sistemas MBR es su capacidad de mantener elevadas concentraciones de biomasa (SSVLM) en el reactor biológico, gracias a la presencia de una barrera física (membrana) que permite retener todos los microorganismos, proporcionando un control perfecto sobre la edad del fango (SRT). Las membranas que se emplean habitualmente en estos procesos son de

microfiltración (MF), con un tamaño de poro comprendido entre 0,1 y 0,4  $\mu\text{m}$ , suficientes para la retención de los microorganismos, aunque también está extendido el uso de membranas de ultrafiltración (UF), que además permiten la retención de virus y macromoléculas orgánicas. Las membranas de nanofiltración (NF) y de ósmosis inversa (OI) apenas se utilizan en el tratamiento de aguas residuales, salvo en aplicaciones concretas de reutilización del agua, recuperación de subproductos valiosos o eliminación de materia orgánica soluble refractaria. En la Figura 3-9 se muestran los rangos de filtración en función del tamaño de poro o corte molecular.

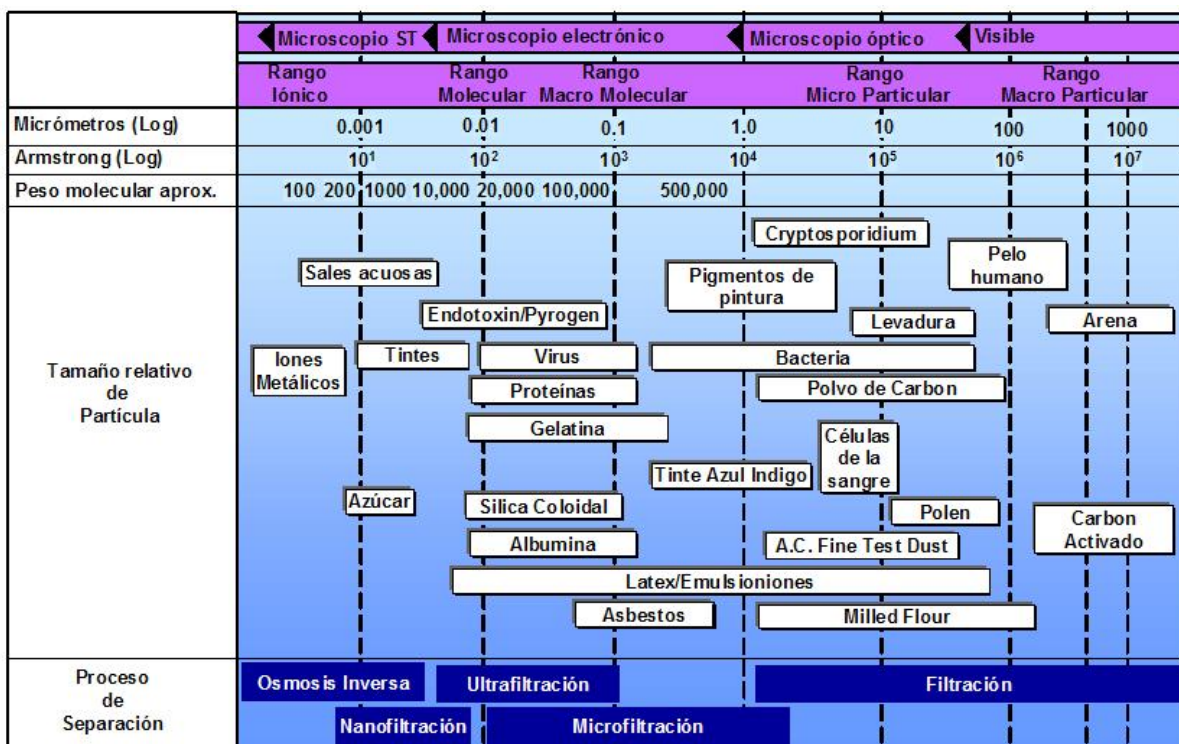


Figura 3-9. Espectro de la filtración

Los MBR se están utilizando con éxito tanto para el tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales (Sun et al., 2007; Pollice et al., 2006; Zhang et al., 2003), así como en aplicaciones de reutilización del agua, debido a la elevada calidad del efluente final. En función del proceso biológico asociado, los MBR se dividen en aerobios, anóxicos, aerobios/anóxicos y anaerobios. En función de la ubicación del módulo de membranas se dividen en externos y sumergidos.

La tecnología MBR surgió en Estados Unidos y Japón, como consecuencia de las elevadas restricciones de espacio para la ampliación de plantas depuradoras y los niveles de calidad exigidos al efluente para su reutilización. La mayor parte de los sistemas MBR del mundo son



aerobios, con un 98%, frente a sólo un 2% de anaerobios. De los MBR construidos el 55% son sumergidos, frente al 45% de externos (Judd y Judd, 2006).

### 3.5.2. Tipos de membranas

Las membranas empleadas en el tratamiento de aguas residuales habitualmente están formadas por una fina capa filtrante denominada piel (entre 0,20 y 0,25  $\mu\text{m}$  de espesor), apoyada sobre un material con tamaño de poro superior y que aporta la resistencia mecánica necesaria a la membrana, que se denomina soporte.

En función del material de fabricación las membranas se clasifican en:

- Orgánicas (poliméricas): construidas en poliestireno, acetato de celulosa, nitrato de celulosa, fluoruro de polivinilideno (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE), polietersulfona (PES), polisulfona (PS), poliacrilonitrilo (PAN), poliamida (PA), policarbonato (PC), polipropileno (PP), etc.
- Inorgánicas (cerámicas, metálicas y de vidrio): carbón/ $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , aleaciones de paladio, aluminio, etc.

Por su menor coste y suficiente selectividad para el objetivo propuesto de eliminación de contaminantes, las membranas orgánicas son las que habitualmente se utilizan en el tratamiento de aguas residuales.

Las membranas se agrupan en módulos, donde se unifica la alimentación y permeación de todas ellas. En función de su disposición en los módulos, las membranas pueden tener las siguientes configuraciones:

- Plana
- Espiral
- Tubular
- Fibras huecas

La configuración espiral apenas se emplea en el tratamiento de aguas residuales, debido a que es la más propensa a la obturación por sólidos.

### 3.5.3. Ensuciamiento de las membranas

El ensuciamiento de las membranas consiste en la deposición y acumulación de sólidos en la superficie de la membrana y en el interior de los poros (Meng et al., 2006). El ensuciamiento de las membranas representa, junto con su elevado coste, el principal inconveniente de esta tecnología (van Dijk y Roncken, 1997; Judd y Till, 2000; Chang et al., 2001; Kim et al., 2001), debido a que disminuye su permeabilidad y modifica su selectividad, por lo que es de vital importancia optimizar las limpiezas y las condiciones de operación para maximizar el rendimiento hidráulico de las membranas.

Existen diferentes resistencias hidráulicas acumuladas en la operación de la membrana que ocasionan pérdidas de carga y la consiguiente disminución del flujo de permeación:

- Resistencia intrínseca de la membrana ( $R_m$ )
  - Resistencia debida a la polarización de concentración ( $R_{pc}$ )
  - Resistencia debida a fenómenos de adsorción de macromoléculas ( $R_a$ )
  - Resistencia por formación de capa de gel, torta o *cake layer* ( $R_g$ )
  - Resistencia por obstrucción de los poros ( $R_{op}$ )
- } Ensuciamiento

La resistencia total del proceso de filtración en membrana será:

$$R_t = R_m + R_{pc} + R_a + R_g + R_{op}$$

El hecho de que los sistemas MBR contengan materia orgánica junto con microorganismos y sus metabolitos, hace que los mecanismos de ensuciamiento sean aún más complejos que los de los procesos convencionales de separación de sustancias con membranas.

La naturaleza del licor de mezcla en términos de concentración de SSTLM, el tamaño medio de los flóculos biológicos, la concentración de sustancias poliméricas extracelulares (EPS) y de productos microbianos solubles (SMP) son parámetros clave en la velocidad de ensuciamiento de las membranas en los MBRs. Yamamoto et al., 1994, determinaron que la densidad de flujo de permeación ( $J$ ) disminuía de forma abrupta en un MBR sumergido si los SSTLM superaban los 40 g/l; Bai y Leow, 2002, determinaron que los tamaños de partícula más pequeños eran determinantes para el ensuciamiento de la membrana; Bouhabila et al., 2001, determinaron que las contribuciones relativas al ensuciamiento de membranas, eran de un 24% para los sólidos suspendidos, un 50% para la materia coloidal y un 26% para la



materia disuelta; Lee et al., 2001 y Nagaoka et al., 1996, identificaron las EPS como el principal factor biológico de ensuciamiento de las membranas, aunque su presencia también sea necesaria para una correcta floculación de la biomasa; Huang et al., 2000 y Lee et al., 2002, determinaron que cuanto mayor era la concentración de SMP, más rápidamente se ensuciaba la membrana.

Otros factores que influyen en el ensuciamiento de las membranas en los MBR, son la densidad de flujo de permeado (J) y la presión transmembrana establecida (TMP) (Tradieu et al., 1998; Fan et al., 2000), el tiempo de retención celular (SRT) (Lee et al., 2003; Shin et al., 2003) y la relación alimento/microorganismo (F/M) (Rosenberger y Kraume, 2002).

Parece claro que el ensuciamiento más importante en los MBR es el debido a la deposición de componentes orgánicos de la alimentación y del licor de mezcla sobre la superficie de la membrana. Este ensuciamiento se desarrolla mediante tres mecanismos posibles en función del tamaño de los sólidos:

1. Estrechamiento del poro: ocurre cuando el tamaño de los sólidos es inferior al tamaño del poro.
2. Taponamiento del poro: tiene lugar cuando el tamaño de los sólidos es muy similar al del poro.
3. Formación de torta en superficie (*cake-layer*): ocurre cuando la mayor parte de la materia sólida de la alimentación tiene un tamaño mayor al de los poros.

Las principales estrategias que se emplean para reducir el ensuciamiento de las membranas son (Tragard, 1989; Mohammadi et al., 2002 y Le Clech et al., 2006):

- Pretratamiento de la alimentación
- Periodos de relajación de la membrana (ausencia filtración)
- Contralavados periódicos de la membrana (*backwashing o backflushing*)
- Limpieza química y enzimática de la membrana

#### 3.5.4. MBRs frente a sistemas de tratamiento convencionales

Las principales ventajas de los sistemas MBR frente a los convencionales son:





- Elevada calidad del efluente (desinfección), al permitir una completa retención de los microorganismos, lo que puede posibilitar su reutilización.
- Estabilidad temporal de la calidad del efluente, consecuencia del tratamiento físico de filtración aplicado.
- Mayor acomodación a variaciones de carga y caudal (estacionales y/o punta).
- Se pueden mantener concentraciones muy altas de SSTLM, al no estar limitado por el proceso de decantación secundaria del fango.
- Pueden operar con OLR altas y HRT bajos, como consecuencia de la mayor concentración de biomasa por unidad de volumen de reactor.
- Menores requerimientos espaciales y menores costes de obra civil al disminuir el volumen de reactor biológico necesario y suprimirse la etapa de decantación secundaria.
- El carácter modular de la instalación facilita futuras ampliaciones.
- Permiten un perfecto control del SRT y su independencia del HRT, por lo que se puede operar con valores altos del SRT que favorezcan el desarrollo de bacterias de lento crecimiento, como las nitrificantes, siendo sistemas muy adecuados para la eliminación de nutrientes (Yeom et al., 1999; Hibiya et al., 2003).
- Menor producción de fangos en exceso al poder operar con SRT elevados.
- El proceso se hace totalmente independiente de las características de sedimentabilidad del fango (eliminación de problemas de *bulking*).
- Es posible incrementar el tiempo de residencia en el reactor biológico de macromoléculas orgánicas lentamente biodegradables.
- Rápida puesta en marcha del proceso por la completa retención de microorganismos.

Los principales inconvenientes de la tecnología MBR frente a la convencional son, sin embargo:

- Elevado coste y tiempo de vida limitado de las membranas.
- Mayor consumo energético asociado al proceso de filtración.
- Ensuciamiento de las membranas y necesidad de limpiezas químicas

Con este balance de ventajas e inconvenientes, la tecnología MBR es especialmente competitiva cuando aparece alguno de los siguientes condicionantes:

- Necesidad de un grado de depuración elevado: vertido a cauce público, zonas sensibles o pago de un canon de vertido elevado.
- Reutilización del agua tratada, que puede venir impuesta por la escasez de agua en la zona o suponga un valor añadido a considerar. Las variables económicas implicadas son el precio del agua de red o las posibles subvenciones por reutilización.
- Disponibilidad limitada de espacio para la instalación de una planta depuradora, o la necesidad de ampliar la capacidad de tratamiento de una planta convencional ya existente, sin posibilidades de ampliar su superficie.
- Necesidad de tratar efluentes industriales complejos, con componentes orgánicos lentamente biodegradables, elevada concentración de nutrientes, alta salinidad, etc.
- Necesidad de disminuir la producción de fangos biológicos.

### 3.5.5. Configuraciones de MBR

Los MBR se pueden operar de forma aerobia, anóxica o anaerobia, existiendo dos configuraciones principales, externo y sumergido, y este último se puede dividir a su vez en sumergido interno y sumergido externo. En las siguientes figuras se muestra de forma esquemática las posibles configuraciones de MBR aerobio:

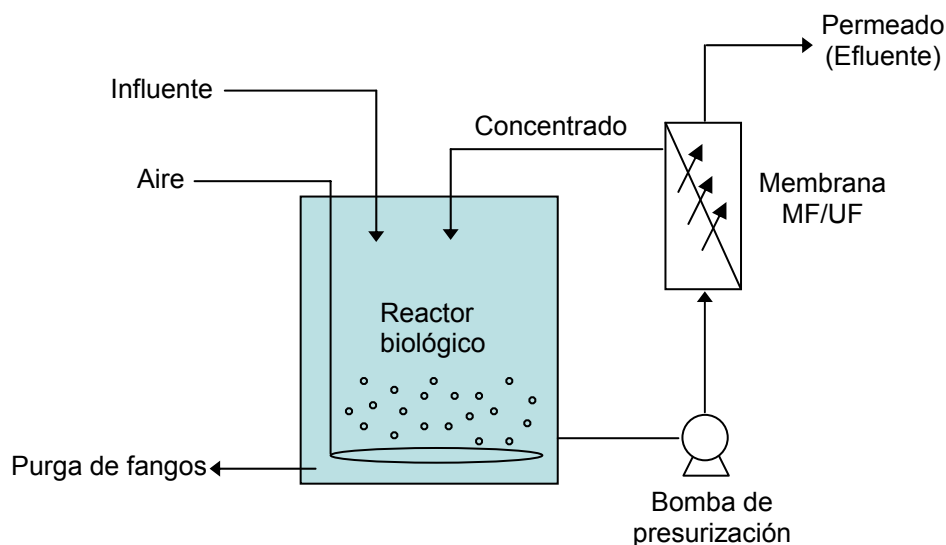


Figura 3-10. MBR externo

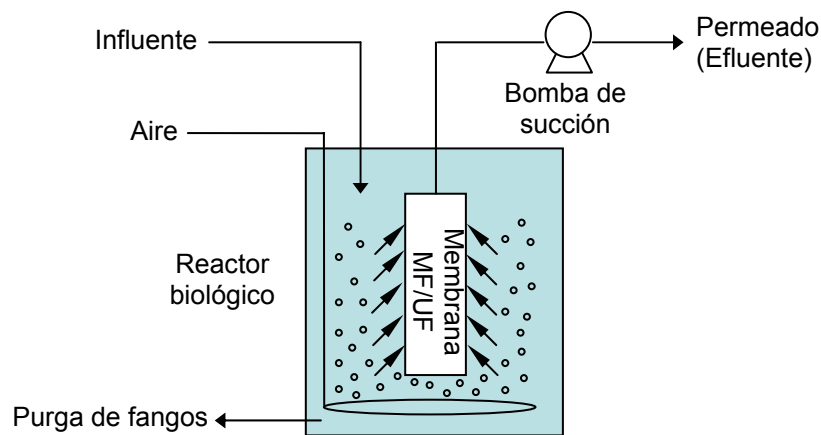


Figura 3-11. MBR sumergido interno

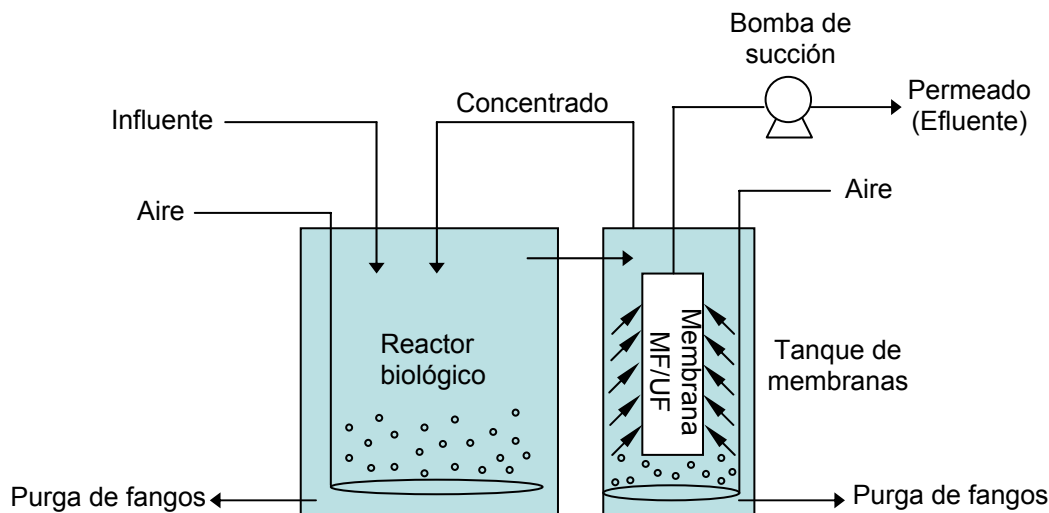


Figura 3-12. MBR sumergido externo

Los MBRs sumergidos anaerobios y anóxicos se construyen de la misma forma, dotándoles de algún tipo de agitación mecánica para la homogeneización del medio de reacción, así como crear turbulencias alrededor del módulo de membrana, con el fin de disminuir el ensuciamiento en el caso de la conformación sumergida. En el caso de los MBR sumergidos anaerobios el biogás producido se puede emplear para la agitación del medio, y de esa forma movilizar las membranas y disminuir el ensuciamiento.

### 3.5.6. MBRs externos frente a sumergidos

Los MBR externos habitualmente operan con membranas tubulares de filtración tangencial alojadas en un módulo externo al reactor biológico; los MBR sumergidos emplean fibras huecas o membranas planas.



La disminución del ensuciamiento de la superficie filtrante en membranas tubulares de filtración tangencial, se consigue con la aplicación de una elevada velocidad superficial que impide la deposición de sólidos. En el caso de las fibras huecas y las membranas planas, la disminución del ensuciamiento se consigue agitando el agua en contacto con su superficie mediante la introducción de aire o algún medio de agitación mecánica; la principal diferencia entre ambas membranas es que las planas permanecen estáticas y la turbulencia creada barre su superficie, mientras que en las fibras huecas la turbulencia creada además de barrer su superficie las pone en movimiento.

Los MBR externos operan con una elevada presión transmembrana, que permite obtener elevadas densidades de flujo (J), comprendidas habitualmente entre 70 y 150 l/h.m<sup>2</sup> pero a costa de un elevado coste energético asociado y de frecuentes lavados químicos. El consumo eléctrico de esta filtración a presión se sitúa entre 3 y 4 kwh/m<sup>3</sup> agua tratada.

Los MBR sumergidos operan a vacío, aplicando una ligera succión sobre la membrana, por lo que estos sistemas trabajan con una presión transmembrana baja y limitada a la cantidad de vacío aplicable y la presión que ejerza la columna de agua en la que se encuentran sumergidos. Esta forma de filtración hace que su coste energético asociado sea mucho más bajo que el de los MBR externos, entre 0,3 y 0,5 kwh/m<sup>3</sup> agua tratada, pero a costa de un rendimiento hidráulico mucho más bajo, con una J máxima de 25 l/h.m<sup>2</sup>.

Para tratar un mismo caudal, los MBR sumergidos requieren de una mayor superficie de membrana que los externos, lo que se traduce en unos mayores costes de adquisición y reposición de las membranas, a pesar de que su coste por unidad de superficie suele ser inferior al de las externas (40 euros/m<sup>2</sup> planas de Kubota<sup>®</sup>, 20 euros/m<sup>2</sup> planas Mitsubishi<sup>®</sup>, 150 euros/m<sup>2</sup> fibras huecas Porous Fibers<sup>®</sup>). Sin embargo el coste energético por volumen de agua tratada inclina el balance económico hacia los MBR sumergidos siempre que traten caudales superiores a los 1.500 m<sup>3</sup>/d, por lo que preferentemente será el sistema más adecuado para el tratamiento de aguas residuales urbanas.

El coste energético del agua tratada en el proceso convencional de fangos activados se sitúa entre 0,2 y 0,3 kwh/m<sup>3</sup>, por lo que en términos energéticos el coste del tratamiento en un MBR sumergido será de aproximadamente el doble, frente a las más de diez veces del externo. A favor de los MBR los menores costes de gestión de fangos biológicos en exceso, que en procesos convencionales pueden llegar a suponer entre el 50-60% del coste total del tratamiento (Egemen et al., 2001), junto con la calidad y estabilidad del agua obtenida.



La configuración externa, caracterizada por una elevada velocidad tangencial comunicada al fluido, aporta un estrés hidráulico elevado a los flóculos biológicos, cuya rotura incide negativamente en el ensuciamiento de la membrana, tanto por su disminución del tamaño medio (aumenta la resistencia del *cake layer*) como por la mayor liberación de sustancias poliméricas extracelulares (Chang et al., 2001). El punto positivo de la rotura de flóculos es que se mejora la transferencia del sustrato y del oxígeno.

La configuración sumergida ejerce un menor estrés hidráulico sobre los flóculos biológicos, que alcanzan un tamaño entre 10 y 20 veces superior a los flóculos de los sistemas externos (Zhang et al., 1997), lo que repercute en un menor ensuciamiento de la membrana.

Los MBR externos requieren de espacio suficiente en la planta depuradora para la instalación de los módulos de filtración y los equipos de bombeo, frente a los sistemas sumergidos, que se pueden introducir directamente en el reactor biológico con un importante ahorro de espacio, por lo que estos últimos son los más adecuados para ampliar la capacidad de plantas depuradoras obsoletas.

Los MBR externos pueden operar con concentraciones de SSTLM muy elevadas, de hasta 35 g/l, frente a los MBR sumergidos, cuya concentración habitualmente está limitada a 8-12 g/l para poder mantener flujos de operación razonables de 12 l/h.m<sup>2</sup> (Ueda et al., 1996); sin embargo, también se han operado MBR sumergidos con concentraciones de SSTLM tan altas como en los externos (30-40 g/l), pero su éxito estaba condicionado a unas buenas condiciones de floculación que evitasen un ensuciamiento severo de la membrana (Lee et al., 2001).

En las condiciones de operación más habituales de los MBRs para tratar una misma carga orgánica, el volumen de reactor biológico necesario en la configuración externa será aproximadamente la tercera parte del necesario para la configuración sumergida, consecuencia de su mayor concentración de biomasa. De esta forma, la configuración externa puede tratar OLR tres veces mayores que la sumergida, siempre y cuando el proceso no esté limitado por la transferencia de oxígeno. Este factor es más importante en el caso de MBR anaerobios (AnMBR), donde la configuración externa permite tratar cargas más elevadas que la sumergida, al ser un proceso biológico no dependiente de la transferencia de oxígeno.

La mayoría de los AnMBR se construyen en configuración externa. Su aplicación a escala real es muy baja, debido a que no consiguen mejorar en exceso la operación de otros reactores



anaerobios ya existentes y bien conocidos, puesto que se ha comprobado que aunque acumulen grandes cantidades de biomasa anaerobia metanogénica, su actividad disminuye drásticamente (más del 50%) con las fuerzas de cizalladura ejercidas durante la filtración (Brockmann y Seyfried, 1997), por lo que alcanzan OLR similares o incluso inferiores a las de otros reactores anaerobios. Otros factores que influyen negativamente en su aplicación, es que estos sistemas no eliminan nitrógeno y, en muchos casos, no proporcionan una calidad de agua suficiente para su reutilización o incluso para su vertido a cauce público. En la mayoría de los casos referenciados, los rendimientos de depuración obtenidos no justifican la elevada inversión que requieren estos sistemas.

En la Tabla 3-13 se muestra una comparativa entre los parámetros de operación de un proceso convencional de fangos activados frente a los de MBRs aerobios.

Tabla 3-13. Comparación de parámetros operacionales habituales en sistemas aerobios

Sistema (aerobio)	Fangos activados	MBR externo	MBR sumergido
OLR (kg DQO/m <sup>3</sup> ·d)	0.5-1.0	2.0-10.0	2.0-3.5
F/M (kg DQO/kg SSV·d)	0.1-0.4	0.05-0.3	0.05-0.3
SSTLM (g/l)	2-4	8-35	8-12
SRT (d)	5-15	>30	>30
OD (mg/l)	1-2	2-4	2-4
SST efluente (mg/l)	15-50	0	0

Aunque los MBR externos requieren de limpiezas químicas más frecuentes que los sumergidos, éstas se efectúan de forma más cómoda, al igual que las operaciones de mantenimiento sobre las membranas, debido a que su ubicación fuera del reactor permite un mejor acceso, y una menor interferencia sobre el proceso biológico.

Una importante limitación operativa de los MBR sumergidos internos es la necesidad de sacar fuera del reactor el módulo de membranas para su posterior limpieza química en una cuba diseñada a tal efecto. Sacar el módulo del reactor conlleva la necesidad de instalar un polipasto para efectuar dicha operación y la necesidad de contar con un depósito para efectuar la limpieza. Si se tiene en cuenta que para operar con densidades de flujo aceptables es necesario limpiar químicamente las membranas sumergidas cada 7-15 días con aguas



industriales, y cada 15-60 días con aguas urbanas, es de un gran interés a nivel operativo poder alargar la frecuencia de dichas limpiezas, aunque sea a costa de operar con J más bajas pero estables en el tiempo. La principal estrategia de limpieza de las membranas dentro del reactor, excluyendo los imprescindibles contralavados con permeado, consiste en aplicar una aireación extra sobre ellas, creando las turbulencias necesarias para impedir la deposición de sólidos en su superficie. Otra estrategia utilizada para alargar la limpieza de las membranas sumergidas, consiste en dosificar pequeñas cantidades de NaClO en el permeado utilizado en el contralavado, para de esta forma evitar una colonización biológica masiva de la membrana, existiendo siempre el riesgo de introducir dosis excesivas para el correcto funcionamiento del proceso biológico.

En lo que respecta a la limpieza de la membrana, los MBR sumergidos externos presentan ventajas frente a los sumergidos internos, puesto que no requieren sacar la membrana del módulo de separación para efectuar la limpieza química. Otra ventaja operativa de estos sistemas es que permiten aislar las necesidades de aireación del reactor biológico (fijar un valor adecuado de oxígeno disuelto, burbuja fina para mejor transferencia, menor estrés mecánico en los flóculos, etc), con las necesidades de aireación para limpieza del módulo de membrana (caudal de aire adecuado, burbuja más gruesa, etc). Para efectuar las limpiezas químicas se vacía el tanque de separación (purga de fangos), aislándose del reactor biológico para la introducción de los reactivos químicos. La principal desventaja del MBR sumergido externo es la necesidad de compartimentar el reactor biológico para crear el tanque de separación en el que irá ubicado el módulo de membrana, aunque el volumen necesario de reactor no aumente con respecto a la configuración sumergida interna, siendo igual de ventajoso con respecto al espacio ocupado frente a los MBR externos.



## **4. MÉTODOS ANALÍTICOS**





A continuación se exponen los métodos analíticos empleados para la cuantificación de los parámetros físico-químicos analizados en todos los experimentos llevados a cabo durante la realización de este trabajo. La precisión de los métodos se comprobó con sustancias patrón a lo largo de todo el periodo de estudio.

#### 4.1. Demanda química de oxígeno (DQO)

La DQO es una medida indirecta del contenido de materia orgánica y compuestos oxidables presentes en una muestra de agua residual. Se ha utilizado el método 5220C propuesto en *Standard methods for examination of water and wastewater* (APHA; 1998), conocido también como método de reflujó cerrado. El método consiste en una oxidación de la muestra utilizando como agente oxidante dicromato potásico 0,2 N en exceso en un medio fuertemente ácido ( $H_2SO_4$ ). Se añade  $Ag_2SO_4$  como catalizador y  $HgSO_4$  como complejante de haluros, lo que evita tanto su oxidación como la del amonio presente en las muestras. La mezcla se digiere durante dos horas en un termostato de bloque metálico a  $150^\circ C$ , y a continuación se valora el exceso de dicromato con sal de Mohr ( $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ ) utilizando ferroína como indicador redox. Junto con las muestras se efectúa un ensayo en blanco con agua destilada y los reactivos, para corregir el gasto de dicromato por los mismos. El resultado se expresa por equivalencia en  $mg O_2/l$ .

$$DQO(mgO_2 / l) = \frac{(B - M) \cdot N \cdot 8.000}{V} \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

donde:

N: normalidad de la sal de Mohr

B: volumen de sal de Mohr gastado en la valoración del blanco

M: volumen de sal de Mohr gastado en la valoración de la muestra

V: volumen de muestra (5 ml)

Se entiende por demanda química de oxígeno total ( $DQO_t$ ), la debida a la totalidad de la materia orgánica presente en la muestra, mientras que la soluble ( $DQO_s$ ), es la debida únicamente a la materia orgánica coloidal y disuelta que es capaz de atravesar un filtro de fibra de vidrio con un tamaño de poro de  $1 \mu m$ .

La precisión del método de análisis de DQO se evaluó con soluciones patrón de biftalato potásico (200, 400, 600 y 800  $mg O_2/l$ ), presentando la medida un error del 2,5% en los



extremos (200 y 800), y del 1% para los valores centrales (400 y 600). La precisión del método es máxima cuando las muestras convenientemente diluidas caen dentro del intervalo de DQO propuesto (200-800 mgO<sub>2</sub>/l). Fuera de él, el error de determinación puede llegar a aumentar hasta el 5%, siendo aún así un error considerablemente bajo, debido a la heterogeneidad intrínseca que habitualmente tienen las aguas residuales.

#### 4.2. *Demanda bioquímica de oxígeno a los 5 días (DBO<sub>5</sub>)*

La demanda bioquímica de oxígeno se usa como una medida de la materia orgánica biodegradable por vía aerobia y se determina a partir de la cantidad de oxígeno requerido para su oxidación en un periodo de tiempo dado. El test mide dos demandas de oxígeno:

- ❖ Demanda carbonosa: la debida a la materia orgánica presente en la muestra y a las sustancias inorgánicas como S<sup>2-</sup> y Fe<sup>2+</sup>
- ❖ Demanda nitrogenada: la debida a la oxidación de las formas reducidas del nitrógeno, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Generalmente las medidas que incluyen las dos demandas de oxígeno no son útiles, por lo que habitualmente se emplea un inhibidor químico para inhibir la oxidación del amonio.

Puesto que la utilización bioquímica del oxígeno es muy lenta, siendo necesarios entre 20 y 28 días para que se oxide el 95-99 %, durante los 5 días en los que se realiza el ensayo de la DBO<sub>5</sub>, sólo se oxida entre el 60 y el 70 % de la materia orgánica. De esta forma, las aguas residuales con materia orgánica fácilmente biodegradable presentarán una relación DBO<sub>5</sub>/DQO comprendida entre 0,6 y 0,7, las de biodegradabilidad media/moderada entre 0,3 y 0,6, y valores inferiores a 0,3 se corresponden con sustancias orgánicas lentamente biodegradables o la presencia de algún inhibidor biológico.

Debido al largo tiempo requerido para el ensayo (al menos 5 días), es conveniente realizar el ensayo de DBO una vez conocida la DQO de la muestra, para poder realizar diluciones apropiadas.

Para realizar el ensayo se toma un pequeño volumen de muestra que se introduce en una botella para incubación de volumen conocido y con tapón de vidrio esmerilado, se enrasa con agua de dilución para DBO<sub>5</sub> que contiene los nutrientes esenciales para los microorganismos (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), además de un inhibidor de la nitrificación



(N-alil-tiourea). Se mide la concentración de oxígeno disuelto y a continuación la muestra se incuba a 20°C en ausencia de luz, midiéndose de nuevo el oxígeno disuelto a los 5 días. El resultado se expresa en mg O<sub>2</sub>/l.

El resultado se corrige considerando la variación de oxígeno disuelto determinada por un ensayo con un blanco realizado en paralelo.

$$DBO_5 (mgO_2 / l) = \frac{(OD_1 - OD_2) - f \cdot (B_1 - B_2)}{P} \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

donde:

OD<sub>1</sub> = oxígeno disuelto inicial en la muestra

OD<sub>2</sub> = oxígeno disuelto al cabo de cinco días en la muestra

B<sub>1</sub> = oxígeno disuelto inicial en el blanco

B<sub>2</sub> = oxígeno disuelto al cabo de cinco días en el blanco

f = fracción en volumen del agua de dilución en la muestra

P = fracción en volumen del agua residual en la muestra

Para evaluar la precisión del método de análisis se preparó una solución patrón de glucosa - ácido glutámico con una DQO de 375 mgO<sub>2</sub>/l, realizándose diferentes diluciones para determinar su DBO<sub>5</sub> (1:100, 1:75, 1:50). Los valores de DBO<sub>5</sub> obtenidos con dos inóculos aerobios distintos se muestran en la Tabla 4-1:

Tabla 4-1. Evaluación del método de análisis de DBO<sub>5</sub>

Inóculo aerobio	1:100	1:75	1:50	DBO <sub>5</sub> media	DBO <sub>5</sub> /DQO
1	230	230	220	227	0,60
2	240	238	227	235	0,62

Como se observa en los resultados, a pesar de que el análisis de la DBO<sub>5</sub> está influenciada por muchos factores debido al carácter biológico del ensayo, los resultados de DBO<sub>5</sub> para una muestra patrón con diferentes diluciones salen muy similares, estando comprendida entre 220 y 240 mgO<sub>2</sub>/l, por lo que a pesar de utilizarse dos inóculos distintos, la reproducibilidad de la medida es buena. La relación DBO<sub>5</sub>/DQO se encuentra en la parte baja del intervalo propuesto para sustancias fácilmente biodegradables (0,6-0,7).



### 4.3. Oxígeno disuelto (OD)

Las medidas de oxígeno disuelto para la DBO<sub>5</sub> se realizaron con un oxímetro de sobremesa ORION 860, con auto-calibrado y electrodo con compensación automática de temperatura y presión. Los resultados se expresan en mg/l.

La medida de oxígeno en el MBR se efectuó con un oxímetro portátil YSI Model 52, con sonda YSI 5239 con corrección automática de temperatura.

### 4.4. Sólidos totales (ST) y volátiles (SV)

Los sólidos totales se determinan secando un volumen de muestra conocido en la estufa a 105°C, hasta peso constante (habitualmente 24 horas).

$$ST(mg/l) = \frac{P_1 - P_2}{V} \quad (\text{Ecuación 4.3})$$

donde:

P<sub>1</sub>: peso del crisol junto con la muestra al final de la evaporación

P<sub>2</sub>: peso del crisol vacío

V: volumen de muestra

Los sólidos volátiles se determinan a partir del residuo anterior, por incineración a 550°C durante una hora.

$$SV(mg/l) = \frac{P_1 - P_3}{V} \quad (\text{Ecuación 4.4})$$

donde P<sub>3</sub> es el peso del crisol junto con la muestra tras la calcinación.

### 4.5. Sólidos suspendidos totales (SST) y volátiles (SSV)

Los sólidos suspendidos totales se determinan como la diferencia entre el peso de un filtro de fibra de vidrio estándar con un diámetro de poro de 1 µm, y el peso del mismo filtro después de la filtración de un volumen conocido de muestra y posterior secado entre 103 y 105°C, dividida por el volumen de muestra filtrada.

$$SST(mg/l) = \frac{m_s - m_0}{V} \quad (\text{Ecuación 4.5})$$



siendo:

$m_s$ : peso del filtro junto con la muestra

$m_0$ : peso del filtro

$V$ : volumen de muestra filtrada

Los sólidos suspendidos volátiles se determinan a partir del residuo anterior por incineración a 550°C.

$$SSV(mg/l) = \frac{m_s - m_v}{V} \quad (\text{Ecuación 4.6})$$

siendo  $m_v$  el peso del filtro junto con la muestra tras la calcinación.

#### 4.6. Sólidos adheridos totales (SAT) y volátiles (SAV)

Para la determinación de los sólidos adheridos totales (SAT) y volátiles (SAV) del material de relleno del reactor, es preciso extraer alguno de los tubos testigo introducidos en el reactor. La longitud de los tubos testigo debe ser igual a la del relleno, en este caso, unos 2 m. La disposición del tubo testigo en el interior de los tubos del material de relleno sólo debe permitir su colonización en la superficie interior. Una vez que el tubo testigo es extraído del reactor, éste se corta en 10 tramos de 20 cm cada uno, siendo necesaria su conservación hasta efectuarse su análisis, en botes que contengan agua residual del reactor.

Para poder efectuar el desprendimiento de la biomasa adherida al tubo testigo, es preciso cortar los tramos de tubo inicial (20 cm) en trozos más pequeños, para poder ser sumergidos por completo en un vaso de precipitados con agua destilada. El vaso de precipitados con los trozos de tubo se sumerge en un baño para someterse a una intensa sonicación, que permita el completo desprendimiento de la biomasa del tubo.

Finalmente es preciso analizar el contenido de sólidos suspendidos totales y volátiles (conforme apartado 4.5.) mediante filtración convencional a vacío. Una vez determinada la masa de sólidos desprendida de una superficie conocida de tubo, se puede calcular la concentración de SAT ( $g/m^2$ ). La posterior calcinación a 550 °C permite determinar la concentración de SAV ( $g/m^2$ ).



## 4.7. Alcalinidad

La alcalinidad es una medida de la capacidad de un agua para neutralizar ácidos, es decir, de la capacidad de amortiguar las fluctuaciones de pH debidas a la introducción de ácidos o a su generación en el medio, como por ejemplo los ácidos grasos producidos en la degradación anaerobia o la acidez generada en la nitrificación biológica.

El valor de alcalinidad obtenido depende del pH de punto final considerado. La medida de la alcalinidad es un parámetro muy útil para el control operacional de reactores anaerobios. La alcalinidad debida a los AGV y su consiguiente capacidad tampón no es útil para los procesos anaerobios, puesto que su actuación se efectúa a pH muy inferiores a los que habitualmente operan los reactores anaerobios.

La alcalinidad se ha determinado mediante el método estándar 2320 (APHA, 1998) con la valoración potenciométrica de 25 ml de muestra con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de normalidad conocida (entre 0,02 y 0,10 N en función de la menor o mayor alcalinidad de la muestra). Se ha determinado la alcalinidad parcial (AP) añadiendo ácido sobre la muestra hasta un pH de 5,75 y la total (AT) añadiendo ácido hasta un pH de 4,3. La diferencia entre ambas alcalinidades se denomina alcalinidad intermedia (AI) (Ripley et al., 1986).

$$\text{Alcalinidad (mg CaCO}_3\text{/l)} = \frac{V_a \cdot N_a \cdot 50.000}{V} \quad (\text{Ecuación 4.7})$$

donde:

V<sub>a</sub>: volumen de ácido consumido

N<sub>a</sub>: normalidad del ácido

V: volumen de muestra

En base al equilibrio carbónico, a un pH de 5,75 se han protonado el 80% de los HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> presentes en la muestra de agua y aproximadamente el 17% de los AGV, es decir, que la AP es básicamente alcalinidad bicarbonatada. Desde pH 5,75 hasta pH 4,3, se protona el 20% restante de los HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y prácticamente el 83% restante de los AGV, es decir que la AI se debe básicamente a los AGV (Jenkins et al., 1983).

Ripley et al., 1986, definieron un parámetro útil para el control de digestores anaerobios, obtenido a partir de un análisis tan simple como la determinación de la AP y la AT, y que evita la realización periódica de análisis más complicados. como la determinación de AGV por cromatografía de gases. Este parámetro se definió como relación de alcalinidad (r<sub>alc</sub>), que



expresa la relación entre la concentración de AGV y la alcalinidad bicarbonatada, mediante el cociente entre la alcalinidad intermedia y la parcial (AI/AP). Es un parámetro adimensional, con un valor siempre mayor o igual a 0,25 y que da cuenta de forma aproximada de la concentración de AGV en el reactor anaerobio.

#### 4.8. pH

Se ha determinado potenciométricamente con un pH-metro modelo CRISON 2002 con electrodo de vidrio esmerilado especial para aguas residuales (Crison 5221) y con corrección automática de temperatura. Para las medidas en campo se utilizó un pH-metro portátil modelo CRISON micropH 2002 con el mismo electrodo.

#### 4.9. Nitrógeno amoniacal ( $N-NH_x$ )

El nitrógeno que se encuentra en forma de amoniaco  $NH_3$ , y en forma de catión amonio  $NH_4^+$  se mantiene en equilibrio en proporciones relativas que dependen del pH del medio y la temperatura.

Se determina mediante destilación por arrastre de vapor de la muestra tras la adición de  $50\text{ cm}^3$  de NaOH al 40%, que desplaza completamente el equilibrio hacia la forma química  $NH_3$ . El destilado se recoge sobre una disolución absorbente de ácido bórico al 4%, sobre la que se han añadido algunas gotas de solución indicadora mixta (rojo de metilo y azul de metileno) y finalmente se valora el borato que ha reaccionado con el  $NH_3$  con  $H_2SO_4$  de normalidad conocida.

Para la determinación del nitrógeno amoniacal se ha utilizado un destilador por arrastre de vapor marca TECATOR “Kjeltec System 1002”. El resultado se expresa en  $\text{mg } N-NH_x/\text{l}$ , y se calcula a través de la siguiente expresión:

$$N - NH_x \text{ (mg/l)} = \frac{V_a}{V_m} \cdot N_a \cdot 14000 \quad (\text{Ecuación 4.8})$$

donde:

$N_a$  es la normalidad del ácido sulfúrico

$V_a$  es el volumen de ácido sulfúrico gastado en la valoración (ml)

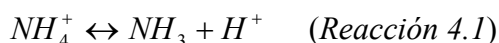
$V_m$  es el volumen de muestra de agua (ml)



Este método de análisis se evaluó con disoluciones de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de concentración conocida (200, 400, 600, 800 y 1000 mg N- $\text{NH}_4^+$ /l), obteniéndose los mayores errores en las disoluciones de 200 y 400 (en torno al 1,5-2,0%), e inferiores al 1,5% en el resto.

#### 4.10. Amoniacaco libre ( $\text{NH}_3$ )

El amoniaco libre se determinó a partir de la concentración de N- $\text{NH}_4^+$ , el pH del medio y la temperatura, que son las variables que intervienen en el equilibrio:



A partir de ese equilibrio diversos autores han propuesto expresiones para el cálculo del amoniaco libre:

$$\text{NH}_3 \text{ (mg/l)} = \frac{[\text{N} - \text{NH}_4^+] \cdot 10^{\text{pH}}}{\exp[6334/(273 + T)] + 10^{\text{pH}}} \quad (\text{Ford et al., 1980}) \quad (\text{Ecuación 4.9})$$

$$\text{NH}_3 \text{ (mg/l)} = \frac{[\text{N} - \text{NH}_4^+]}{\left[ 1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{\left(0.09018 + \frac{2729.93}{273+T}\right)}} \right]} \quad (\text{Ostergard, 1985}) \quad (\text{Ecuación 4.10})$$

$$\text{NH}_3 \text{ (mg/l)} = \frac{[\text{N} - \text{NH}_4^+]}{1 + 10^{pK_a - \text{pH}}} \quad (\text{Lide, 1993}) \quad (\text{Ecuación 4.11})$$

$$pK_a = 10.072 - 0.0356 \cdot T + 9 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 4 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 \quad \text{T}(\text{°C})$$

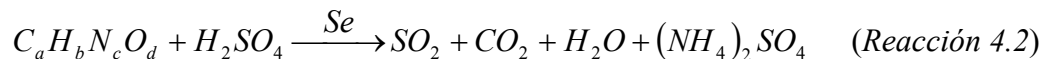
#### 4.11. Nitrógeno Kjeldhal total (NKT)

El método Kjeldhal determina el nitrógeno en estado trinegativo. No tiene en cuenta el nitrógeno en forma de azida, azina, azo, hidrazona, nitrato, nitrito, nitrilo, nitroso, oxamina y semicarbazona. A pesar de ello normalmente se asocia a nitrógeno total, por considerar las fracciones más importantes de formas nitrogenadas en las aguas residuales al nitrógeno orgánico y amoniacal.





El método se basa en digerir la muestra con temperatura, en medio ácido con un catalizador de selenio, de forma que los compuestos orgánicos nitrogenados den lugar a la forma amoniacal. La reacción se podría resumir en:



Cuando la muestra está totalmente digerida, se añade NaOH y se destila por arrastre de vapor. El destilado se recoge sobre medio ácido (ácido bórico 4%, con solución indicadora) y se valora con  $H_2SO_4$  de normalidad conocida.

La digestión se ha realizado en un bloque seco, con sistema de vacío para la evacuación de gases, TECATOR “Digestion System 6 1007”. Se utilizó el destilador por arrastre de vapor TECATOR “Kjeltec System 1002”. El resultado se expresa en mg N-NKT/l.

El método utilizado ha sido adaptado del método 4500 (APHA, 1998). A la hora de llevarse a cabo este análisis surgieron diferentes problemas con el método propuesto inicialmente, debido fundamentalmente a que se obtenían valores de NKT inferiores a los de  $N-NH_4^+$  para la misma muestra, debido a una pérdida de nitrógeno durante el proceso de digestión, y en muchas ocasiones el resultado obtenido era dependiente de la dilución aplicada a la muestra de agua residual, mostrando el método una reproducibilidad muy baja. Otra variación importante de la medida obtenida venía del tipo de pastilla catalizadora empleada, habiendo de dos casas comerciales disponibles, Scharlau y Panreac. Tras realizarse una batería de ensayos se observó, que en aquellos tubos que tras la digestión la muestra se encontraba totalmente cristalizada, el valor del NKT salía siempre inferior al del  $N-NH_4^+$ . Este hecho ponía de manifiesto una pérdida excesiva de sulfúrico durante la digestión, bien porque la temperatura de 420°C propuesta por el fabricante era excesiva, o porque el ascenso ebulloscópico de la sal de  $K_2SO_4$  añadida con la pastilla de catalizador era insuficiente ( $T_{\text{ebullición } H_2SO_4} = 330^\circ C$ ), o porque la velocidad de extracción de los vapores de sulfúrico era demasiado elevada, o una mezcla de todas ellas. Dado que la proporción de  $H_2SO_4/K_2SO_4$  es un factor determinante para la estabilidad en la temperatura de la digestión, proponiendo el Standard Methods una proporción de 1,5 ml de  $H_2SO_4/g K_2SO_4$ , se calculó la composición promedio de los dos tipos de pastilla de catalizador:

- Scharlau: el peso promedio de las pastillas fue de 5 g, con una proporción en peso del 96,5% de  $K_2SO_4$ , un 1,5% de  $CuSO_4 \cdot 7H_2O$  y un 2% de Se.



- Panreac: el peso promedio de las pastillas fue de 3,33 g, con una proporción en peso del 99,9% de  $K_2SO_4$  y un 0,1% de Se.

La proporción de sulfúrico calculada para cada pastilla fue de 7,25 ml para la Scharlau y 5 ml para la Panreac. Con estas proporciones se efectuó la digestión de diferentes muestras con los dos catalizadores a una temperatura de 380°C durante 50 minutos, teniendo precaución durante la digestión de no ejercer un vacío excesivo en el sistema de extracción de los vapores de sulfúrico, obteniéndose resultados idénticos y reproducibles. La temperatura de digestión se eligió teniendo en cuenta que por debajo de 360°C la digestión puede ser incompleta, y que por encima de 400°C puede darse una pérdida pirolítica de nitrógeno. De estos estudios también se extrajo la importancia de una dilución adecuada de las muestras, puesto que elevadas concentraciones de materia orgánica en la muestra a digerir consumen sulfúrico como agente oxidante, disminuyendo su proporción en la mezcla reactiva.

A la hora de elegir la pastilla de catalizador más adecuada se evaluaron sus ventajas e inconvenientes:

- la pastilla Scharlau reducía el tiempo necesario de digestión a 25 minutos, mientras que la de Panreac requería un mínimo de 40 minutos
- la pastilla Scharlau genera 0,1 gramos de Se residual por muestra, frente a los 0,0033 gramos de la de Panreac (30 veces menos)
- la pastilla Scharlau requiere de un consumo de 7,25 ml de  $H_2SO_4$  por muestra, frente a los 5 ml de la de Panreac (un 30% menos).

Dado que la única ventaja de la pastilla Scharlau era un pequeño ahorro de tiempo, frente a un consumo mayor de  $H_2SO_4$  y sobre todo una gran generación de Se residual de elevada toxicidad, se optó por utilizar la de la casa comercial Panreac.

#### 4.12. Nitrógeno orgánico ( $N_{org}$ )

El contenido de nitrógeno orgánico de una muestra de agua se determina por diferencia entre el NKT y el  $N-NH_4^+$ :

$$N_{org} (mg/l) = NKT - (NNH_4^+) \quad (\text{Ecuación 4.12})$$



A partir del  $N_{org}$  se puede calcular de forma aproximada el contenido total de proteínas en la muestra de agua, puesto que el peso promedio del nitrógeno en estos compuestos es del 16%, es decir, que la concentración de proteínas será 6,25 veces la de  $N_{org}$  (Matissek, 1998).

### 4.13. Aceites y grasas (A y G)

El método efectúa una medida de la materia extraíble por un disolvente orgánico como el n-hexano, no siendo un método específico para compuestos concretos. La determinación de aceites y grasas se efectuó sobre muestras sólidas y líquidas, adaptando el método propuesto en el Standard Methods para obtener unos resultados lo más fiables posibles, y a su vez, agilizar el análisis.

- *Determinación de grasas en sólidos:* se deseca la muestra semi-sólida (fango) pulverizándola con sulfato sódico anhidro y posteriormente se introduce en un cartucho de extracción tapado con algodón. Dicho cartucho se coloca en la celda del extractor Soxhlet en el que es puesto en contacto con una corriente de n-hexano en destilación durante 4 horas a 20 ciclos/h. Tras retirar el cartucho se destila el hexano del matraz con el concentrado de grasa y se determina la masa de grasa por gravimetría. El resultado se expresa en mg/l
- *Determinación de grasas en muestras acuosas:* se toma un volumen conocido de muestra y se acidifica con unas gotas de HCl concentrado con el fin de romper posibles emulsiones y sustancias tensoactivas. Posteriormente se pone la muestra en agitación con tierras diatomeas como agente adsorbente durante 15-20 minutos. Posteriormente se coloca un filtro de papel sobre un embudo Buschner y se filtran sobre él 100 ml de suspensión de diatomeas (10 g/l), formando de esa forma una capa filtrante y adsorbente sobre el filtro de papel. Posteriormente se filtra a vacío en ese medio la muestra con las diatomeas, hasta obtener un filtrado libre de turbidez. La torta formada se deja secando con el vacío, y tras extraerla del embudo se deja secando a temperatura ambiente (20-25°C) sobre un pedazo de papel de filtro durante 2-4 horas (también se puede secar en estufa, teniendo precaución con la temperatura y el tiempo empleados). Posteriormente se introduce el conjunto en un dedal de extracción de celulosa tapado con algodón, y se procede como en la técnica para sólidos con la extracción Soxhlet.



#### 4.14. Composición de biogás: $CH_4$ y $CO_2$

Se emplearon los dos métodos básicos de análisis de biogás, el método Orsat de forma rutinaria y la cromatografía de gases de forma puntual para comparar con los resultados obtenidos en Orsat. Uno de los puntos críticos en la determinación de la composición del biogás es el muestreo, el cual debe hacerse de forma muy cuidadosa si no se quiere contaminar la muestra con aire.

##### ➤ Método Orsat

Se introduce un volumen conocido de biogás en el equipo, al cual se le hace burbujear en una disolución de NaOH al 30% varias veces, para efectuar la completa absorción del  $CO_2$  presente en la muestra gaseosa. El porcentaje de volumen de biogás inicial desaparecido se corresponderá con la composición de  $CO_2$  en la muestra, considerándose el resto  $CH_4$ .

##### ➤ Cromatografía de gases

Se empleó un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem equipado con una columna PORAPAK-Q y detector de conductividad térmica.

La temperatura empleada en el detector fue de  $200^\circ C$  y la del inyector de  $50^\circ C$ . La temperatura del horno se mantuvo constante en  $30^\circ C$ . Como gas portador se utilizó He con un flujo de 35 mL/min El tiempo total de análisis fue de unos 4 minutos (15 minutos si hay  $H_2S$  en la muestra).

La calibración se efectuó utilizando un patrón de biogás con una composición: 55%  $CH_4$ , 28%  $CO_2$ , 15%  $N_2$  y 2%  $H_2S$ . Los picos del cromatograma correspondientes a cada compuesto se obtienen con los siguientes tiempos de retención que se muestran en la Tabla 4-2.

Tabla 4-2. Tiempos de retención cromatográfica de compuestos del biogás

Compuesto	$t_{\text{retención}}$ (min)
$N_2$	0,7
$CH_4$	1,2
$CO_2$	3,0
$H_2S$	14,8



Las concentraciones de los compuestos se expresan en porcentaje en volumen. La concentración de cada componente en el biogás se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\%V_m = \frac{\%A_m}{\%A_p} \cdot \%V_p \quad (\text{Ecuación 4.13})$$

donde:

$\%V_m$  es el porcentaje en volumen del componente en la muestra

$\%V_p$  es el porcentaje en volumen del componente en el patrón

$\%A_m$  es el porcentaje de área de pico cromatográfico de la muestra

$\%A_p$  es el porcentaje de área de pico cromatográfico del patrón.

#### 4.15. Espectroscopía de absorción atómica

En el trabajo de tesis se han efectuado una serie de estudios hidrodinámicos para determinar el régimen de flujo del reactor anaerobio de película fija a escala piloto. Como sustancia trazador se optó por el litio, y como método de análisis más rápido y preciso se optó por la espectroscopía de absorción atómica. En la Tabla 4-3 se muestran las principales características del equipo y de los parámetros de análisis del Li.

Tabla 4-3. Características técnicas del equipo de absorción atómica

<b>Equipo</b>	Perkin Elmer 3300
<b>Lámpara</b>	Cátodo Hueco 15 mA
<b>Longitud de onda</b>	670.8 nm
<b>Llama</b>	Acetileno-aire (12300 BTU/h)
<b>Slit</b>	1.4 nm
<b>Ruido relativo</b>	1
<b>Sensibilidad</b>	0.035 mg/l
<b>Rango lineal</b>	3.0 mg/l

Las condiciones de análisis se explican de forma más detallada en el apartado referido al estudio hidrodinámico del reactor.



---

**5. TRATAMIENTO CONJUNTO DE AGUAS  
RESIDUALES DE MATADERO Y SANGRE  
CONCENTRADA EN UN BIORREACTOR  
ANAEROBIO DE PELÍCULA FIJA (BAPF)  
A ESCALA PILOTO (PLANTA MILANERA)**

## 5.1. *Introducción*

En este estudio se evalúa la viabilidad de la digestión anaerobia como vía de gestión de la sangre residual generada en los mataderos, así como su tratamiento conjunto con aguas residuales de matadero.

El biorreactor anaerobio de película fija (BAPF), a escala piloto, empleado en este estudio había operado anteriormente con aguas residuales de matadero, pero no con sangre, y llevaba prácticamente un año sin alimentación.

En este estudio, además de evaluarse el tratamiento anaerobio de la sangre, se evalúa el comportamiento del proceso ante su operación discontinua. La principal limitación que presenta el tratamiento anaerobio de la sangre estriba en su elevada fracción proteica, que hace necesaria su hidrólisis previa, generando a su vez una elevada concentración de nitrógeno amoniacal en el reactor, que puede llegar a inhibir el proceso anaerobio.

## 5.2. *Objetivos*

El objetivo principal de este estudio fue evaluar la viabilidad técnica de la digestión conjunta de sangre con agua residual de matadero en un BAPF a escala piloto. Como objetivos específicos se fijaron los siguientes:

- Evaluación del tiempo necesario para el re-arranque del reactor.
- Comportamiento del proceso de digestión ante variaciones bruscas en la velocidad de carga orgánica (OLR) y la temperatura.
- Evaluación de los rendimientos máximos de eliminación y gasificación, así como de la calidad del efluente obtenido, con una relación aproximada sangre/agua residual de 1:10.
- Evaluar la estabilidad del proceso con concentraciones elevadas de nitrógeno amoniacal, próximas a 1.500 mg/l.



### 5.3. *Materiales y métodos*

#### 5.3.1. Matadero de la Cooperativa Avícola y Ganadera de Burgos

La actividad de la Cooperativa Avícola y Ganadera de Burgos (CAGB) abarca diversos aspectos de la producción, fundamentalmente, de carne de pollo y, en menor medida, de conejo. Las instalaciones de la CAGB de la Milanera contaban con una sala de incubación para los huevos, una planta de fabricación de pienso, un matadero y una planta de procesado de carne de conejo (1.500 conejos/día) y, finalmente, un matadero y planta de procesado de pollo con una producción media de 20.000 aves/día. Para el tratamiento de las aguas residuales generadas en las distintas actividades del matadero, la CAGB contaba con una planta depuradora de fangos activados y una era de secado para los lodos de purga. El vertido final de la CAGB se realizaba al colector municipal de Burgos.

Las aguas residuales se generaban fundamentalmente durante las operaciones de limpieza del matadero y de la zona de procesado de carne de pollo. La contribución de la instalación de procesado de carne de conejo era menos importante y la generación de aguas residuales fecales en la planta era despreciable frente a la de los mataderos.

#### 5.3.2. Características de la sangre

La sangre animal contiene aproximadamente un 80% de agua y un 20% de materia seca, de la que el 60% son glóbulos sanguíneos, el 30% es albúmina, y el 5% son sustancias inorgánicas, siendo el resto lípidos (2%) y otras proteínas (fibrinógeno, globulina, trombina, etc). En conjunto, aproximadamente el 90% de la materia seca de la sangre es proteína.

En la Tabla 5-1 se muestran las principales características físico-químicas obtenidas en el análisis de una muestra compuesta de sangre de pollo.





Tabla 5-1. Características de la sangre de pollo

Parámetro	Valor
DQO <sub>t</sub> (mg O <sub>2</sub> /l)	195.000
DQO <sub>s</sub> (mg O <sub>2</sub> /l)	137.000
SST (mg/l)	51.200
SSV (mg/l)	49.900
SSM (mg/l)	1.300
ST (mg/l)	142.000
SV (mg/l)	117.650
SM (mg/l)	24.350
SD (mg/l)	90.800
N-NH <sub>x</sub> (mg/l)	4.500
N <sub>org</sub> (mg/l)	16.400
NKT (mg/l)	20.900
Proteína (mg/l)	102.500
Aceites y grasas (mg/l)	2.635
pH	7,06

De la materia orgánica total contenida en la sangre (SV), el contenido en aceites y grasas (A y G) es del 2,2%. El contenido total de A y G de la sangre concentrada (2.635 mg/l), junto con el hecho de que las aguas residuales de matadero también contienen una concentración considerable de grasas (unos 200 mg/l), justifica la utilización de sistemas de biomasa adherida frente a suspendida, una vez que son conocidos los problemas de flotación de biomasa por grasas en estos últimos.

Las características físico-químicas de la sangre recogida en la sala de sacrificio y sangrado eran variables, debido fundamentalmente a la cantidad de agua empleada para su limpieza, aunque sus valores se encontraban habitualmente en un intervalo estrecho. El intervalo de la DQO<sub>t</sub> de la sangre durante la realización de este estudio se situó entre 160.000 y 200.000 mg O<sub>2</sub>/l, siendo habitual un valor de unos 180.000 mg O<sub>2</sub>/l.



### 5.3.3. Características del agua residual

El BAPF no cuenta con un sistema de calefacción interno, y ello hace necesario calentar la alimentación antes de introducirla en el reactor. Las características de la sangre (elevada viscosidad, concentración alta de sólidos, coagulación) no permitían un calentamiento directo y posterior bombeo al reactor, por lo que se optó por mezclarla con agua residual caliente, con un doble objetivo:

- Alcanzar la temperatura fijada en el reactor para la digestión anaerobia.
- Diluir la elevada carga orgánica y los sólidos contenidos en la sangre, para facilitar su distribución en el reactor y evitar obstrucciones indeseadas.

De esta forma, el reactor se alimentó de una mezcla de sangre y agua residual de la CAGB en una dilución aproximada 1:10.

El agua residual alimentada en el reactor se tomó de la balsa de ecualización de la depuradora biológica de fangos activados con que cuenta la instalación de la CAGB. Este agua residual, aunque ha pasado por etapas de desbaste y tamizado, todavía contiene sólidos de tamaño considerable, fundamentalmente cañas de pluma y restos de piensos. Para evitar atascos tanto en las conducciones de alimentación del reactor como en el relleno, se colocó un tamiz en el tanque de precalentamiento, con forma de cesta inclinada, de modo que el propio chorro de agua residual mantenía la superficie filtrante suficientemente limpia. Los sólidos se acumulaban y escurrían en el fondo de la cesta, del que se retiraban cada 1-2 días.

Para la caracterización del agua residual se efectuaron muestreos en el tanque de precalentamiento, tanto a lo largo del día, como en distintos días de producción, obteniéndose el intervalo de concentraciones recogidos en la Tabla 5-2:

Tabla 5-2. Características del agua residual

Parámetro	Intervalo
DQO <sub>t</sub> (mg O <sub>2</sub> /l)	2.500-3.700
DQO <sub>s</sub> (mg O <sub>2</sub> /l)	1.700-2.400
SST (mg/l)	650-900
SSV (mg/l)	630-870
ST (mg/l)	1.950-2.500
SV (mg/l)	1.600-2.000
N-NH <sub>x</sub> (mg/l)	145-275
N <sub>org</sub> (mg/l)	125-165
NKT (mg/l)	270-440
pH	6,75-7,10
Alcalinidad (mg/l)	700-1.000
A y G (mg/l)	150-200

#### 5.3.4. Planta piloto de digestión anaerobia

La planta piloto estaba situada junto a la planta depuradora de la CAGB, con el fin de facilitar el acceso tanto al agua residual como a la sangre.

La planta piloto constaba básicamente de un reactor de base rectangular, relleno de tubos corrugados de PVC dispuestos de forma vertical. Este reactor fue construido como parte de una tesis doctoral anterior, para la investigación en el tratamiento de aguas residuales de matadero en condiciones anaerobias, aerobias o anóxicas. En el momento del re-arranque, el reactor llevaba más de un año sin alimentación.

El reactor se alimentó de forma continua con agua residual procedente de la balsa de equalización de la CAGB, tras ser pre-calentada en un tanque intermedio, y de forma discontinua, con la sangre almacenada en un depósito. La planta disponía de un sistema de recogida y medida del biogás. El efluente anaerobio obtenido se vertía en la balsa de equalización para su posterior tratamiento aerobio. En la Figura 5-1 se muestra un esquema de la planta piloto de digestión anaerobia.

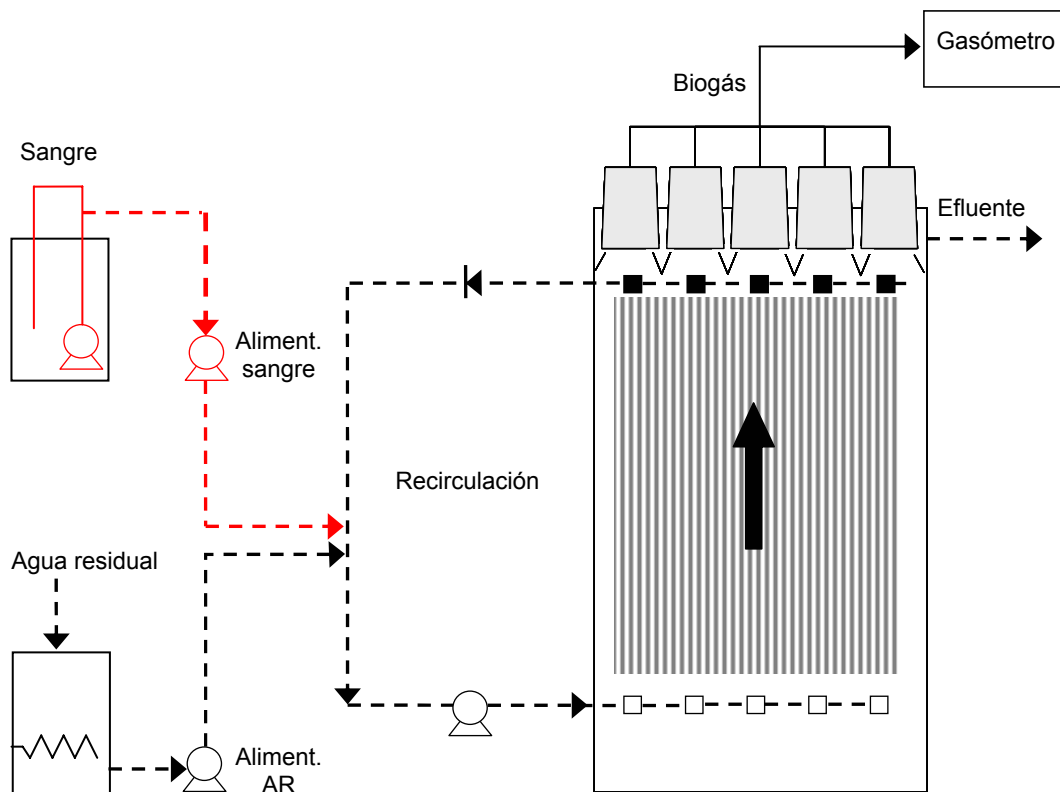


Figura 5-1. Esquema de la planta piloto

### 5.3.5. Biorreactor anaerobio de película fija (BAPF)

#### 5.3.5.1. Características generales

El depósito principal del reactor está construido en acero inoxidable AISI 316, de 3 mm de espesor, con unas dimensiones de 1.250 x 600 mm de base y 3.000 mm de altura, lo que otorga al reactor un volumen total de 2,25 m<sup>3</sup>.

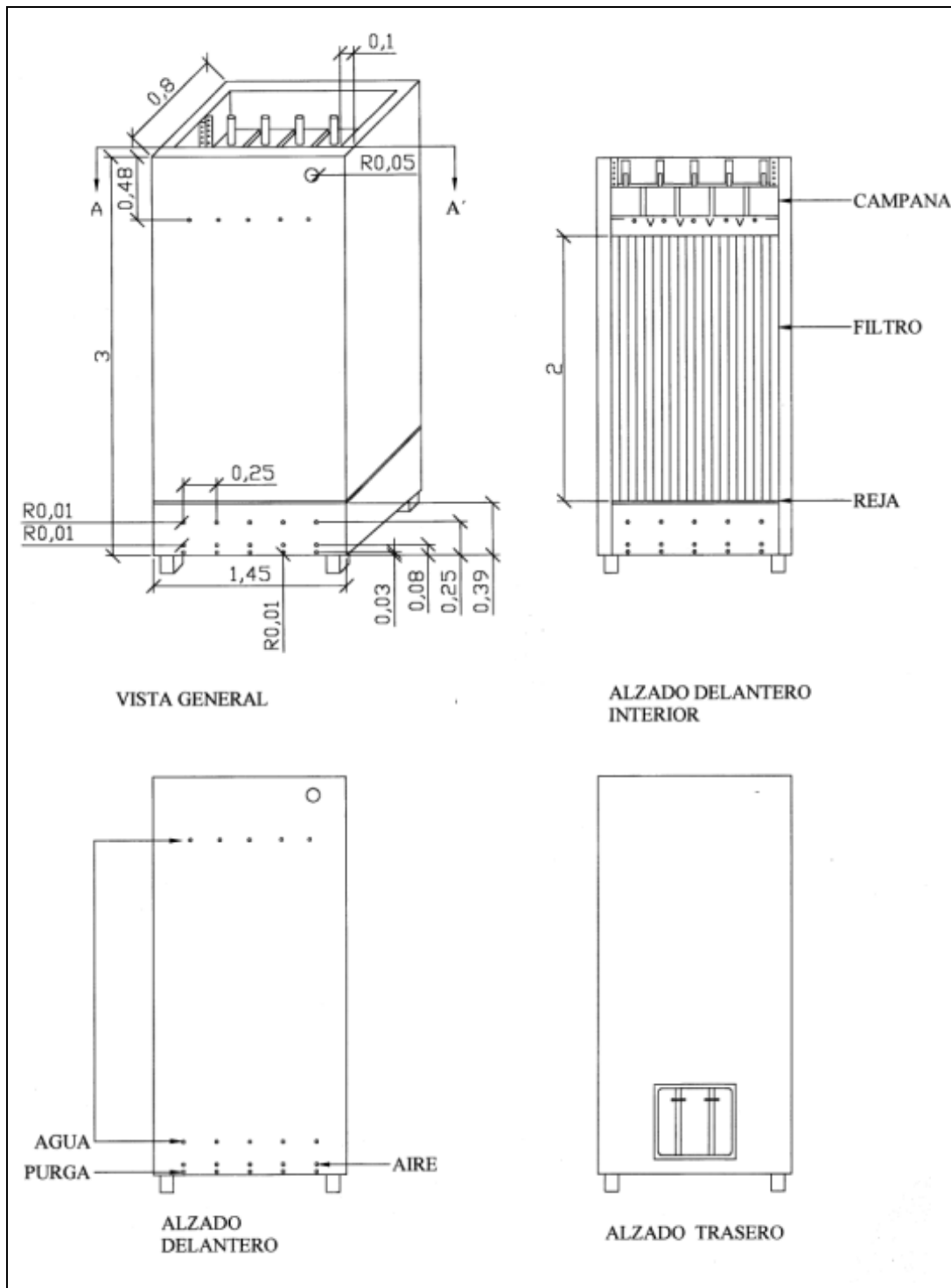


Figura 5-2. Dimensiones del BAPF a escala piloto

El depósito consta de una estructura exterior de refuerzo compuesta por listones huecos de acero formando tres marcos en los extremos y a media altura del reactor. Dichos marcos de listones forman la estructura para el aislamiento del reactor, compuesta por planchas de poliestireno de 100 mm de espesor. El material aislante está protegido del exterior por una



chapa galvanizada de 1 mm de espesor. El reactor consta, finalmente, de unas patas de 10 cm de longitud que lo mantienen aislado del suelo y facilitan la colocación y el transporte.

#### 5.3.5.2. Conducciones de agua en el reactor

En una de las caras de 1.250 mm se sitúan las conducciones de entrada y salida de agua del reactor, que se prolongan en unos tubos distribuidores de PVC situados en el interior del reactor, de 550 mm de longitud, con un diámetro de orificio de 5,5 mm y orientados hacia el relleno. En esta misma cara, a una altura de 2.900 mm, se sitúa el rebosadero de emergencia, de 2 pulgadas de diámetro. En la cara opuesta a estas conducciones de agua, se encuentra una puerta de cierre hermético, que permite el acceso a las conducciones internas del reactor y a la parte inferior de los tubos corrugados del relleno.

El reactor también cuenta con una conducción de purga para la extracción de los fangos que puedan sedimentar en el fondo.

#### 5.3.5.3. Elementos estructurales

Los tubos corrugados del relleno se apoyan sobre un trámex de acero con cuadros de 40 mm de lado. La rejilla es móvil y se apoya sobre unas pestañas de 50 mm de ancho a una altura de 390 mm de la base, lo que implica una separación de 150 mm de los tubos distribuidores de agua.

El otro elemento estructural del interior del reactor está compuesto por seis barras horizontales de acero, de 10 mm de diámetro y 600 mm de longitud soldadas a las caras principales del reactor (las de 1.250 mm de lado). Dichas barras están dispuestas en dos líneas horizontales de tres barras equidistantes, situadas a 1 y 2 metros de altura.

#### 5.3.5.4. Sistema de recogida del biogás

En la parte superior del reactor se encuentran las campanas de recogida de biogás, situándose por debajo de ellas 4 placas de acero en forma de V, de 600 mm de longitud (Figura 5-3). Dichas placas en V son móviles y se apoyan sobre sendas placas soldadas en las caras principales del reactor. El gas liberado se distribuye a las campanas de recogida que están a ambos lados de las placas en V y el agua, liberada parcialmente de los sólidos que pudiesen ser arrastrados, constituye el efluente del reactor.

Por encima de los tubos distribuidores superiores se sitúan unas placas en V sobre las que se apoyan las campanas de recogida de biogás. Dichas campanas consisten en 5 cajones de acero inoxidable 316 con una base de 570 x 210 mm y una altura de 220 mm. Las dimensiones de los cajones permiten colocarlos con holgura y, aunque la superficie total de los cajones es ligeramente inferior a la del reactor, la cantidad de biogás generado no recogido es despreciable, porque tanto las placas en V, situadas entre las campanas, como las placas sobre las que se apoyan las campanas impiden que las burbujas de biogás salgan por los espacios existentes entre las campanas.

Las campanas disponen de 2 orificios sellados de 1 y 2" de diámetro; al primero de ellos se le acopló la tubería de salida del gas, mientras que al segundo se le colocó una tapa de cierre hermético para permitir el paso de sondas, como por ejemplo, para el control del pH. Finalmente, para evitar que las campanas flotasen por efecto de la presión del gas acumulado, se colocó sobre las campanas una barra horizontal de 1.250 mm de longitud, fijada en la parte superior del reactor.

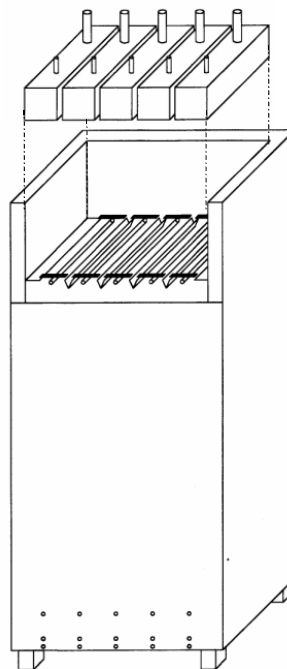


Figura 5-3. Placas en V y campanas de recogida de biogás

### 5.3.5.5. Características del relleno

El material de relleno ordenado consiste en una serie de tubos corrugados de PVC (Flexiplast UNE En 50-086) dispuestos verticalmente, como se muestra en la Figura 5-4. Los tubos empleados tienen 24 mm de diámetro externo y 21 mm de diámetro interno.

Las razones para emplearlo como soporte de la biopelícula son:

- Coste relativamente bajo (0,15 euros/m), por no ser un material específico de depuración.
- Superficie específica suficiente.
- Estructura corrugada favorable al crecimiento de biopelícula, protegida de la fuerzas de cizalladura del agua.
- Resistencia mecánica que permite la disposición ordenada verticalmente.

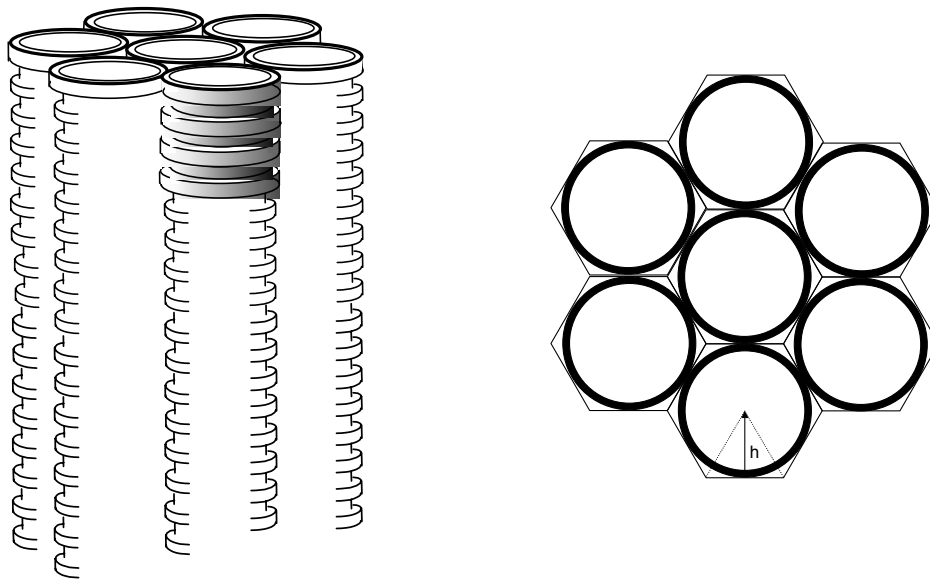


Figura 5-4. Tubos corrugados de PVC y empaquetamiento

El empaquetamiento de los tubos corrugados permitía la existencia de pequeños espacios intersticiales. La superficie del empaquetamiento, que incluye los tubos y los huecos entre tubos, se aproximó al área ocupada por un empaquetamiento perfecto de hexágonos.

Para el cálculo del área específica se determinó el número de tubos por unidad de superficie, sobre la base de un empaquetamiento hexagonal, donde:





$$h = \text{Diámetro externo tubo}/2 = 12 \text{ mm.}$$

Y el lado del hexágono será el de un triángulo equilátero

$$\text{Lado} = \sqrt{h^2 \cdot 4/3} = 13,8 \text{ mm}$$

Por lo que el área del hexágono atribuida a cada tubo es de

$$6 \times 13,8 \times 12/2 = \mathbf{496,8 \text{ mm}^2/\text{tubo}}; \text{ es decir } \mathbf{2.013 \text{ tubos/m}^2}$$

Puesto que la superficie por unidad de longitud de cada tubo corrugado es de  $0,12 \text{ m}^2/\text{m}$ , la superficie específica del relleno es:

$$a = 2.013 \text{ tubos/m}^2 \times 0,12 \text{ m}^2/\text{m tubo} = \mathbf{250 \text{ m}^2/\text{m}^3}$$

Aunque teóricamente deberían entrar 1.510 tubos en los  $0,75 \text{ m}^2$  de sección que tiene el reactor, la agrupación de los tubos en módulos de 8 o 9 unidades unidas por bridas plásticas, no permitían aprovechar totalmente toda la superficie disponible, quedando finalmente el relleno del reactor compuesto por 1.400 tubos. De esta forma, la superficie de soporte disponible se situó en  $336 \text{ m}^2$ .

### 5.3.6. Equipos auxiliares

#### 5.3.6.1. Alimentación de agua residual

La alimentación de agua residual para la calefacción del reactor se efectuaba a través de un tanque de acero inoxidable con una capacidad de 235 l, que se llenaba con el agua residual del tanque de ecualización de la CAGB a través de una bomba sumergida *Grundfoss*. Dicha bomba está accionada por un sistema de control de nivel por conductividad *Carlo Gavazzi*, que además cuenta con un contador digital para registrar el volumen de agua introducido en el reactor. La alimentación de agua residual al reactor se efectuó con una bomba peristáltica *Cole-Parmer 6-600 rpm* con controlador de velocidad.

Con el fin de evitar los problemas que pueden provocar las pequeñas partículas de pluma y otros sólidos en los distribuidores y en las bombas, se instaló un tamiz de malla fina de 0,3 mm de paso con forma de cesta inclinada.

El depósito constaba de una toma de agua a 200 mm de la base que conectaba con el circuito de entrada al reactor. A esta toma de agua se le acopló un tamiz de 4 mm de malla para evitar

la entrada de gruesos que pudiesen caer accidentalmente en el tanque. Así mismo disponía de una salida de purga en la parte inferior.

Para el calentamiento previo del agua residual antes de introducirse en el reactor, el tanque contaba con una resistencia de 4.000 W, controlada a través de un termorregulador electrónico digital *Osaka OT31*. La temperatura máxima del agua en este tanque se fijó en 60°C, por ser la temperatura máxima de trabajo de las conducciones de PVC del circuito de alimentación.

Para reducir al máximo las pérdidas de calor, se cubrieron las paredes laterales del tanque con un aislante térmico.

La alimentación de agua residual al reactor se efectuaba de forma continua, modificándose su temperatura en función de la temperatura registrada en el interior del reactor.

En la Fotografía 5-1 se puede observar el tanque de precalefacción forrado de aislante y la malla en forma de cesta colocada en su parte superior.



Fotografía 5-1. Tanque de precalefacción

#### 5.3.6.2. Alimentación de sangre

La sangre se almacenó en un depósito de plástico de 1.000 l de capacidad. Este depósito contaba con una bomba sumergida *Grundfoss* conectada a un circuito de recirculación de la sangre al propio depósito, cuyo objetivo era agitar la sangre para su homogeneización antes de introducirse en el reactor, así como romper los coágulos que pudieran formarse. En la conducción de recirculación de la sangre existía una derivación para su alimentación al



reactor a través de una bomba peristáltica *Cole-Parmer* 6-600 rpm con controlador de velocidad.

La alimentación de sangre al reactor se efectuaba de forma discontinua a través de un temporizador cíclico de precisión *Cebek I-218*, que controlaba el funcionamiento de la bomba de agitación, recirculación y alimentación de sangre.

#### 5.3.6.3. Sistema de conducciones de agua

El sistema de conducciones de agua se construyó en PVC de 1" de diámetro. Dicho diámetro se estableció en base a las previsiones de los flujos que se iban a emplear, de modo que se mantuviese una velocidad lineal adecuada, un tiempo de residencia en las tuberías despreciable respecto al total y evitar las posibles obturaciones de la conducción, sobre todo en los codos.

Todas las tuberías se cubrieron con un aislante térmico para minimizar las pérdidas de calor. Se emplearon válvulas de bola para la regulación de los flujos.

El sistema de conducciones de agua cuenta con una línea de alimentación, una línea de recirculación y una línea de evacuación del efluente (Figura 5-1).

#### 5.3.6.4. Línea de biogás

El biogás recogido en las campanas circulaba a través de 5 tubos verticales de PVC de 1" y 250 mm de longitud acoplados a ellas, cuya función era evitar la entrada de natas en la conducción de biogás. Dichos tubos se conectaron a una línea de tubería flexible de látex de 10 mm de diámetro interno que se unía al sistema de medida de biogás, formado por un gasómetro húmedo por desplazamiento de solución salina. El gasómetro estaba construido en metacrilato y disponía de dos cámaras unidas por la parte inferior, con un sistema de dos electroválvulas de tres vías (Figura 5-5). Los desplazamientos del líquido salino se identificaban mediante un controlador de nivel por conductividad *Carlo Gavazzi* que conmutaba las válvulas de entrada/salida del gas dando paso a un nuevo ciclo. Dado que el proceso se realizaba secuencialmente en las dos cámaras paralelas, la medición era continua.

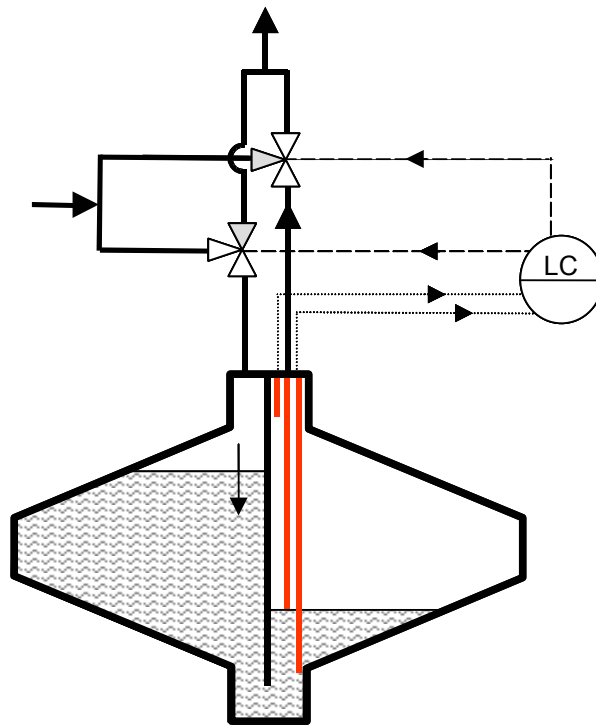


Figura 5-5. Esquema del gasómetro

En la Fotografía 5-2 se muestra el gasómetro instalado en la caseta de control de la planta piloto.



Fotografía 5-2. Gasómetro

### 5.3.7. Automatización y control del proceso

La planta piloto contaba con una caseta de control en la que se instalaron las bombas, el cuadro eléctrico y el gasómetro.

Dado que la planta piloto se encontraba lejos del laboratorio, fue necesario instalar un sistema fiable de registro y control.

#### 5.3.7.1. Cuadro eléctrico

La caseta de control disponía de dos acometidas de corriente alterna, una trifásica a 380 V para la resistencia de calefacción y otra a 220 V para el resto de equipos, estando ambas protegidas a través de interruptores magnetotérmicos. La potencia eléctrica instalada fue de 5.500 W.

El cuadro eléctrico disponía de los siguientes equipos:

- Cinco interruptores magnetotérmicos, cuatro para el accionamiento de bombas y uno para la fuente de alimentación de 12 V DC.
- Fuente de alimentación de 12 V DC.
- Dos termorreguladores electrónicos digitales *Osaka OT31* con sondas PTC, uno para el control de la temperatura en el tanque de precalefacción, y otro para el control de la temperatura en el reactor.
- Dos controladores de nivel por conductividad *Carlo Gavazzi*, con sus correspondientes contadores, uno digital y otro electromecánico. Estos controladores actúan sobre la bomba sumergida que llena el depósito de precalefacción, y las electroválvulas del gasómetro.
- Un temporizador cíclico de precisión *Cebek I-218* a 12 V DC, que permite el funcionamiento temporizado y simultáneo de las bombas de agitación y alimentación de sangre, así como de la bomba de recirculación.
- Un programador mecánico diario *Electro DH*, que permite accionar de forma temporizada la bomba de recirculación, en aquellos periodos de tiempo en los que no se introduce sangre en el reactor.

Además, el cuadro eléctrico contaba con una serie de interruptores para seleccionar el funcionamiento de las bombas en manual o automático, y también para el sentido directo o inverso en el caso de las bombas peristálticas.



Fotografía 5-3. Interior de la caseta de control

En la Fotografía 5-3 se puede observar el interior de la caseta de control, con el cuadro eléctrico, las bombas peristálticas de alimentación con sus controladores de velocidad, y la bomba de recirculación.

#### 5.3.7.2. Estrategia de control del proceso

El re-arranque del reactor y su evolución frente a la digestión anaerobia de la sangre exigía del control de los parámetros más importantes en los procesos biológicos anaerobios: el pH, la alcalinidad, la temperatura, la velocidad de carga orgánica, el tiempo de residencia hidráulico y la producción de biogás.

##### ➤ Control del pH y la alcalinidad

Para evitar posibles acidificaciones en el reactor, fue necesario controlar diariamente el pH (in situ) y la alcalinidad (en el laboratorio) a través de medidas puntuales.



### ➤ Control de la temperatura

La temperatura influye de forma determinante sobre la velocidad de digestión anaerobia y los cambios bruscos en su valor pueden detener la actividad biológica, con el consiguiente colapso del proceso.

La temperatura escogida para la digestión anaerobia de la sangre fue de 35°C, óptima del rango mesófilo, dado que pequeñas variaciones por encima o debajo de esta temperatura no influyen drásticamente en el proceso, que habitualmente tiene una velocidad de digestión muy similar en el rango comprendido entre 30 y 40°C.

El control de la temperatura del reactor se efectuó a través de dos termorreguladores en serie, que actuaban sobre la resistencia del tanque de precalefacción. Uno controlaba la temperatura de consigna del tanque (60°C), para evitar que el agua residual entrase en las conducciones de PVC a una temperatura superior a la recomendada, y el otro controlaba la temperatura de consigna en el reactor (35°C). La actuación de los relés (N.A.) tenía lugar con una variación igual o superior a 0,2°C por debajo del valor de consigna.

De esta forma, la resistencia sólo actuaba cuando simultáneamente la temperatura del agua residual en el tanque era igual o inferior a 59,8°C y la temperatura en el reactor igual o inferior a 34,8°C.

### ➤ Control del caudal

El caudal de agua residual y sangre introducido en el reactor determina la velocidad de carga orgánica y el tiempo de residencia hidráulico. Una variación brusca de estos parámetros puede incidir negativamente en el proceso de digestión anaerobia, dando lugar a su colapso o a un bajo rendimiento de eliminación de materia orgánica.

La velocidad de carga orgánica (OLR) además de depender del caudal a tratar, también depende de la concentración de materia orgánica de la alimentación, expresada como DQO. Esto hizo necesario analizar periódicamente la DQO de las muestras de agua residual y sangre recogidas.

La alimentación de agua residual y sangre al reactor se efectuó a través de bombas peristálticas con controlador de velocidad, lo que permitía ajustar el caudal de tratamiento. Como medida complementaria del caudal de agua residual introducido en el reactor se usó el



contador de pulsos del tanque de precalefacción, que indicaba el número de veces que se llenaba y vaciaba el tanque.

➤ Control del biogás generado

El caudal de biogás generado permite evaluar la cantidad de materia orgánica eliminada por metanogénesis, y por lo tanto conocer la eficacia del proceso.

Para su control se instaló un contador de pulsos en el medidor de nivel del gasómetro, lo que permitía conocer el número de ciclos realizados por el líquido salino. Una vez determinado el volumen de gas asociado a cada ciclo, el cálculo del caudal generado era inmediato.

➤ Control de la recirculación

Un factor importante en los tratamientos biológicos es el contacto entre los microorganismos y la materia orgánica. En los sistemas de biomasa adherida, como es el reactor anaerobio de película fija, los microorganismos se encuentran unidos a un material de soporte, por lo que la adsorción y degradación de la materia orgánica por parte de los microorganismos está precedida por una etapa de transferencia de materia, desde el seno del líquido hasta la superficie de la biopelícula.

La recirculación en los reactores de película fija permite una distribución más homogénea de la materia orgánica en todo el volumen activo del reactor, a la vez que favorece el contacto entre los microorganismos y la materia orgánica.

La bomba de recirculación estaba programada para arrancar siempre que se introdujese sangre en el reactor, con objeto de distribuir la elevada carga orgánica que ésta aporta. Adicionalmente, un programador mecánico diario permitía su funcionamiento temporizado cuando no se introducía sangre, para asegurar una distribución homogénea de la carga a lo largo del tiempo en el reactor, así como favorecer su contacto con la biomasa y la desgasificación.

### 5.3.8. Parámetros de operación

A partir de los análisis realizados se emplearon los siguientes parámetros de operación:





➤ Velocidad de carga orgánica volumétrica (OLR, en kg DQO/m<sup>3</sup>.d)

Representa la cantidad de materia orgánica, expresada en forma de DQO, que se introduce en el reactor, por unidad de volumen y unidad de tiempo.

$$OLR = \frac{(DQO_{sangre} \cdot Q_{sangre}) + (DQO_{AR} \cdot Q_{AR})}{V_r \cdot 10^6} \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

donde:

DQO están expresadas en mg O<sub>2</sub>/l

Q están expresados en l/d

V<sub>r</sub> es el volumen activo del reactor, en m<sup>3</sup>.

El volumen activo del reactor se define como el volumen en el que tiene lugar el proceso de depuración biológico asociado a la biomasa. En el reactor piloto, la biomasa se encontraba principalmente adherida al relleno, pero también se encontraba como biomasa suspendida en el fondo del reactor. De esta forma, la biomasa se encontraba a lo largo de 2,39 m de altura en el reactor, y teniendo en cuenta que la sección es de 0,75 m<sup>2</sup>, el V<sub>r</sub> se calculó en 1,79 m<sup>3</sup>. Este volumen es el que se empleó en todos los cálculos, y no el volumen total del reactor que es de 2,25 m<sup>3</sup>.

➤ Tiempo de residencia hidráulico (HRT, en d)

Se define como el tiempo que permanece el agua residual en el interior del reactor, supuesto un comportamiento ideal de éste.

$$HRT = \frac{10^3 \cdot V_r}{(Q_{sangre} + Q_{AR})} \quad (\text{Ecuación 5.2})$$

➤ Velocidad de eliminación (r<sub>e</sub>, en kg DQO/m<sup>3</sup>.d)

Indica la cantidad de materia orgánica eliminada, por unidad de volumen de reactor y unidad de tiempo.

$$r_e = \frac{(DQO_a - DQO_e) \cdot Q}{V_r \cdot 10^6} \quad (\text{Ecuación 5.3})$$

donde:



$DQO_a$  es la concentración de la alimentación en mg  $O_2/l$

$DQO_e$  es la concentración del efluente en mg  $O_2/l$

$Q$  es el caudal total, suma del de sangre y agua residual en l/d

La concentración de la alimentación se calcula como:

$$DQO_a = \frac{(DQO_{sangre} \cdot Q_{sangre} + DQO_{AR} \cdot Q_{AR})}{Q_{sangre} + Q_{AR}} \quad (\text{Ecuación 5.4})$$

➤ Rendimiento de eliminación de materia orgánica (% $DQO_{elim}$ )

Indica el porcentaje de materia orgánica eliminada en el reactor, calculada a partir de los valores de DQO de la alimentación y el efluente.

$$\%DQO_{elim} = \frac{DQO_a - DQO_e}{DQO_a} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 5.5})$$

➤ Velocidad de eliminación por gasificación ( $r_{met}$ , en kg  $DQO/m^3 \cdot d$ )

A partir de los valores teóricos de producción de metano medido a 35°C (395 l  $CH_4/kg$   $DQO_{elim.}$ ) y de composición de biogás (70%  $CH_4$ ), se puede calcular a partir del caudal de biogás medido experimentalmente, la cantidad de materia orgánica gasificada.

$$r_{met} = \frac{0,7 \cdot Q_g}{395 \cdot V_r} \quad (\text{Ecuación 5.6})$$

donde  $Q_g$  es el caudal de biogás en l/d.

➤ Rendimiento de eliminación de materia orgánica por gasificación (% $DQO_{gas}$ )

Representa la fracción de materia orgánica eliminada por gasificación.

$$\%DQO_{gas} = \frac{V_{e,g}}{OLR} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 5.7})$$

➤ Rendimiento de biogás ( $Y'$ , en l/kg  $DQO$ )

Indica el valor experimental del volumen de biogás producido por cada kg de  $DQO$  eliminado.



$$Y'(l/kgDQO) = \frac{Q_g}{(DQO_a - DQO_e) \cdot 10^{-6} \cdot Q} \quad (\text{Ecuación 5.8})$$

donde:

$Q_g$  es el caudal de biogás generado en l/d

$Q$  es el caudal de alimentación en l/d.

➤ Relación de alcalinidad ( $r_{alc}$ )

Este valor establece una relación entre la concentración de ácidos grasos volátiles (AGV) en el reactor, y la alcalinidad disponible asociada al sistema tampón carbonato/bicarbonato. Es un valor adimensional que se calcula a través de la relación entre la alcalinidad intermedia (AI) y la alcalinidad parcial (AP), estando detallado su cálculo en el apartado 4.7.

## 5.4. Resultados y discusión

El seguimiento del proceso de digestión anaerobia se efectuó durante 53 días, divididos en tres periodos de operación. El tiempo de operación del proceso no pudo ser mayor debido al traslado de las instalaciones de la CAGB a su nueva ubicación en el Monte de la Abadesa. En la Tabla 5-3 se muestran los distintos periodos de operación del BAPF.

Tabla 5-3. Periodos de operación del BAPF

Periodo	Días	Operación
I	0-11	Re-arranque BAPF
II	12-31	Operación intermitente
III	32-53	Estabilización proceso

### 5.4.1. Evolución general del proceso de digestión anaerobia de la sangre

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en la digestión anaerobia conjunta de la sangre y el agua residual de matadero a lo largo del periodo de estudio.

En la Figura 5-6 se muestra la evolución de la relación de alcalinidad ( $r_{alc}$ ) y la velocidad de carga orgánica (OLR).

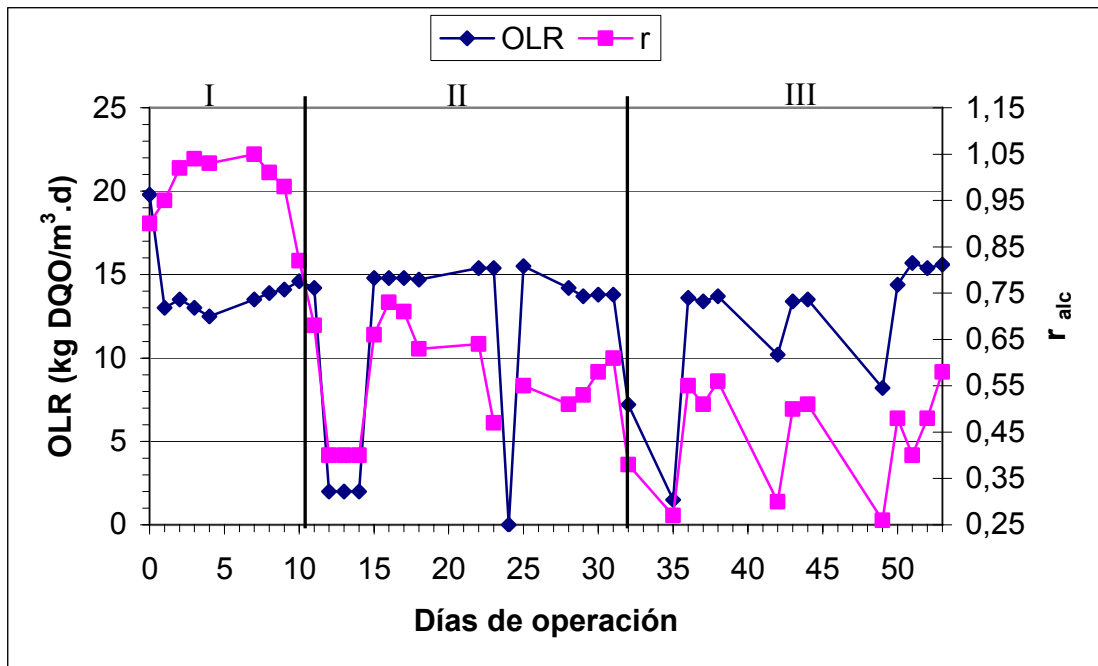


Figura 5-6. Evolución de la relación de alcalinidad

Como se puede observar en la Figura 5-6, el reactor operó con una OLR elevada desde el re-arranque (13-15 kg DQO/m<sup>3</sup>.d), de acuerdo con los objetivos del trabajo. De la misma forma, se efectuaron tres paradas de la alimentación de sangre, para estudiar el comportamiento que tendría el reactor, ante las paradas de producción en el matadero durante el fin de semana y festivos.

La tendencia general de la relación de alcalinidad a lo largo del periodo de estudio fue decreciente, como consecuencia de una progresiva estabilización del proceso. Así en el periodo I, la  $r_{alc}$  parte de valores próximos a 1,00, para finalizar en el periodo III, en valores próximos a 0,50. La estabilización del proceso de digestión en términos de alcalinidad, en un reactor que llevaba casi un año sin alimentación, fue extraordinariamente rápida, poniendo de manifiesto la buena conservación de la biomasa anaerobia, en condiciones endógenas, en un reactor de película fija.

En la Figura 5-7 se muestra la evolución de la eficacia de eliminación de materia orgánica frente a la OLR.

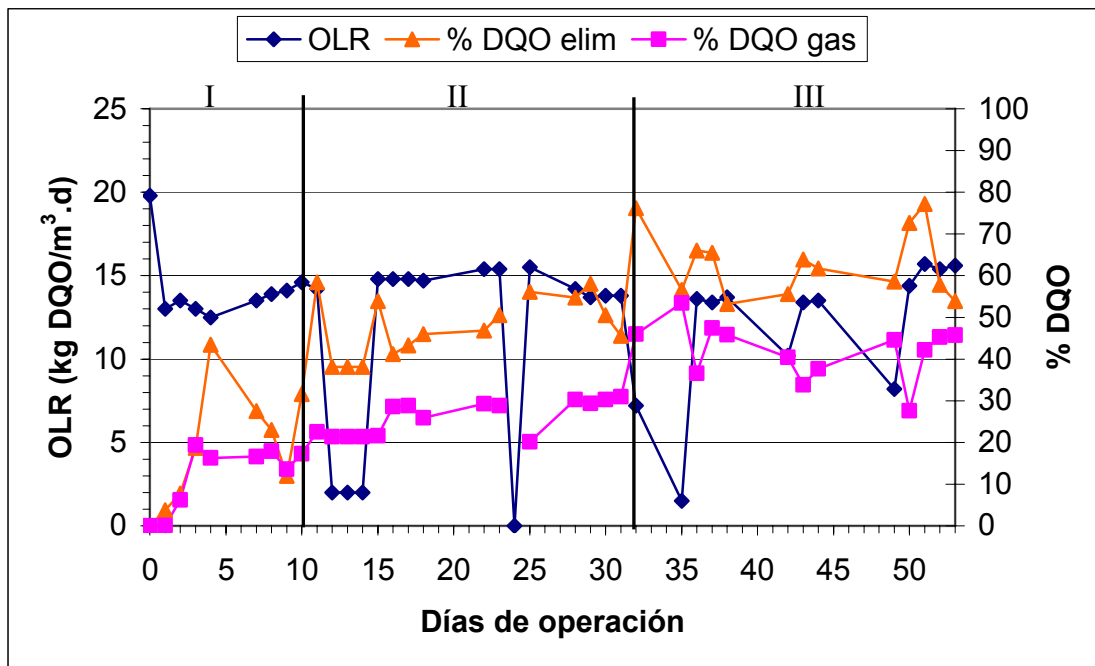


Figura 5-7. Evolución de la eliminación de materia orgánica

En la Figura 5-7 se puede comprobar como la eficacia de eliminación de materia orgánica tiene una tendencia ascendente a lo largo del periodo de estudio, debido a la aclimatación de la biomasa anaerobia a la digestión de la sangre y al creciente equilibrio entre sus poblaciones acidogénicas y metanogénicas. Al final del estudio, el porcentaje de eliminación de materia orgánica alcanzó valores próximos al 60%, mientras que el rendimiento de transformación en biogás se situó próximo al 50%.

En la Figura 5-8, se muestra la evolución de la producción de biogás ( $Q_{\text{biogás}}$ ) y su rendimiento de biogás ( $Y'$ ).

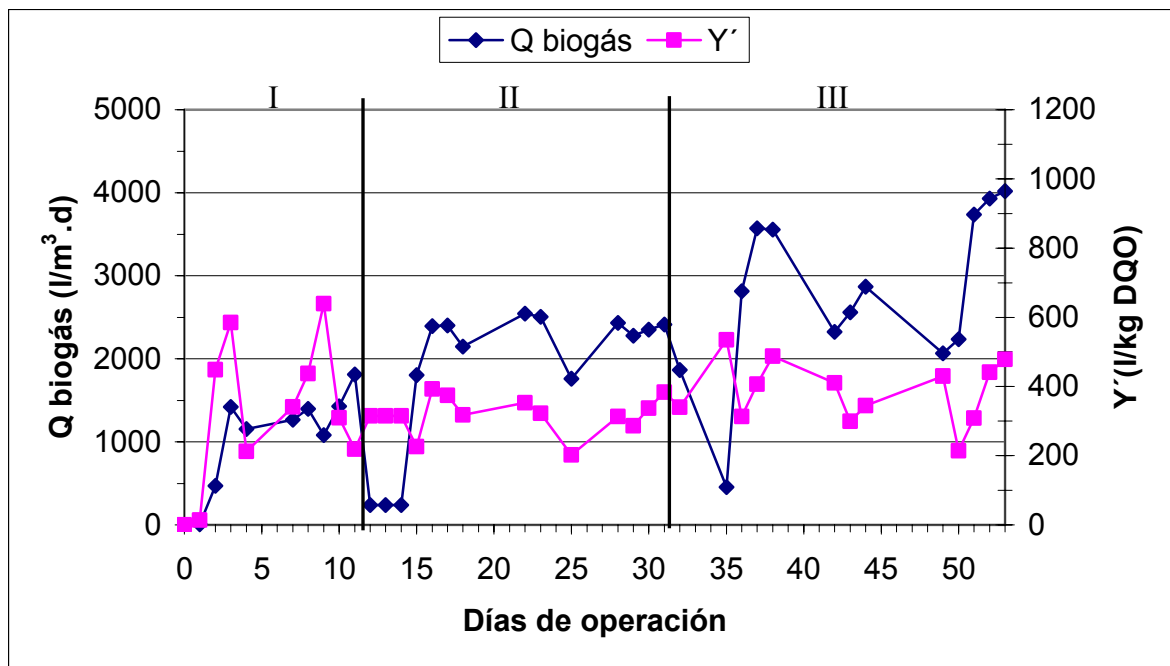


Figura 5-8. Evolución de la producción de biogás y su rendimiento

En la Figura 5-8 se puede comprobar como la producción de biogás tuvo una tendencia ascendente durante el periodo de estudio. El rendimiento de biogás  $Y'$  mostró una gran variabilidad, probablemente debido a que los procesos de acumulación y gasificación de materia orgánica se encontraban desacoplados.

En el periodo I del estudio, a los 3 días del re-arranque, ya se alcanzaron producciones de biogás superiores a los  $1.100 \text{ l/m}^3 \cdot \text{d}$ , evidenciando una rápida activación de las poblaciones metanogénicas. Al final del estudio, en tan sólo 53 días de operación, se alcanzaron producciones de biogás próximas a  $4.000 \text{ l/m}^3 \cdot \text{d}$ .

El tiempo de residencia hidráulico (HRT) en el periodo de estudio estuvo comprendido entre 1,2 y 2,3 días.

A continuación, en los siguientes apartados, se pasa a estudiar de una forma más detallada los diferentes periodos de operación comprendidos en el estudio.

#### 5.4.2. Periodo I: re-arranque del reactor (días 0 - 11)

El BAPF situado en la CAGB había sido utilizado para el tratamiento anaerobio de aguas residuales de matadero, como parte de una tesis doctoral anterior. El reactor llevaba aproximadamente un año sin alimentación. Durante el periodo de inactividad el reactor se



mantuvo lleno de agua para evitar la oxigenación de la biopelícula y a temperatura ambiente. La biomasa anaerobia tiene una velocidad de descomposición endógena muy baja, lo que permite que permanezca activa incluso después de periodos largos (meses o incluso años) sin alimentación (van Haandel y Lettinga, 1994). Este hecho supone una enorme ventaja de cara a utilizar estos sistemas de forma intermitente, en función de las necesidades de vertido o de gestión de residuos.

No existen muchas referencias bibliográficas acerca de la estrategia a seguir para el re-arranque de biorreactores anaerobios, habiéndose encontrado únicamente referencias a escala laboratorio (del Pozo et al., 1998) y (Lema *et al.*, 1993). Habitualmente se efectúan re-arranques progresivos, con pautas similares a las que se utilizan en arranques convencionales, con el objetivo de minimizar el riesgo de acidificación del reactor, promoviendo el equilibrio entre las poblaciones bacterianas.

Para comprobar si la biomasa anaerobia permanecía activa tras un largo periodo de tiempo, y si era capaz de adaptarse rápidamente al tratamiento de la sangre, se optó por realizar un re-arranque con alta carga. La OLR aplicada fue de 13 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, de acuerdo con la experiencia previa con este tipo de reactores a escala laboratorio (del Pozo et al., 1998).

El re-arranque del reactor se efectuó con una temperatura inicial de 20°C y una velocidad de carga orgánica muy alta, 20 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, con el objetivo de renovar rápidamente el agua diluida contenida en el reactor, y de esta forma acelerar el re-arranque. Como parámetro de control de la estabilidad del proceso se empleó la relación de alcalinidad ( $r_{alc}$ ). Los valores de la  $r_{alc}$  en reactores anaerobios habitualmente están comprendidos entre 0,25 en condiciones de no acumulación de AGV, y 0,8 con un riesgo ya considerable de acidificación (Ripley *et al.*, 1986).

La avería de la bomba de recirculación al día siguiente del re-arranque obligó a trabajar al reactor sin recirculación durante 6 días. Este hecho probablemente influyó de forma negativa en el proceso biológico, frenando su adaptación y el equilibrio poblacional. Aún así el re-arranque se efectuó con éxito bajo condiciones adversas en tan solo 11 días.

En la Tabla 5-4 se muestran las condiciones de operación y los resultados obtenidos durante los primeros once días tras el re-arranque.



Tabla 5-4. Re-arranque del BAPF

Día	OLR(kg/m <sup>3</sup> d)	%DQO <sub>gas</sub>	%DQO <sub>elim</sub>	r <sub>alc</sub>	Q <sub>biogas</sub> (l/m <sup>3</sup> .d)	t <sub>recir</sub> (h/d)	T(°C)
0(arranque)	19,8	0,0	0,0	0,90	0	4	20
1	13,0	0,1	3,8	0,95	7	4	20
2	13,5	6,2	7,8	1,02	472	0	30
3	13,0	19,4	18,7	1,04	1.422	0	35
4	12,5	16,3	43,4	1,03	1.153	0	35
7	13,5	16,6	27,5	1,05	1.265	0	35
8	13,9	17,9	23,0	1,01	1.397	0	35
9	14,1	13,6	12,0	0,98	1.082	0	33
10	14,6	17,3	31,6	0,82	1.427	7	34
11	14,2	22,5	58,4	0,68	1.812	7	34

Tras el arranque a 20 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, al día siguiente la carga se bajó al valor inicialmente programado de 13 kg DQO/m<sup>3</sup>.d. Como se puede observar en la Tabla 5-4 no fue posible mantener la carga orgánica estrictamente constante, debido a oscilaciones en el caudal aportado por las bombas de alimentación. En este periodo la OLR estuvo comprendida entre 12,5 y 14,6 kg DQO/m<sup>3</sup>.d.

La temperatura de 35°C seleccionada para el proceso no se alcanzó hasta el día 3 de operación. Después esa temperatura se mantuvo aproximadamente constante, aunque influenciada por las condiciones meteorológicas.

Durante los primeros 9 días de operación la relación de alcalinidad se mantuvo por encima del límite de acidificación con valores próximos a 1. Sin embargo el día 10, y coincidiendo con el funcionamiento de la recirculación (630 l/h), tuvo lugar una clara mejoría del proceso, bajando la r<sub>alc</sub> hasta 0,82. Este hecho pone de manifiesto la importancia que tiene en este tipo de reactores la recirculación del efluente a la zona de entrada de la alimentación, como medio de dilución de los AGV, a la vez que una velocidad ascensional mayor promueve la expansión del lecho de biomasa inferior y su mejor desgasificación. El funcionamiento de la recirculación también permite una mejor distribución de la materia orgánica en el volumen activo del reactor. La mejoría del proceso iniciada con el funcionamiento de la recirculación, continuó durante el día 11, donde la r<sub>alc</sub> bajó hasta 0,68, mientras que aumentaron tanto el



rendimiento de eliminación (58,4%), como la producción de biogás (1.812 l/m<sup>3</sup>.d). El porcentaje de carga orgánica que se transforma en biogás es muy inferior al que se elimina en el reactor, lo que pone de manifiesto una acumulación inicial de sustratos de la alimentación. Los procesos de acumulación de materiales orgánicos en reactores anaerobios que tratan aguas residuales de matadero con elevada concentración de sangre, ya han sido reseñados por otros autores (del Pozo et al., 2003; Ruiz et al., 1997).

La actividad biológica del reactor se recupera de forma extraordinariamente rápida durante el re-arranque, alcanzando producciones elevadas de biogás (1.422 l/m<sup>3</sup>.d) en tan sólo tres días de operación. A este hecho debe sumarse que la alimentación está compuesta principalmente por proteínas, y que por lo tanto requiere de una etapa de hidrólisis biológica previa a su asimilación.

Con la tendencia de mejora del proceso y sin riesgo de acidificación, se dio por concluida la etapa de re-arranque en un tiempo inferior al previsto inicialmente. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el reactor anaerobio de película fija recupera rápidamente su actividad biológica tras un largo periodo de inactividad (1 año), incluso bajo condiciones desfavorables en el re-arranque.

En la Figura 5-9 y Figura 5-10 se muestran de forma gráfica los resultados de la Tabla 5-4.

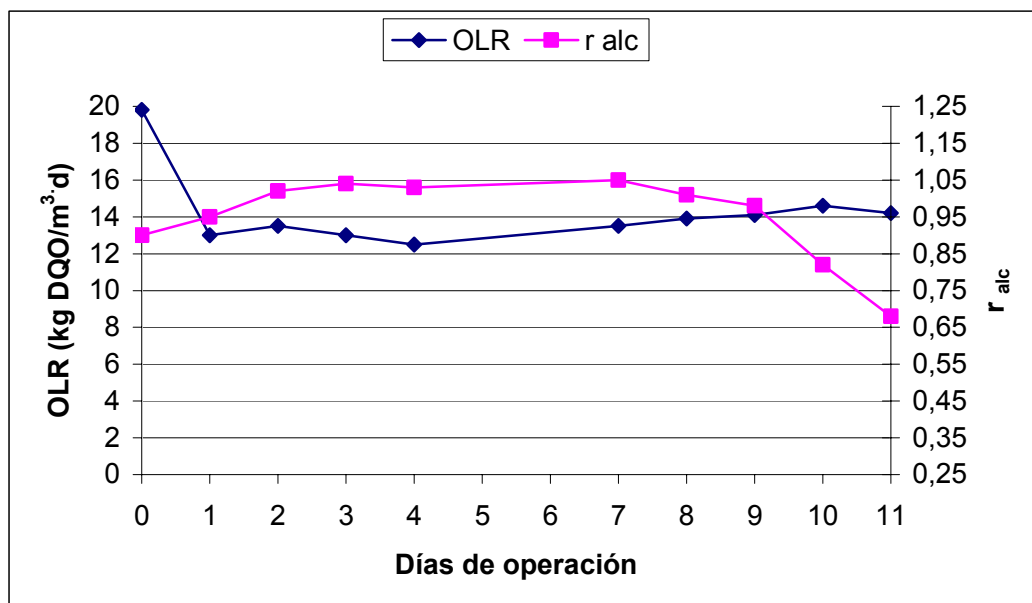


Figura 5-9. Evolución de la r<sub>alc</sub> en el re-arranque

En la Figura 5-9 se observa como después de alcanzar la relación de alcalinidad su valor máximo el día 7 (1,05), comienza a descender hasta el día 9 (0,98), haciéndose más

pronunciado su descenso a partir de este día, coincidiendo con la puesta en marcha de la recirculación, alcanzándose un valor mínimo de 0,68 el día 11.

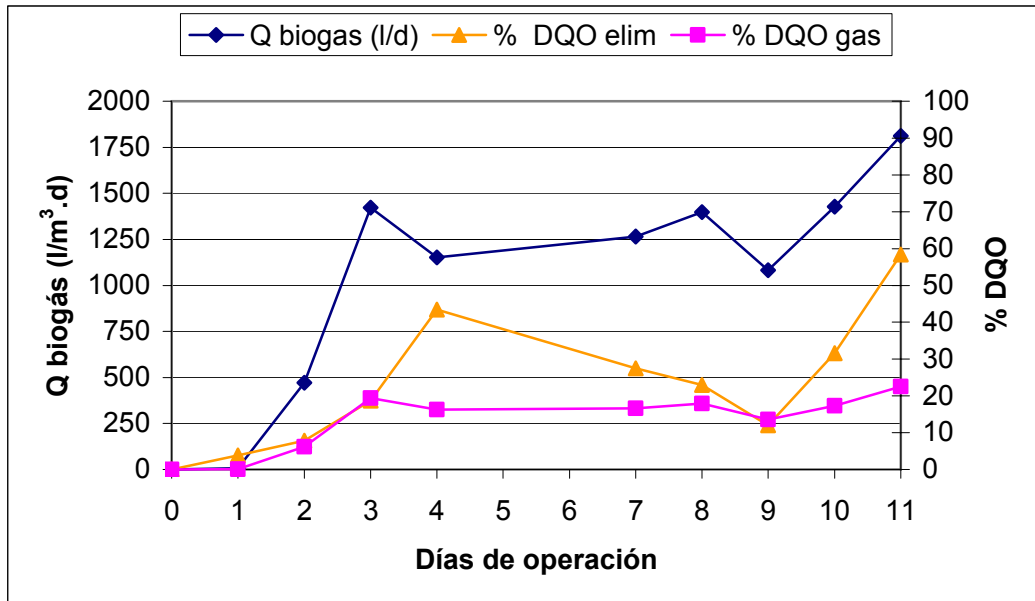


Figura 5-10. Evolución de la eliminación de materia orgánica en el re-arranque

En la Figura 5-10 se observa como ya se produce biogás a partir del primer día (7 l/m<sup>3</sup>.d), y como esta producción aumentó de forma progresiva hasta alcanzar su primer máximo el día 3 (1.422 l/m<sup>3</sup>.d). Posteriormente, con valores elevados de la relación de alcalinidad entre los días 3 y 9, junto con la ausencia de recirculación, la producción de biogás se mantuvo entre 1.100 y 1.400 l/d. La producción de biogás aumentó a partir del día 9 con la puesta en marcha de la recirculación, alcanzando un valor máximo de 1.812 l/m<sup>3</sup>.d el día 11.

La eliminación de materia orgánica siguió una tendencia similar a la producción de biogás, alcanzando su valor máximo el día 11, con una eliminación del 58% de la materia orgánica alimentada.

Los valores de eliminación teórica por gasificación no se ajustan a los de eliminación por balance de materia, poniendo de manifiesto periodos de acumulación de materia orgánica en el interior del reactor, por adsorción sobre la biomasa, por flotación o por su asimilación para síntesis celular.



### 5.4.3. Periodo II: evolución ante paradas intermitentes (días 12 - 31)

Una vez efectuado el re-arranque satisfactorio del reactor con una clara tendencia de mejoría y estabilización en el proceso, se procedió a estudiar la respuesta del reactor ante paradas en la alimentación de sangre, con el consiguiente descenso brusco en la velocidad de carga orgánica. Durante la primera de esas paradas no se interrumpió la alimentación de agua residual, para mantener estable la temperatura en el reactor.

La actividad habitual de los mataderos se concentra de lunes a viernes, por lo que durante los fines de semana no se generan aguas residuales ni otros residuos líquidos como la sangre. Conforme a los objetivos del estudio se evaluó el comportamiento del proceso ante paradas en la alimentación de sangre, bien por las paradas de fin de semana que tendrían lugar en el proceso a escala industrial, o a que la digestión anaerobia de sangre sólo se efectúe de forma ocasional, como una vía alternativa de gestión interna.

Dependiendo del tipo de reactor utilizado, su parada puede tener consecuencias diferentes. En el caso particular de los reactores UASB, se sabe que la operación intermitente produce desequilibrios microbiológicos que generan fluctuaciones del pH, lo que conduce a variaciones en la concentración de calcio, que finalmente se traducen en problemas de disgregación del flóculo biológico. La pérdida de biomasa resultante hace que disminuya gravemente la capacidad de depuración del reactor (Carozzi, 1993). Por su parte, los reactores AF parecen soportar mejor periodos cortos sin alimentación (Vincent, 1993). Esto pone de relieve la necesidad de estudiar el efecto que tiene la parada de la alimentación de sangre en el proceso de digestión anaerobia.

#### 5.4.3.1. Parada en la alimentación de sangre

La primera parada se efectuó el día 12 de operación durante aproximadamente 58 horas. Durante ese periodo de tiempo el reactor operó con una OLR de 2 kg DQO/m<sup>3</sup>·d, aportada por el agua residual de calefacción. El día 15 el reactor volvió a arrancar con una OLR similar a la que tenía antes de la parada, en torno a 15 kg DQO/m<sup>3</sup>·d, manteniéndose aproximadamente constante durante los 9 días posteriores para estudiar su evolución.

En la Tabla 5-5 se muestran los resultados obtenidos durante la parada y el posterior arranque del reactor.



Tabla 5-5. Influencia de la parada en la alimentación de sangre

Día	OLR(kg/m <sup>3</sup> .d)	%DQO <sub>gas</sub>	%DQO <sub>elim</sub>	r <sub>alc</sub>	Q <sub>biogas</sub> (l/m <sup>3</sup> .d)	t <sub>recir</sub> (h/d)	T(°C)
11	14,2	22,5	58,4	0,68	1.812	7	34
12, 13 y14	2,0	21,4	38,1	0,40	240	7	34
15	14,8	21,6	53,9	0,66	1.802	7	34
16	14,8	28,6	41,2	0,73	2.394	7	33
17	14,8	28,8	43,3	0,71	2.401	7	34
18	14,7	25,9	46,0	0,63	2.147	7	34
22	15,4	29,3	46,8	0,64	2.544	7	32
23	15,4	28,8	50,5	0,47	2.505	7	34

La disminución de la carga orgánica provocada por la parada en la alimentación de sangre redujo la concentración de AGV en el reactor, disminuyendo la relación de alcalinidad de 0,68 a 0,40. El rendimiento de eliminación de materia orgánica con la misma velocidad de carga apenas disminuyó, pasando del 58,4% antes de la parada al 53,9% en el arranque. A partir del día 16 la materia orgánica teóricamente eliminada por gasificación se mantuvo prácticamente constante.

En la Figura 5-11 se muestra gráficamente la evolución de la relación de alcalinidad durante el periodo de estudio de la parada de alimentación de sangre, comprendido entre los días de operación 11 y 23.

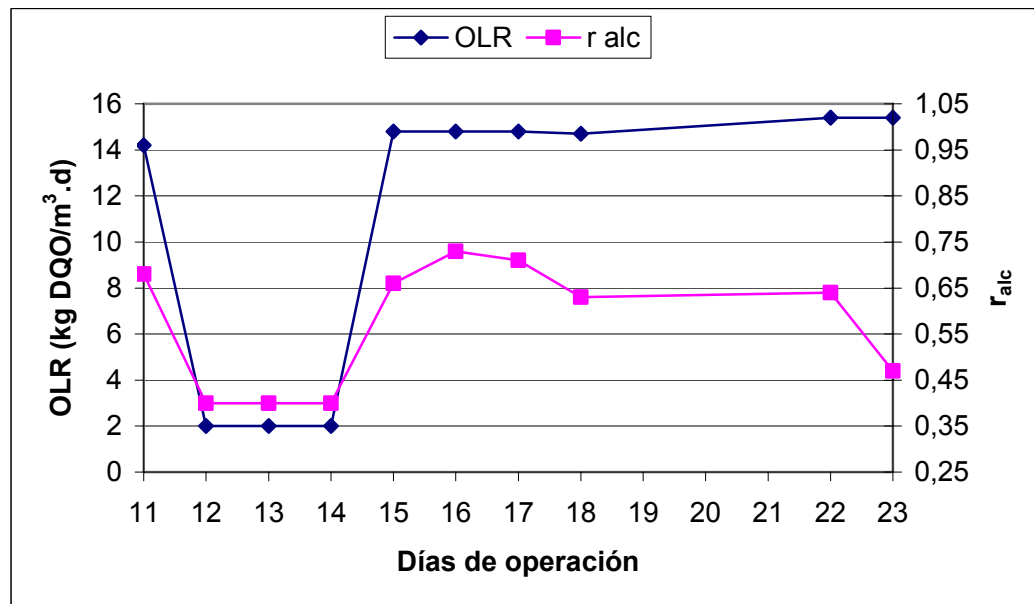


Figura 5-11. Evolución de la relación de alcalinidad tras la parada de sangre

En la Figura 5-11 se puede observar como el descenso de la OLR provocada por la parada de la alimentación de sangre conlleva una disminución de la concentración de AGV en el reactor, evidenciándose a través de un descenso pronunciado en la relación de alcalinidad. El posterior aumento de la OLR hasta un valor similar al que tenía antes de la parada, provocó un aumento de la relación de alcalinidad, también hasta un valor similar (0,66) al que tenía antes de la parada (0,68). Al día siguiente la relación de alcalinidad aumentó ligeramente (0,73), probablemente como respuesta al repentino aumento de carga del día anterior. A partir de aquí, con una velocidad de carga prácticamente constante, de en torno a 15 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, el proceso experimentó una estabilización importante en términos de relación de alcalinidad, alcanzándose un valor mínimo de 0,47 el día 23.

A continuación en la Figura 5-12 se muestra de forma gráfica la evolución de la eliminación de materia orgánica durante este periodo de estudio.

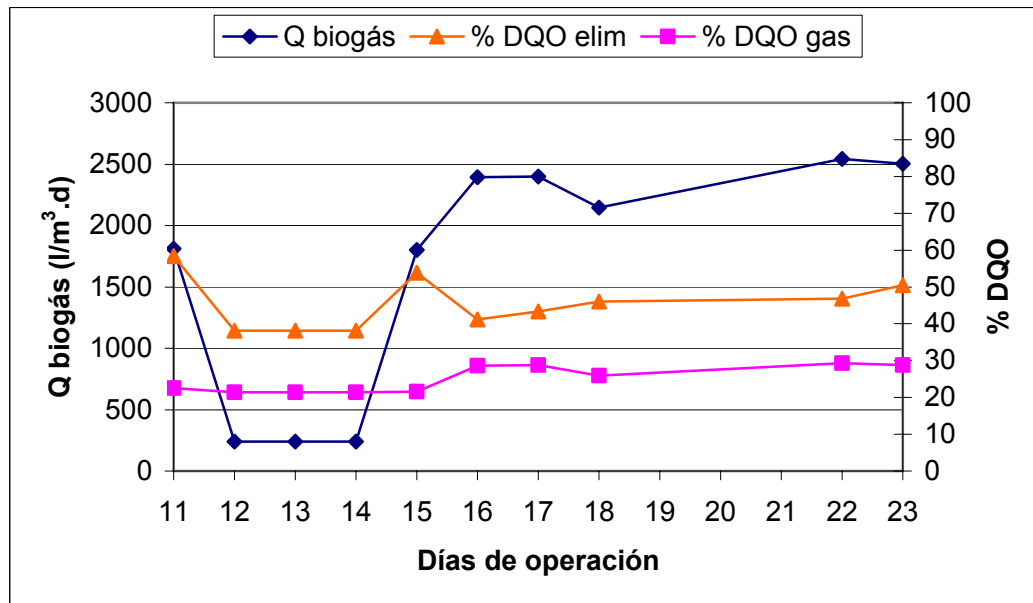


Figura 5-12. Evolución de la eliminación de materia orgánica tras la parada de sangre

En la Figura 5-12 se observa como tras la parada en la alimentación de sangre los días 12, 13 y 14, tiene lugar un descenso en la producción de biogás, la cual se recupera de nuevo al aumentar la OLR el día 15, alcanzándose una producción muy similar a la que se tenía el día 11. A partir del día 15 la producción de biogás aumentó, superando los valores obtenidos en el periodo de re-arranque. La eliminación de materia orgánica total y gasificada del día 15 también alcanzó valores muy similares a los que tenía antes de la parada. Del día 15 al 16 tuvo lugar un descenso importante de la eficacia de eliminación desde el 53,9% hasta el 41,2%, mientras que la eliminación por gasificación aumentó en ese mismo periodo desde el 21,6% al 28,6%. A partir del día 16 la eficacia de eliminación total aumentó, hasta situarse en el 50,5%, mientras que la eficacia de eliminación por gasificación permaneció estable en torno al 30%.

En general, la evolución del proceso tras la parada fue positiva, con un aumento del 40% en la producción de biogás respecto a la producción máxima en el periodo de re-arranque, además de una estabilización en términos de alcalinidad, 0,47 frente a los 0,68 del periodo anterior.

#### 5.4.3.2. Parada de la alimentación de sangre y agua residual

El día 24 se procedió a realizar una parada completa del reactor durante 24 horas. Con esta parada se pretendía estudiar el comportamiento del proceso tras el cese total en la alimentación de materia orgánica, así como la influencia de una disminución brusca de la



temperatura en el reactor. Durante la parada se efectuaron una serie de operaciones de mantenimiento, como la limpieza del tanque de precalefacción, conducciones, y retirada de las campanas de recogida de biogás para la limpieza de las natas formadas.

El día 25 el reactor volvió a arrancar con una velocidad de carga orgánica similar a la que tenía antes de la parada. En la Tabla 5-6 se muestran los resultados obtenidos en el periodo de estudio de esta parada, comprendido entre los días 23 y 31 de operación.

Tabla 5-6. Influencia de la parada de la alimentación

Día	OLR(kg/m <sup>3</sup> d)	%DQO <sub>gas</sub>	%DQO <sub>clim</sub>	r <sub>alc</sub>	Q <sub>biogas</sub> (l/m <sup>3</sup> .d)	t <sub>recir</sub> (h/d)	T(°C)
23	15,4	28,8	50,5	0,47	2.505	7	34
24(parada)	0	parada					28
25	15,5	20,1	56,1	0,55	1.760	7	33
28	14,2	30,3	54,7	0,51	2.431	7	35
29	13,7	29,4	58,0	0,53	2.278	7	35
30	13,8	30,3	50,5	0,58	2.351	7	34
31	13,8	31,0	45,6	0,61	2.415	7	33

En la Tabla 5-6 se puede observar como tras la parada total de la alimentación, el reactor arranca con una producción de biogás inferior (1.760 l/m<sup>3</sup>.d) y una relación de alcalinidad más alta (0,55), con respecto a los valores que tenía antes de la parada. Sin embargo, la eficacia total de eliminación de materia orgánica aumentó hasta el 56,1%, probablemente debido a su acumulación, tras haberse reducido la concentración de materia orgánica en el reactor durante la parada. El descenso en 6°C de la temperatura del reactor parece incidir de forma negativa en la posterior actividad biológica de la biomasa.

A continuación, en la Figura 5-13 se muestra la evolución de la relación de alcalinidad tras la parada de la alimentación y el descenso de temperatura.

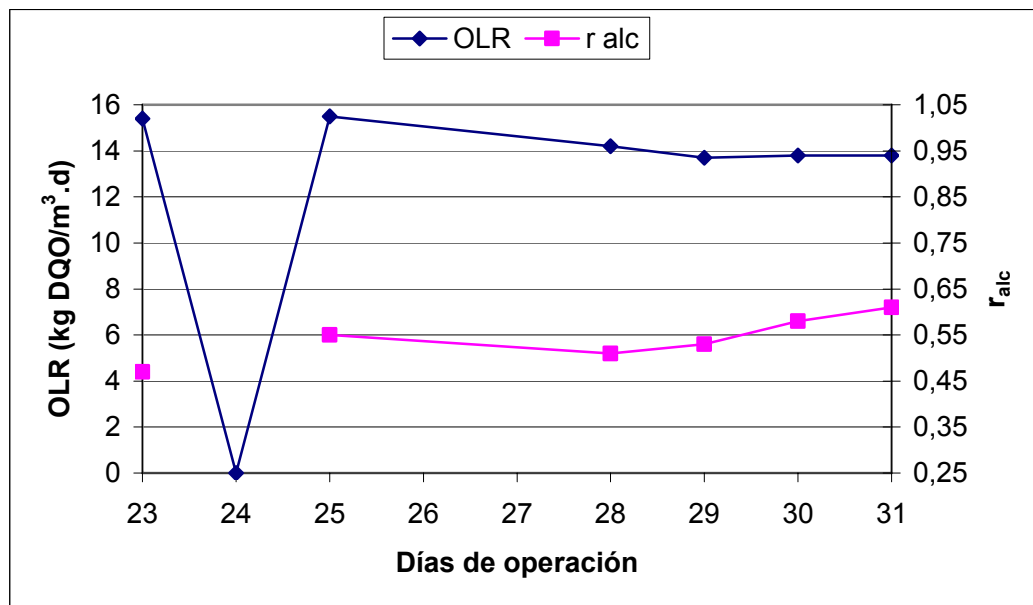


Figura 5-13. Evolución de la relación de alcalinidad tras la parada de la alimentación

Como se puede observar en la Figura 5-13 la relación de alcalinidad empeoró durante este periodo, aumentando desde 0,47 antes de la parada, hasta 0,61 el día 31. Incluso con el descenso de la OLR desde 15,5 hasta 13,8 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, no se consiguió frenar la acumulación de AGV en el reactor, obteniéndose un proceso más inestable al que se tenía antes de la parada.

Como se puede observar en la Figura 5-14, la parada influyó de forma importante en la producción de biogás, disminuyendo desde 2.505 l/m<sup>3</sup>.d antes de la parada hasta 1.760 l/m<sup>3</sup>.d el día de arranque. En los días posteriores al arranque tuvo lugar una recuperación en la producción de biogás, alcanzándose finalmente producciones similares a las que se tenían antes de la parada. La DQO eliminada por gasificación fue muy inferior a la DQO que realmente se estaba eliminando en el reactor, si bien en esta ocasión la medida de biogás presentaba errores puntuales, debidos al atasco con natas de las campanas.



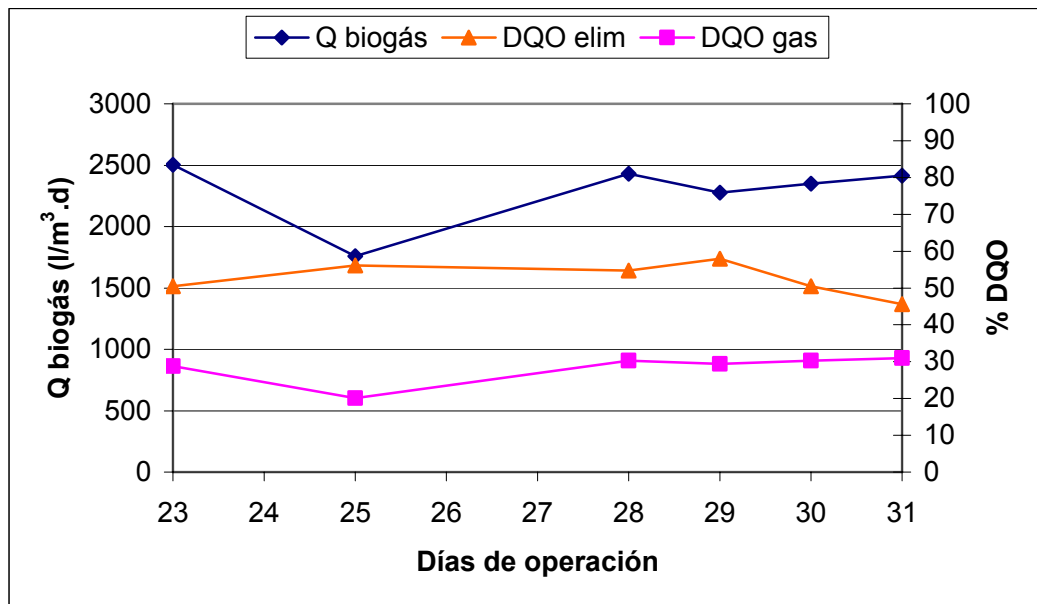


Figura 5-14. Evolución de la eliminación de materia orgánica tras la parada de la alimentación

El día 31 se observó un burbujeo muy importante de biogás en los laterales de las campanas, debido a un atasco en los orificios de salida de biogás de las campanas, ocasionado por la elevada producción de natas y espumas en el reactor. En la Fotografía 5-4 se puede observar el burbujeo de biogás a través de las natas de flotación fuera de las campanas de recogida, y el aspecto de las natas generadas.



Fotografía 5-4. Pérdida puntual de biogás de las campanas



La limpieza de las natas formadas en el reactor se realizaba aproximadamente cada 15 días, pero la mayor producción de biogás obligó a realizarlas cada 7 días para evitar la obturación de las campanas.

La flotación de sólidos suspendidos en el reactor constituye un proceso adicional de separación de materia orgánica del agua, por lo que sería conveniente considerar el modo de retirarlas de la superficie sin necesidad de retirar las campanas de recogida de biogás.

El análisis de las natas del reactor tras su deshidratación, puso de relieve que el 95% de los sólidos contenidos en las natas eran de naturaleza orgánica, siendo un 20% aceites y grasas. La separación de aceites y grasas por flotación supone una ventaja en este sistema, puesto que son lentamente biodegradables y pueden ocasionar problemas de desgasificación a la biomasa.

#### 5.4.4. Periodo III: estabilización del proceso (días 32 - 53)

Tras haber sometido el reactor a dos paradas bruscas en la alimentación, se efectuó una disminución de la OLR (días 32 al 35), hasta un valor de 1,5 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, con el objetivo de reducir el valor de la relación de alcalinidad. Posteriormente se volvió a operar (días 36 al 53) con la velocidad de carga habitual de entre 13 y 16 kg DQO/m<sup>3</sup>.d. Debido a problemas de atascamiento con plumas en la tubería de bombeo de la sangre, los días 42 y 49 se introdujo una carga orgánica inferior al intervalo habitual.

A continuación en la Tabla 5-7 se muestran los resultados obtenidos durante este periodo de estudio.



Tabla 5-7. Periodo de estabilización del proceso

Día	OLR(kg/m <sup>3</sup> .d)	%DQO <sub>gas</sub>	%DQO <sub>elim</sub>	r <sub>alc</sub>	Q <sub>biogas</sub> (l/m <sup>3</sup> .d)	t <sub>recir</sub> (h/d)	T(°C)
32	7,2	46,0	76,2	0,38	1.866	7	32
35	1,5	53,4	56,6	0,27	454	7	33
36	13,6	36,6	66,0	0,55	2.815	7	35
37	13,4	47,4	65,5	0,51	3.573	7	34
38	13,7	45,8	53,2	0,56	3.555	7	35
42	10,2	40,4	55,6	0,30	2.326	7	35
43	13,4	33,8	63,9	0,50	2.561	7	35
44	13,5	37,7	61,7	0,51	2.868	7	35
49	8,2	44,6	58,6	0,26	2.065	7	33
50	14,4	27,6	72,6	0,48	2.234	7	32
51	15,7	42,2	77,2	0,40	3.736	7	35
52	15,4	45,3	57,8	0,48	3.930	7	34
53	15,6	45,7	53,9	0,58	4.018	7	35

En la Tabla 5-7 se puede observar como tras la disminución de la velocidad de carga orgánica en los primeros días de este periodo, la relación de alcalinidad disminuyó hasta 0,27, indicando una concentración de AGV muy baja. Cuando el reactor volvió a operar con la velocidad de carga habitual la relación de alcalinidad volvió a aumentar hasta los valores habituales.

En la Figura 5-15 se muestra la evolución de la relación de alcalinidad a lo largo de este periodo.

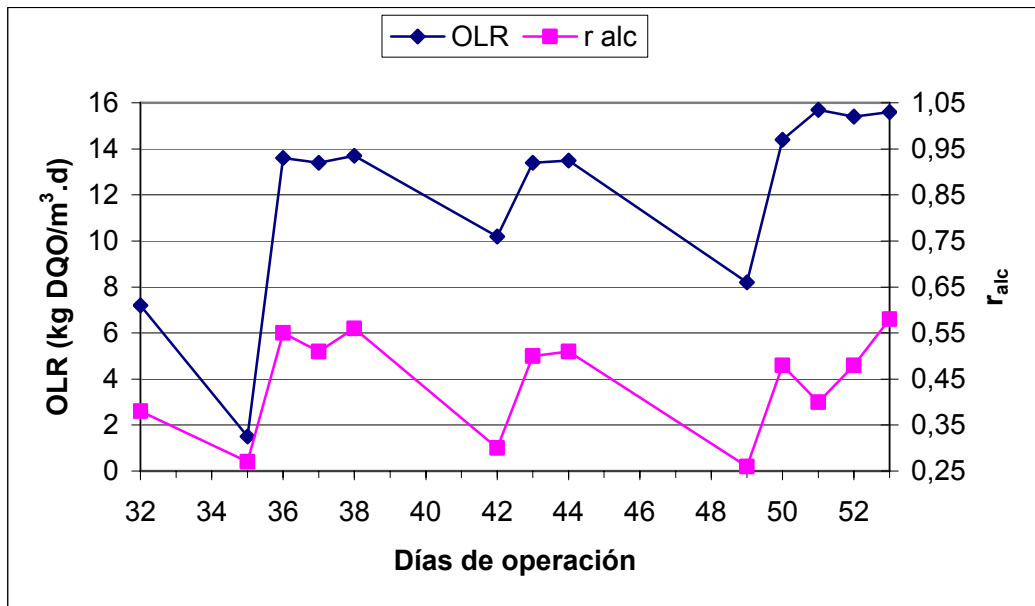


Figura 5-15. Evolución final de la relación de alcalinidad

Como se puede observar en la Figura 5-15 la relación de alcalinidad mantuvo un comportamiento acorde con la OLR. En este periodo el reactor mostró valores de la relación de alcalinidad siempre inferiores a 0,60, lejos del valor límite de 0,80. Esto indica que el reactor puede operar de forma estable en el rango de velocidades de carga orgánica empleado en este periodo (hasta 16 kg DQO/m<sup>3</sup>.d). En la Figura 5-16 se muestra la evolución de la eficacia de eliminación de materia orgánica en este periodo.

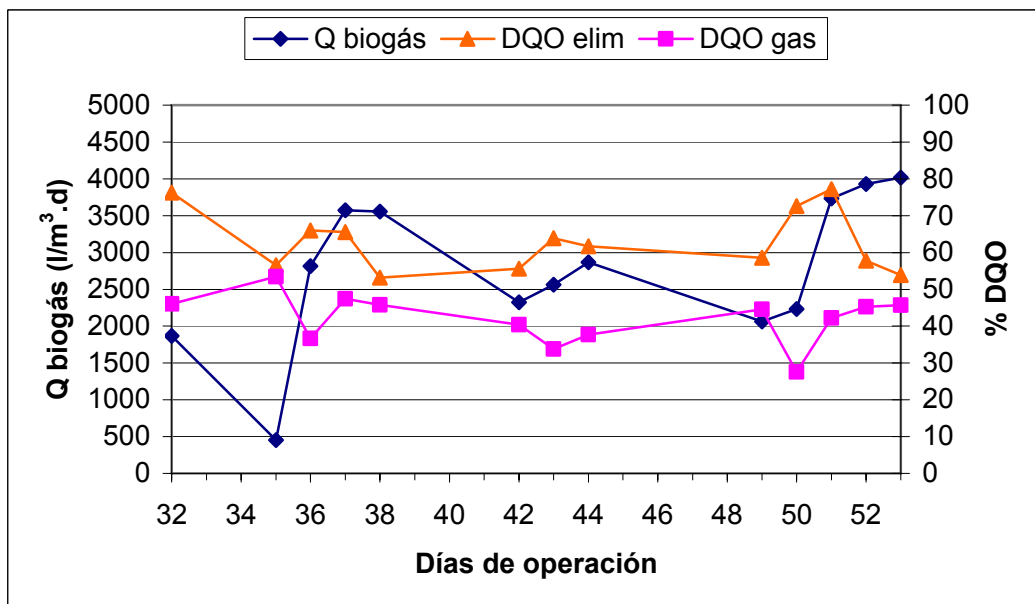


Figura 5-16. Evolución final de la eficacia de eliminación de materia orgánica



Comparando la Figura 5-16 con la Figura 5-15, se puede comprobar como la producción de biogás tuvo un comportamiento acorde con la velocidad de carga orgánica, con una única desviación importante en el día 50.

En la Figura 5-16 se puede observar como en este periodo, los valores de la DQO gasificada y la DQO eliminada se aproximan más que en los periodos de estudio anteriores, probablemente debido a la ausencia de fugas de biogás ocasionadas por la obturación de las campanas. En este periodo se alcanzaron las mayores producciones de biogás, con un máximo de 4.018 l/m<sup>3</sup>.d el día 53, en el que se tuvo que dar por finalizado el estudio.

El poder calorífico neto del metano se sitúa en 8.500 kcal/m<sup>3</sup> en condiciones normales (25°C y 1 atm), por lo que para una concentración máxima del 70% de metano en el biogás, su poder calorífico alcanzaría las 5.950 kcal/m<sup>3</sup> biogás. Para una producción máxima de biogás de unos 7.000 l/d en este periodo (a 25°C y 1 atm), su poder calorífico es de 41.650 kcal/d o 1.735 kcal/h (7252 kJ/h), lo que equivale a una generación de energía eléctrica, supuesto un 33% de rendimiento en el motogenerador (Lema y Omil, 2001), de unos 16 kWh/d. El caudal de sangre alimentado ese día se situó en 125 l/d, por lo que la generación de energía a partir de ese sustrato se estima en 0,12 kWh/l sangre, cuando se metaniza en torno al 50% de la carga orgánica introducida en el reactor.

#### 5.4.5. Caracterización del efluente anaerobio

En la Tabla 5-8 se muestran los valores de los principales parámetros físico-químicos del efluente anaerobio, obtenido en las condiciones de operación estables del periodo III, con velocidades de carga orgánica comprendidas entre 13 y 16 kg DQO/m<sup>3</sup>.d.



Tabla 5-8. Características del efluente anaerobio

Parámetro	Intervalo
DQO <sub>t</sub> (mg O <sub>2</sub> /l)	6.700-11.000
DQO <sub>s</sub> (mg O <sub>2</sub> /l)	3.200-5.000
DQO <sub>susp</sub> (mg O <sub>2</sub> /l)	3.500-6.000
SST (mg/l)	2.210-2.600
SSV (mg/l)	2.170-2.400
NKT (mg/l)	1.410-1.626
N-NH <sub>x</sub> (mg/l)	1.350-1.480
N <sub>org</sub> (mg/l)	60-146
pH	7,20-7,70

Como se puede observar en la Tabla 5-8 el efluente anaerobio tiene unos valores de DQO, sólidos y nitrógeno demasiado elevados para su vertido directo o incluso a colector. Es habitual que los sistemas de tratamiento anaerobio no alcancen una calidad adecuada para el vertido, siendo la función principal de estos sistemas la de eliminar la mayor cantidad posible de materia orgánica en aguas muy cargadas, para así viabilizar y economizar su posterior tratamiento aerobio, que sí permite obtener un efluente de calidad suficiente.

Como también se puede observar en la Tabla 5-8, el efluente anaerobio tiene una elevada fracción de materia orgánica suspendida, de aproximadamente el 50%. Entre el 92 y el 98% de los sólidos en suspensión del efluente anaerobio son de origen orgánico, estando asociados a restos de biomasa y a aquellos sólidos más lentamente biodegradables introducidos en la alimentación. La instalación de un decantador u otro sistema de separación de sólidos en la salida del reactor, aumentaría de forma importante la calidad del efluente y la eficacia global del proceso.

La elevada concentración de N-NH<sub>x</sub> (1.350-1.480 mg/l) frente a la baja concentración de N<sub>org</sub> (60-146 mg/l) en el efluente, pone de manifiesto una hidrólisis prácticamente completa de la fracción proteica introducida con la sangre. La sangre concentrada tiene una concentración habitual de 16.400 mg/l de N<sub>org</sub> frente a 4.500 mg/l de N-NH<sub>x</sub>. La hidrólisis de las proteínas hasta aminoácidos y su posterior desaminación, son etapas previas a la degradación de la materia carbonosa de las proteínas por vía anaerobia, y en ellas se libera el nitrógeno



amoniaco. La elevada cantidad de nitrógeno en forma de proteínas introducida con la sangre en el reactor, puede suponer una limitación importante en el proceso de digestión anaerobia, que será necesario evaluar, puesto que una vez transformado en amoniacal, éste puede llegar a inhibir por completo el proceso biológico. Henze, (1997) señala que la inhibición del proceso biológico anaerobio por amonio tiene lugar con concentraciones superiores a 200 mg/l. Hernández, (1994) sitúa la concentración límite de inhibición por amoniacal en 480 mg/l, mientras que Iza, (1991) considera que son necesarias concentraciones de amonio superiores a 1.000 mg/l. En el caso concreto de digestores anaerobios Gerardi (2003) sitúa la concentración límite de amonio en 1.500 mg/l. En este estudio, la operación con niveles de nitrógeno amoniacal comprendidos entre 1.300 y 1.500 mg/l, no puso en evidencia una inhibición de la metanogénesis. De cualquier forma, los procesos anaerobios al igual que otros procesos biológicos, pueden aclimatarse a la presencia de sustancias inhibitoras.

El proceso de amonificación o transformación de nitrógeno orgánico en amoniacal, también contribuye a aumentar la alcalinidad en el reactor en 0,071 meq/mg  $N_{org}$  amonificado (van Haandel y Lettinga, 1994). Esto probablemente influyó en que el pH tuviera siempre valores superiores a 7 (7,2-7,7), a pesar de tener una importante generación de AGV en el sistema.

En la siguiente tabla se recogen los intervalos de DQO de la alimentación, del efluente y el rendimiento de depuración alcanzado en el estudio.

Tabla 5-9. Rendimiento de depuración del proceso

<b>DQO alimentación (mg O<sub>2</sub>/l)</b>	<b>DQO efluente (mg O<sub>2</sub>/l)</b>	<b>% eliminación</b>
18.000 – 24.000	6.700 – 11.000	54-63



## 5.5. Conclusiones

1. El reactor anaerobio de película fija con soporte ordenado es un sistema adecuado para la gestión de sangre de ave por digestión anaerobia, empleando agua residual de matadero como diluyente.
2. El reactor ha mostrado una gran estabilidad frente a condiciones de operación adversas, como sobrecargas orgánicas, elevadas concentraciones de nitrógeno amoniacal o ausencia de recirculación en el re-arranque.
3. El re-arranque del reactor con alta carga tras un largo periodo sin alimentación (1 año) se realizó con éxito en tan sólo 11 días.
4. El reactor puede operar de forma estable con paradas de fin de semana en la alimentación de sangre.
5. El rendimiento de eliminación máximo alcanzado en condiciones de operación estables se situó en un 77,2%, lo que se tradujo en una velocidad máxima de eliminación de 12,1 kg DQO/m<sup>3</sup>.d.
6. El rendimiento de eliminación por gasificación máximo alcanzado en condiciones de operación estables se situó en un 47,4%, lo que se tradujo en una velocidad de gasificación de 6,3 kg DQO/m<sup>3</sup>.d. El caudal máximo de biogás obtenido en el periodo de estudio fue de unos 40 l CH<sub>4</sub>/l sangre, o 100 g DQO-CH<sub>4</sub>/l sangre, empleando agua residual de matadero como diluyente.
7. La relación de alcalinidad más baja alcanzada en condiciones de operación estables fue de 0,40, y siempre se mantuvo lejos del límite de 0,80, incluso con aumentos bruscos de la OLR.
8. Una limitación importante del proceso de digestión anaerobia es la elevada concentración de nitrógeno orgánico contenido en la sangre, que tras su amonificación puede actuar como un inhibidor, siendo importante para la viabilidad del proceso, una dilución suficiente de la sangre con el agua residual del matadero.
9. El material de relleno presenta una buena capacidad de retención de biomasa, si bien se llegaron a observar algunos atascos en los tubos.
10. La disposición ligeramente curvada de los tubos que conforman el relleno facilita su atasco por acumulación de sólidos.







## **6. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN BIORREACTOR ANAEROBIO DE PELÍCULA FIJA (BAPF) A ESCALA PILOTO (PLANTA ABADESA)**

## 6.1. Introducción

El traslado de las instalaciones del matadero de la Cooperativa Avícola y Ganadera de Burgos (CAGB) supuso también el traslado de la planta piloto de digestión anaerobia. Puesto que una parte de sus accesorios y elementos auxiliares se encontraban ligeramente deteriorados por el uso y las condiciones ambientales a las que estaban sometidos, y en base a la experiencia adquirida en el funcionamiento de la planta piloto, se optó por realizar una serie de reformas, que permitiesen solventar algunos de los problemas operativos encontrados.

Las reformas de la planta piloto se realizaron durante el tiempo que duró el traslado y puesta en marcha de las nuevas instalaciones del matadero.

Los principales problemas detectados en la operación de la planta piloto Milanera fueron:

- Atascos en los tubos de PVC corrugado que conforman el relleno, dando lugar a la formación de zonas muertas que desaprovechan el volumen del reactor y la superficie útil del material de relleno.
- Ensuciamiento y atascos en conducciones auxiliares, siendo a su vez difícil el acceso para su limpieza.
- Problemas de estabilidad en el control de la temperatura ocasionados por la calefacción de la alimentación.

Las premisas principales para la construcción de la nueva planta piloto fueron:

- Simplicidad constructiva: todos los elementos que conforman la planta deben ser fácilmente accesibles y sustituibles.
- Simplicidad operativa: disponer de un control automático y robusto del proceso y de las variables implicadas sin emplear elementos de control excesivamente complejos. El hecho de que la planta piloto se encuentre a 10 km de la Facultad hace necesario que opere de forma autónoma y estable sin la supervisión de ningún operador.
- Versatilidad operativa: debe permitir modificar fácilmente las condiciones de operación del proceso, como el caudal y frecuencia de la recirculación, temperatura del proceso, condiciones de la alimentación, etc.

## 6.2. Objetivos

El objetivo general de este trabajo era superar las limitaciones constructivas y operativas encontradas en la planta Milanera, a través de las siguientes actuaciones específicas:

- Construcción de un nuevo material de relleno.
- Construcción de un nuevo circuito de agua.
- Sistema de automatización y control del proceso robusto.

## 6.3. Diseño y construcción de la planta piloto

### 6.3.1. Ubicación de la planta

La planta piloto se instaló en un espacio cedido por la CAGB, en el terreno situado en la trasera de su planta depuradora de aguas residuales, lo que facilitaba el acceso a la sangre y al agua residual, así como el vertido del efluente obtenido en la planta piloto al pozo de bombeo de la depuradora, evitando el vertido directo a colector. Esta ubicación también permitía disponer fácilmente de conexión eléctrica y acometida de agua limpia presurizada de fábrica para operaciones de dilución y limpieza.

En la Fotografía 6-1 se muestra el terreno en el que posteriormente se ubicaría la planta piloto:



Fotografía 6-1. Ubicación de la planta piloto

En el terreno cedido se construyó una solera de hormigón de 6 m de longitud y 2,5 m de ancho, para una superficie total de 15 m<sup>2</sup>. Las dimensiones de la solera se calcularon en base a los elementos constituyentes previstos para la planta piloto, y que en una primera fase comprendía sólo la instalación del BAPF, para finalizar con la instalación de un reactor biológico de membrana (MBR), cuyo diseño y construcción se recoge en el capítulo 8.

### 6.3.2. Descripción general de la planta

La planta piloto constaba de un reactor de base rectangular de 1,25 x 0,60 m, con un volumen total de 2,25 m<sup>3</sup>, dotado de un material de relleno compuesto por tubos corrugados de PVC. Además la planta contaba con dos depósitos plásticos del tipo GRG (Gran Recipiente Granel), uno para el almacenamiento de sangre concentrada, y otro para la preparación y alimentación de sangre diluida, de 1 m<sup>3</sup> cada uno. El efluente anaerobio obtenido se recogía en un depósito de acero inoxidable de 0,235 m<sup>3</sup> de capacidad total, para el control de caudal, y que en una fase posterior, se empleó como etapa de almacenamiento y homogeneización previa a su post-tratamiento en un MBR aerobio.

La planta piloto contaba con un sumidero que comunicaba con el pozo de bombeo de la depuradora, para el vertido del efluente obtenido.

Se fabricó una escalera metálica para el acceso a la parte superior del reactor, que a su vez permite resguardar en su parte inferior, el circuito de agua, el calderín de calefacción y las bombas.

La planta contaba también con una pequeña caseta, donde se ubicaban los elementos de control y registro eléctricos agrupados en cuadros, así como el gasómetro húmedo empleado para el control de la producción de biogás.

En la Figura 6-1 se muestra de forma esquemática el funcionamiento y los elementos principales de los que consta la planta piloto BAPF instalada en la fábrica de la CAGB del polígono industrial del Monte de la Abadesa:

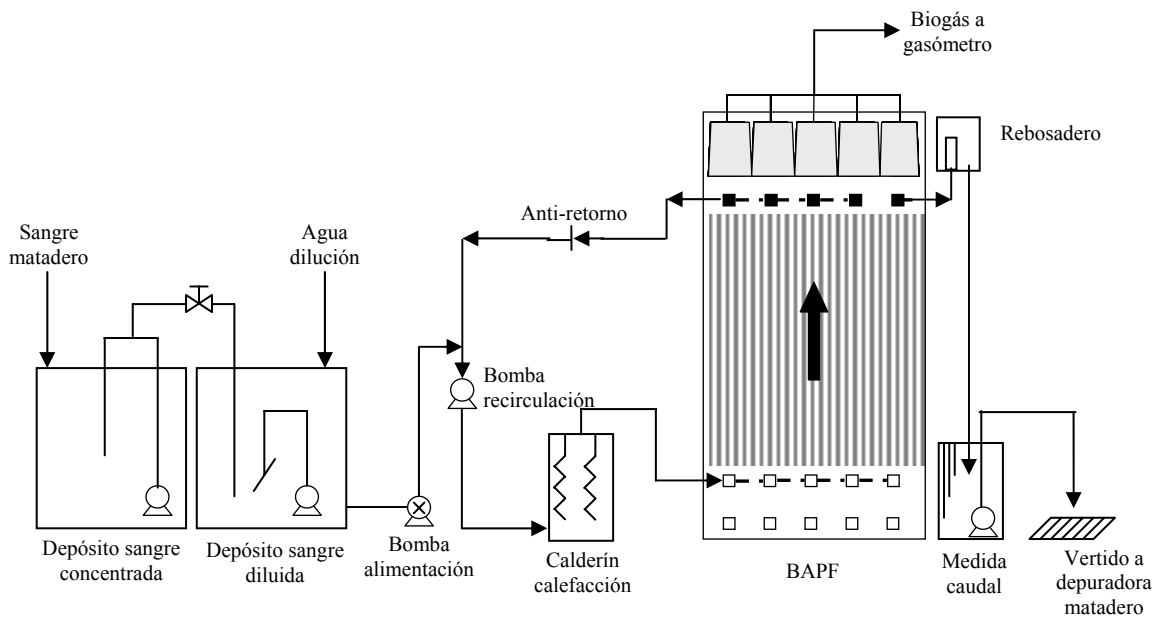


Figura 6-1. Diagrama de flujo del BAPF piloto Abadesa

En la Fotografía 6-2 se muestra una vista general de la planta piloto durante su construcción:



Fotografía 6-2. Vista general BAPF piloto Abadesa

### 6.3.3. Diseño y construcción del BAPF

#### 6.3.3.1. Características generales

En la nueva planta piloto se sustituyó el material de relleno del reactor y se modificaron las conducciones de entrada y salida del agua del reactor. También se modificó el circuito de agua y se incorporó un depósito externo para la calefacción del reactor. De esta forma, las



dimensiones y características del depósito principal del BAPF de la planta del Monte de la Abadesa son las mismas que las indicadas en el apartado 5.3.5.1.

### 6.3.3.2. Diseño externo

En una de las caras del reactor de 1.250 mm de lado, se disponía de una serie de conducciones de entrada y/o salida en forma de manguitos hembra/hembra que atravesaban la pared del reactor. Por la parte exterior se acoplaban unos machones de acero de 10 cm de longitud, que permitían atravesar el material aislante que rodeaba las paredes del reactor, y de esta forma conectar con el circuito exterior.

En la zona superior del reactor, a 2.520 mm de la base se situaban cinco conducciones de 1” para la entrada y/o salida de agua, que distaban 250 mm entre sí. De modo análogo, en la parte inferior, a 250 mm de la base se disponía de otras cinco conducciones equidistantes para entrada y/o salida de agua, construidas en PVC de 1”. Por debajo de dichas conducciones de agua se situaban 5 manguitos equidistantes de 1”, que en un trabajo de investigación anterior se utilizaron para la introducción de aire a través de difusores. En la base del reactor, se situaban otros cinco manguitos para la salida del lodo de purga de 1”, separados 250 mm. Finalmente, el reactor disponía de un manguito de dos pulgadas en la parte superior, a 2.900 mm de altura, que constituía el rebosadero de emergencia, para la salida del efluente anaerobio en el caso de que tuviese lugar un atasco en las conducciones de salida.

En la cara opuesta a las conducciones de agua el reactor disponía de una puerta de cierre hermético, que permitía el acceso a las conducciones internas del reactor y a la parte inferior de los tubos corrugados del relleno.

### 6.3.3.3. Diseño interno

En las siguientes fotografías se muestran los elementos internos del reactor, tanto en su parte inferior (por debajo del relleno), como en la superior (por encima del relleno).

En la parte inferior del reactor se puede observar a través de la boca de hombre, los distribuidores de agua, seguidos de los difusores de aire (que no fueron utilizados en este trabajo) y finalmente los tubos de purga de fangos en el fondo del reactor.



Fotografía 6-3. De arriba a abajo: distribuidor inferior, difusor tubular y tubo de purga

En la parte superior del reactor (Fotografía 6-4) se pueden ver los distribuidores superiores situados por encima del relleno, así como las pletinas para sujeción de las campanas y de las placas en V que permiten recoger el biogás generado entre las campanas.



Fotografía 6-4. Distribuidores superiores y pletinas metálicas de sujeción de las campanas





### **6.3.3.3.1. Distribuidores superiores e inferiores**

En una de las caras de 1.250 mm se situaban las conducciones de entrada y salida de agua del reactor. Los distribuidores inferiores se situaban a 250 mm del fondo del reactor, mientras que los distribuidores superiores se situaban a 2.520 mm del fondo. Los distribuidores superiores e inferiores se encuentran a unos 140 mm del material de relleno, de 2.000 mm de altura.

Los tubos distribuidores del reactor anterior, de 550 mm de longitud, con tres orificios por tubo distribuidor y un diámetro de orificio de 5,5 mm, orientados hacia el relleno, presentaban problemas de atascamiento tanto por los sólidos presentes en el agua residual como por la biomasa suspendida presente en el interior del reactor. La experiencia en la planta piloto de la Milanera evidenció que el diámetro de orificio seleccionado generaba una importante heterogeneidad de flujo, como consecuencia de su ensuciamiento. Para la escala industrial, van Haandel y Lettinga, 1994, proponen un solo orificio distribuidor por cada 1-2 m<sup>2</sup> de reactor UASB, mientras que Defour et al., 1994, proponen un orificio distribuidor por cada 3 m<sup>2</sup> de reactor BAPF, por lo que el número de elementos distribuidores en el BAPF es suficiente para la sección de reactor disponible (0,75 m<sup>2</sup>). Por ello se optó por realizar dos orificios por tubo distribuidor, con un diámetro de 10 mm, con los orificios orientados en dirección opuesta al relleno, para mejorar la dispersión y mezcla de la alimentación.

En la misma cara que los distribuidores, a una altura de 2.900 mm, se situaba el rebosadero de emergencia de 2" de diámetro, al que se le acopló un tubo flexible del mismo diámetro que descargaba en el depósito de almacenamiento y control de caudal de efluente anaerobio.

### **6.3.3.3.2. Conducciones de purga**

En las cinco conexiones del fondo del reactor se instalaron tuberías de PVC de 1" que disponían de tres orificios a ambos lados del tubo. Dichos orificios tenían un tamaño elevado (26 x 13 mm) con el objeto de evitar la obturación de los mismos cuando se realizase la operación de purga del fango del fondo del reactor. Dichos orificios estaban orientados hacia los laterales del tubo de modo que recogiesen los sólidos decantados en la superficie existente entre los tubos (250 mm).

### **6.3.3.3.3. Campanas de recogida de biogás**

En la parte superior del reactor se ubicaron 5 campanas modulares para la recogida y posterior medida del biogás generado en el proceso. Las campanas estaban construidas en acero inoxidable 316, con una base de 570 x 210 mm y una altura de 220 mm. Las campanas

disponían de 2 orificios sellados de 1 y 2” de diámetro, acoplándose al primero la tubería de salida del biogás, mientras que el segundo dispone de una tapa de cierre hermético que permite el paso de sondas. La tubería de salida del biogás tenía 350 mm de tubo vertical de 1”, que actuaba como trampa para las posibles espumas y natas que se pudiesen generar en el proceso.

Las campanas estaban dotadas de unas asas soldadas en los extremos, que facilitaban su extracción del reactor y su posterior manipulación para su limpieza. Las campanas también contaban con dos barras de acero transversales apoyadas sobre ellas, que evitaban que flotasen por acción de la sobrepresión de biogás impuesta por el gasómetro descrito en el apartado 6.3.4.2.4. En la Fotografía 6-5 se muestra en detalle una de las campanas colocada en el reactor:



Fotografía 6-5. Campana de recogida de biogás

En la planta Milanera el nivel de agua dentro del reactor venía marcado por el nivel del rebosadero superior, que era por donde tenía lugar la salida de efluente del reactor. Puesto que ahora el nivel de operación en el reactor iba a ser más bajo, unos 5 cm por debajo del rebosadero, fue necesario bajar esa misma distancia las pletinas soldadas de 50 x 1250 mm sobre las que se apoyaban las campanas, para asegurar un correcto cierre hidráulico del biogás acumulado. La medida del biogás generado en el reactor con un gasómetro húmedo, generaba una presión de entre 7 y 9 mbar en el biogás acumulado, por lo que el nivel de agua dentro de las campanas era entre 7 y 9 cm inferior al nivel operativo de agua en el reactor. En las

condiciones de operación habituales, de los 22 cm de altura de las campanas, el biogás ocupaba entre 14 y 16 cm, quedando una altura mínima de agua de entre 6 y 8 cm como cierre hidráulico. En condiciones normales de operación el volumen de biogás almacenado en las campanas no superaba los 85 l.

Por debajo de las campanas se situaron una serie de pletinas de acero en forma de V, de 600 mm de longitud situadas entre las conducciones superiores de agua. Dichas pletinas en V son móviles y se apoyan sobre sendas placas soldadas en las caras principales del reactor. En la Fotografía 6-6 se muestra dicha pletina y su ubicación:



Fotografía 6-6. Pletina separadora en V

El gas liberado se distribuye a las campanas de recogida que están a ambos lados de las placas en V. Debido a que las campanas no cubrían toda la sección del reactor, y que a pesar de las pletinas laterales y las placas en V, se observaban pequeñas fugas de biogás entre las campanas, se optó por efectuar una reforma del sistema de recogida de biogás. En la Fotografía 6-7 se muestra el sistema de recogida de biogás antes de su reforma:



Fotografía 6-7. Sistema de recogida de biogás

La reforma consistió en agrupar las campanas en el centro del reactor, de forma que cubriesen una superficie total de 105 x 57 cm. La colocación de unas placas plásticas de un material semi-rígido sobre las pletinas de apoyo de las campanas, obligaban a que todo el biogás generado en la sección del reactor acabase en la zona de recogida central de las campanas agrupadas. Las placas plásticas longitudinales tenían unas dimensiones de 125 x 10 cm, mientras que las transversales se construyeron en 60 x 15 cm. De esta forma, la sección de reactor a través de la cual ascendía el biogás hasta las campanas se redujo de 115 x 55 cm a 95 x 40 cm, siendo esta superficie final cubierta en su totalidad por las cinco campanas agrupadas.

Esa misma reforma también incluyó la colocación de unos borboteadores en la salida de biogás de cada campana, con una doble función, la de servir de trampa a las espumas que en ocasiones superaban el tubo de salida de gas de las campanas, y por otro lado, como método de inspección del proceso de almacenamiento y medida del biogás, puesto que permite detectar fugas u otros problemas en la línea. En la Fotografía 6-8 se muestran las campanas agrupadas y los borboteadores, donde el biogás burbujea sobre una disolución de antiespumante (polidimetilsiloxano) al 1%, que adquiere color negruzco con la llegada de espumas:



Fotografía 6-8. Sistema de recogida de biogás reformado

En la línea de gas de cada campana se colocó una té plástica cerrada con ayuda de una pinza Hoffman, que permitía inyectar antiespumante diluido en el interior de las campanas con ayuda de una jeringa, a través del tubo de PVC de salida de biogás. Esta operación permitía la limpieza efectiva tanto del tubo de PVC de salida de biogás como de las campanas, sin necesidad de tener que sacar las campanas del reactor y despresurizar el sistema. La salida del biogás por la parte superior del borboteador evitaba eficazmente la llegada de espumas a la línea de biogás de silicona, y con ello evitaba la llegada y el consiguiente ensuciamiento de las electroválvulas del gasómetro, otorgando una estabilidad total al proceso de almacenamiento y medida del biogás generado.

#### 6.3.3.4. Construcción del material de relleno del biorreactor

El material de PVC original en forma de tubos corrugados de 24 mm de diámetro externo empleado ha demostrado ser apto como medio de soporte y crecimiento de biomasa anaerobia. Sus características, recogidas en el apartado 5.3.5.5, lo convierten en un material idóneo para procesos de depuración de biomasa adherida.

El crecimiento de la biomasa en el interior de los tubos, unido a la entrada de algunos sólidos con la alimentación, puso de manifiesto que el diámetro de tubo del relleno original era insuficiente para evitar atascos, conforme a la velocidad ascensional y la naturaleza de las aguas residuales empleadas.

A fin de evitar estos atascos y conforme a las medidas Standard de tubo corrugado de PVC disponibles en el mercado, se optó por utilizar tubos de 40 mm de diámetro interno para la construcción del material de relleno. Aunque este diámetro de tubo disminuye el área específica del relleno, éste todavía se sitúa por encima de los valores de los rellenos comerciales específicos empleados en reactores anaerobios de película fija (BAPF), como el Cloisonyl<sup>®</sup>, que dispone de  $180 \text{ m}^2/\text{m}^3$  (Escudie et al., 2005 y Bernard et al., 2001). La superficie específica de los rellenos comerciales desordenados empleados en los reactores de filtro anaerobio (FA) son ligeramente superiores a los ordenados, situándose entre 200 y  $300 \text{ m}^2/\text{m}^3$  habitualmente (Puñal et al., 2000). Con un área específica suficiente para el proceso biológico, el mayor diámetro de tubo dificulta la obturación del relleno ordenado.

El material de relleno original estaba formado por tubos corrugados de 24 mm de diámetro y 2 metros de longitud, unidos mediante bridas plásticas en módulos de 8 o 9 tubos. Esta conformación modular facilitaba la colocación de los tubos en el interior del reactor, pero la sujeción de los tubos con bridas y la tendencia del material a curvarse, hacía que algunos de los tubos no se encontrasen totalmente verticales, lo que facilitaba la acumulación de sólidos en las curvaturas de dichos tubos.

Para salvar las deficiencias del anterior material de relleno y abaratar los costes de su construcción, se ideó un relleno tubular ordenado de flujo vertical. El empaquetamiento es hexagonal sin tubo central, como se muestra en la Figura 6-2:

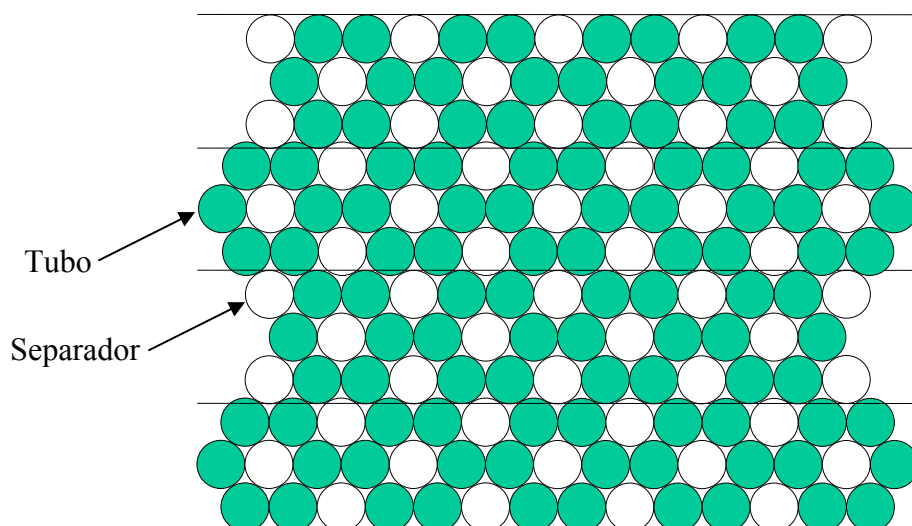


Figura 6-2. Empaquetamiento del material de relleno

Los tubos principales se representan en verde, mientras que los blancos representan los separadores o canales huecos creados por la superficie externa de los seis tubos principales que conforman un hexágono. Esos canales huecos creados entre seis tubos, dejan disponible la superficie externa de los tubos principales para la adhesión de biomasa, permitiendo el aprovechamiento tanto de la superficie interna como externa de los tubos corrugados, lo que supone un ahorro importante de material para la construcción del relleno (un 33% menos). Para facilitar el montaje, así como otorgar rigidez estructural y resistencia a los módulos, se colocan en los canales huecos pequeños trozos de tubo de las mismas características que los tubos principales, que se denominan separadores.

Las principales ventajas del relleno propuesto son:

- los tubos plásticos corrugados utilizados son un material de uso común
- la geometría de los canales por los que circula el fluido (tubos rectos), y su colocación vertical, minimizan el riesgo de atascamientos
- el relleno puede adaptarse a la forma y altura de cualquier depósito de sección constante
- su superficie específica puede adaptarse a diversas necesidades
- el relieve corrugado de los tubos resguarda los materiales depositados sobre su superficie de las fuerzas de rozamiento
- el montaje en forma de hexágono con centro hueco, hace que sea útil la superficie externa del tubo, lo que permite un ahorro de un tercio de los tubos.

En la Figura 6-3 y en la Fotografía 6-9 se muestra el acoplamiento entre los módulos machihembrados, que facilita su colocación. Los módulos están conformados por 9 tubos (6 tubos principales + 3 separadores).

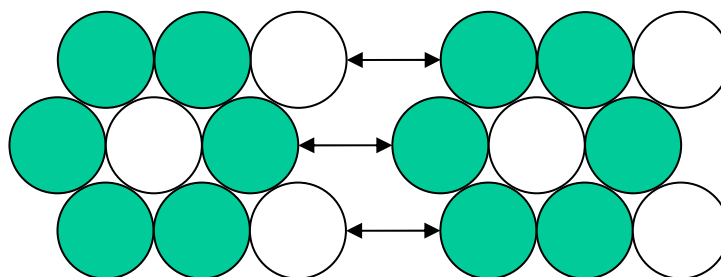


Figura 6-3. Acoplamiento de los módulos machihembrados del relleno



Fotografía 6-9. Módulos machihembrados terminados

En la actualidad este material de relleno se encuentra patentado: “Relleno Tubular ordenado de flujo vertical, modelo de utilidad U200501010” (BOPI, 16/01/2006).

#### ***6.3.3.4.1. Construcción y ensamblaje de los módulos de relleno***

En base a las dimensiones de la cuba del reactor, se construyó un lecho de relleno con una altura de 2 metros. Como material de construcción del relleno se seleccionó tubo corrugado de 40 mm de diámetro externo Flexiplast UNE EN 50086-UNE EN 60423. Este material se sometió a pruebas de resistencia térmica a 60°C durante 48 horas, debido al potencial que presenta para su aplicación en sistemas de tratamiento anaerobio termófilo. Se pudo comprobar que a esa temperatura el material no pierde su rigidez, y que las uniones entre tubos con pegamento de PVC no pierden su resistencia, por lo que el material de relleno es apto para la operación de reactores anaerobios termófilos que operen a una temperatura máxima de 60°C.

El tubo corrugado empleado para la fabricación del relleno se adquirió en rollos de 25 m de longitud. Una de las principales dificultades en la construcción de los módulos fue la tendencia del material a permanecer en la forma curvada en la que se encuentran enrollados. Para salvar esta dificultad, los 25 metros de tubo de cada rollo se mantenían estirados con tensión durante 72 horas, antes de cortarse en tubos de 2 m de longitud para la construcción de los módulos. La unión entre tubos por su cara externa se efectuó con pegamento de PVC, que fue el adhesivo que dio mejores resultados de resistencia y tiempo de secado. También se



probaron diversas siliconas (acética, polímero MS-35, etc) y otros tipos de adhesivos, pero ninguno superó las características de unión del pegamento para PVC.

En la Figura 6-4 se muestran las etapas de construcción de los módulos:

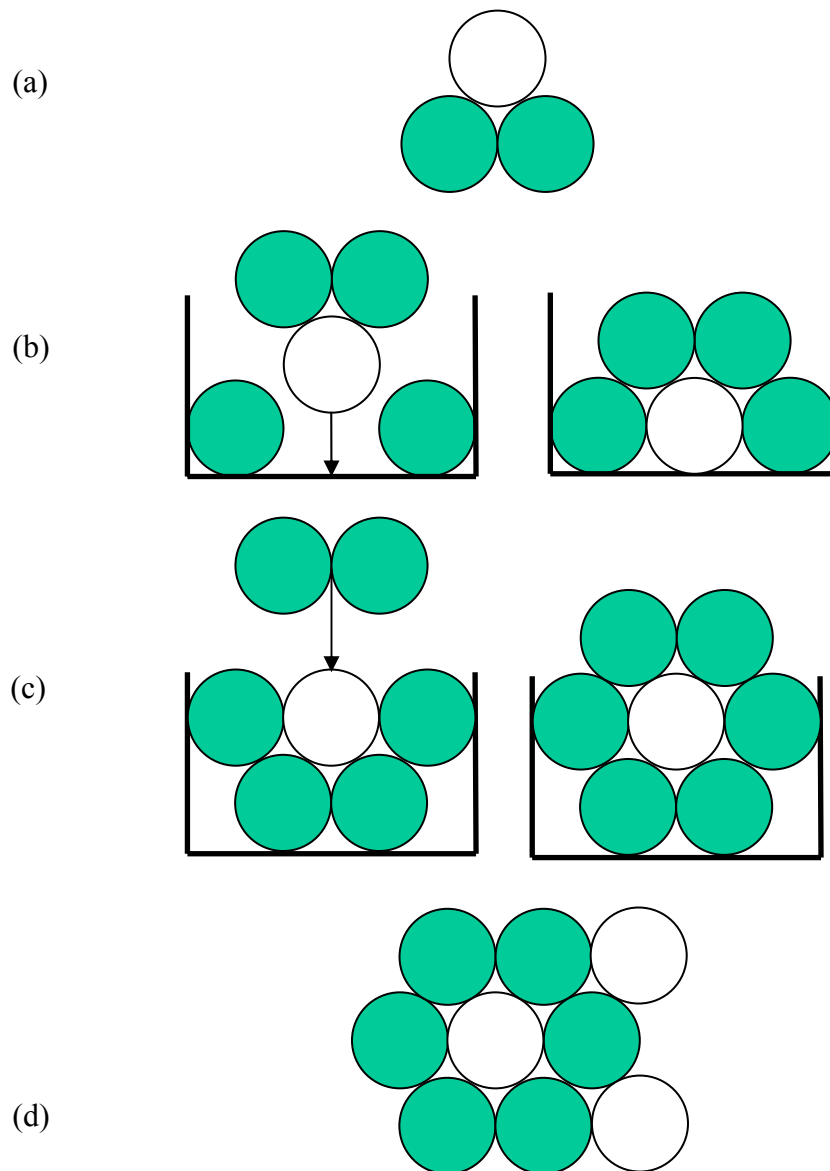


Figura 6-4. Etapas de construcción del módulo de relleno

- (a) Construcción de un submódulo de tres unidades, compuesto por dos tubos principales y un separador. Las tres piezas a unir se sujetaban mediante bridas plásticas durante el tiempo de secado del pegamento.
- (b) Unión del submódulo creado con otros dos tubos principales, con la ayuda de un molde construido a tal efecto (12 cm de ancho y 200 cm de largo).

- (c) Construcción de un submódulo compuesto por dos tubos principales, que se une al submódulo creado de cinco unidades tras girarse 180°.
- (d) Finalmente el submódulo hexagonal creado de siete unidades se saca del molde, y se le pegan los separadores que conforman la parte hembra del módulo.

En la Fotografía 6-10 se muestra el molde empleado con el submódulo hexagonal final de siete unidades, y sobre la mesa el submódulo inicial de tres unidades.



Fotografía 6-10. Fabricación de los módulos de relleno

#### ***6.3.3.4.2. Área específica del relleno y coste de fabricación***

Conforme a los cálculos recogidos en el apartado 5.3.5.5, si se supone un empaquetamiento perfecto de los tubos, el área asociada a cada tubo es de 1.385 mm<sup>2</sup>, con lo que el número de tubos por unidad de superficie es de 722 tubos/m<sup>2</sup>.

La superficie interna del tubo corrugado se calculó en 0,24 m<sup>2</sup>/m tubo. Si todo el relleno estuviese compuesto por tubos principales, el agua circularía principalmente por su interior, siendo poco probable que circulase por los intersticios que quedan entre 3 tubos, por lo que la superficie útil sería sólo la interna. De esta forma, el área específica del relleno conformado por sólo tubos principales de 40 mm de diámetro externo sería:

$$a = 722 \text{ tubos/m}^2 \times 0,24 \text{ m}^2/\text{m tubo} = \mathbf{174 \text{ m}^2/\text{m}^3}$$

Sin embargo los huecos creados por los separadores permiten aprovechar la superficie externa de los tubos, y puesto que cada tubo en el canal del separador ofrece 1/3 de su superficie

externa, la superficie del canal hueco equivale aproximadamente a la interna de dos tubos. De esta forma, de los 722 tubos/m<sup>2</sup>, 481 serán tubos principales y 241 serán canales huecos de separadores, por lo que el número de tubos equivalentes por unidad de superficie con la conformación de relleno que emplea separadores será de 963 tubos equiv/m<sup>2</sup>. Así, el área específica del relleno que emplea separadores será:

$$a = 963 \text{ tubos equiv/m}^2 \times 0,24 \text{ m}^2/\text{m tubo} = \mathbf{231 \text{ m}^2/\text{m}^3}$$

Se puede comprobar como la conformación propuesta del material de relleno con canales huecos además de permitir un ahorro importante de material (33% menos), también permite un mejor aprovechamiento de la superficie, de forma que con tubos de 40 mm de diámetro se consigue una superficie específica próxima a la del empaquetamiento de tubos de 25 mm de diámetro sin canales huecos (250 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>).

El volumen de relleno en el reactor se situó en 1,5 m<sup>3</sup>, lo que se traduce en una superficie disponible teórica de soporte de 346 m<sup>2</sup>. En la construcción del relleno del reactor, incluidos los tubos separadores, se emplearon 700 m de tubo corrugado, frente a los aproximadamente 1000 m que se hubiesen utilizado con un relleno formado por tubos sin separador.

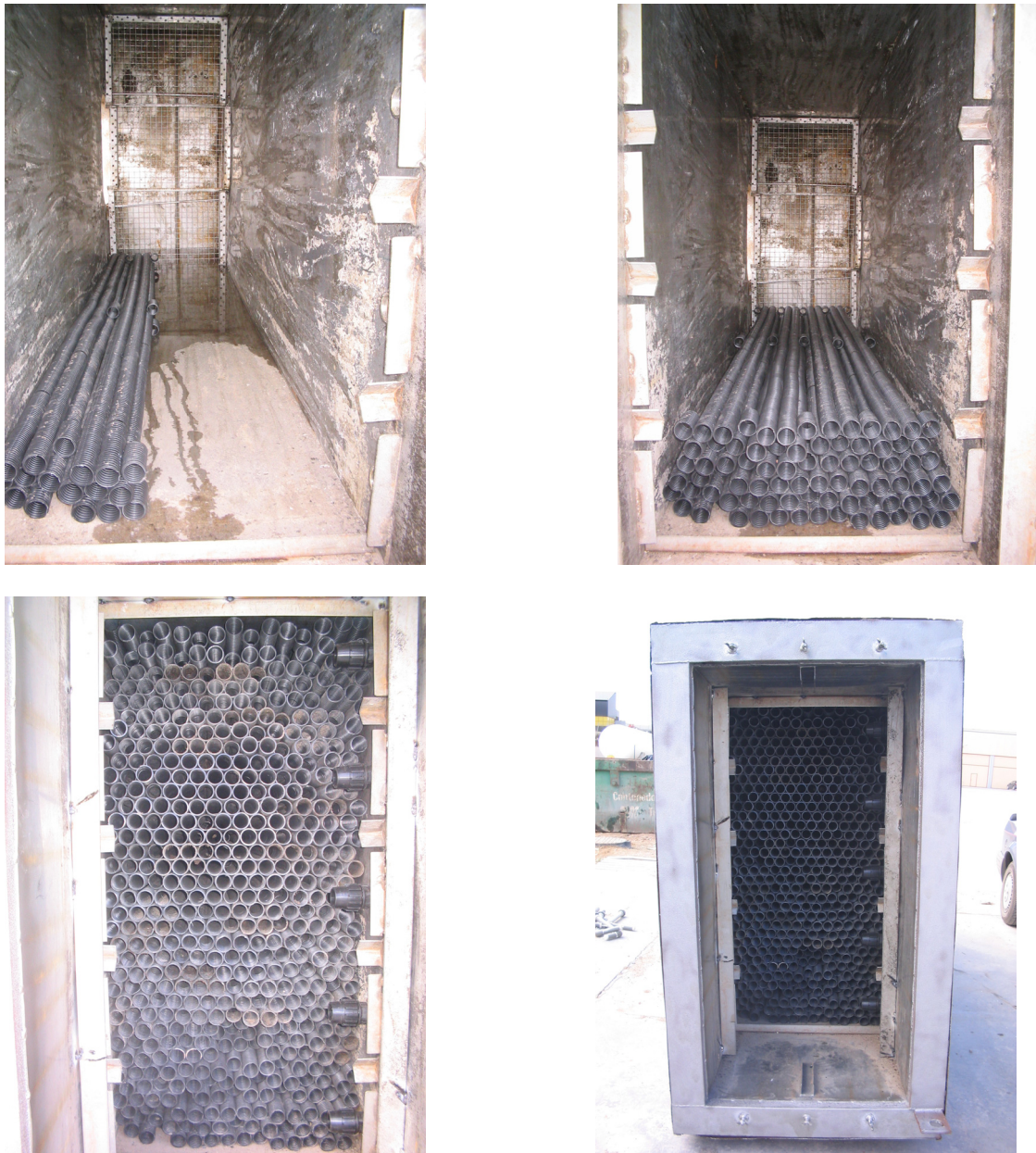
El precio neto del tubo corrugado de 40 mm de diámetro se situó en 0,40 euros/m (PVP), por lo que el coste del material de relleno se sitúa en unos 190 euros/m<sup>3</sup>. Este precio del material de relleno sería netamente inferior para el fabricante de los tubos de PVC, pudiéndose obtener un producto muy competitivo frente a otros rellenos ordenados comerciales. En la Fotografía 6-11 se muestra el material de relleno terminado:



Fotografía 6-11. Empaquetamiento del material de relleno

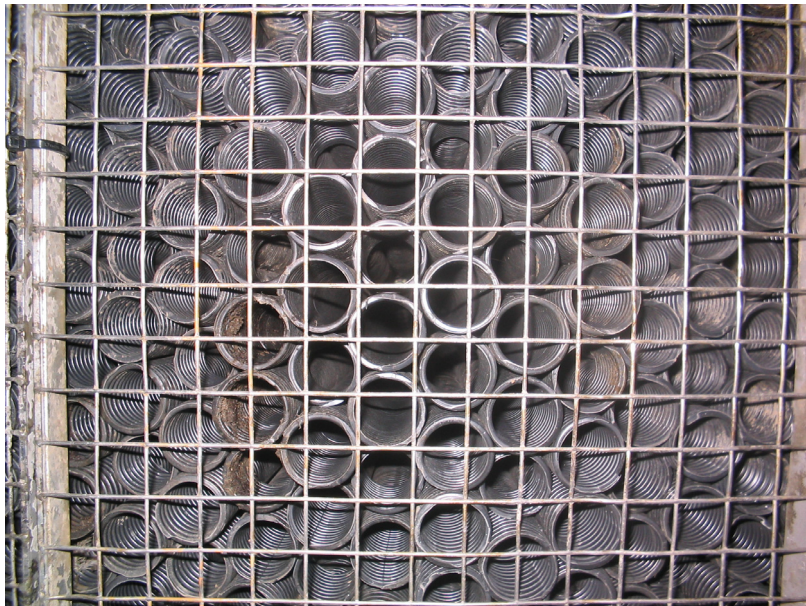
El material de relleno en el reactor se soporta sobre unas rejillas móviles tipo trámex, como ya se indicó en el apartado 5.3.5.3. El reactor se tumbó sobre su cara estrecha para facilitar los trabajos de corte de las varillas estructurales y la colocación del relleno.

En las siguientes fotografías se muestra la secuencia de colocación del relleno en el reactor:



Fotografía 6-12. Secuencia de colocación del material de relleno en el BAPF

En las siguientes fotografías se muestra a través de la boca de hombre el relleno soportado sobre la rejilla:



Fotografía 6-13. Vistas del material de relleno soportado sobre la rejilla

### 6.3.4. Diseño e instalación de los equipos auxiliares

#### 6.3.4.1. Depósitos de almacenamiento

La planta piloto contaba con dos depósitos GRG de 1000 l de capacidad cada uno. Los depósitos disponían de una escala graduada, que permitía conocer de forma aproximada el volumen almacenado. Los depósitos también contaban con una tapa superior de inspección y acceso a las bombas sumergidas que se encontraban dentro de los depósitos. Las tapas se



encontraban selladas para evitar la salida y propagación de olores desde los fluidos almacenados.

Uno de los depósitos se empleaba para el almacenamiento de sangre concentrada. Este depósito recibía sangre por bombeo desde el depósito de la sala de sangrado del matadero. Una vez recogida la sangre necesaria, se procedía a la limpieza con agua limpia en contracorriente de las conducciones de transporte de la sangre, para evitar el ensuciamiento de la conducción por coagulación de la sangre que queda en ella, así como su posterior descomposición. Este depósito contaba con una bomba sumergida Power Plus de 1.100 W de potencia para la mezcla y posterior trasvase de sangre al depósito de alimentación del reactor. Esta bomba contaba con un funcionamiento temporizado cuya función era evitar en la medida de lo posible, el espesamiento de la sangre. La agitación de la sangre concentrada por bombeo demostró ser eficaz para la ruptura de los coágulos formados, e impedir de nuevo su formación.

El otro depósito fue el que se empleó para la alimentación del reactor, preparándose en él mezclas sangre/agua en diferente proporción. El empleo de agua residual bruta como diluyente de la sangre tenía un riesgo elevado de atascos y problemas operativos, como consecuencia de su elevada concentración de sólidos y gránulos de grasa, que dificultaban un tamizado adecuado en la planta piloto. Puesto que el objetivo final de este estudio era evaluar la eficacia del tratamiento anaerobio de aguas residuales con elevado contenido en sangre, esto es, en materiales proteicos, se optó por preparar mezclas de sangre diluida con agua limpia, que simulan el agua generada en la limpieza de la sala de sangrado, o la composición aproximada de un agua residual de matadero que recibe una elevada cantidad de sangre, siendo la fracción mayoritaria de su DQO la debida a materiales de naturaleza proteica. De este modo se excluyeron las fuentes principales de grasas de las aguas residuales de matadero, para incidir en el tratamiento anaerobio de los materiales proteicos. El grado de dilución de la sangre permitía operar el reactor con diferentes concentraciones de nitrógeno, que es una variable determinante en el estudio del tratamiento anaerobio de materiales proteicos.

El depósito de preparación de agua residual sintética (sangre + agua), contaba con dos conducciones de entrada en PVC de 1" ubicadas en su parte superior, una para la sangre concentrada procedente del depósito de almacenamiento, y otra para la entrada de agua limpia, ambas dotadas de una válvula de bola. El depósito contaba con una bomba sumergida Einhell Royal de 750 W de potencia que funcionaba de forma ininterrumpida, estando

acoplada a un circuito de recirculación para la agitación y la consiguiente homogeneización de la alimentación del reactor.

En la Fotografía 6-14 se muestran los depósitos de almacenamiento, a la derecha el de sangre concentrada y a la izquierda el de mezcla sangre/agua.



Fotografía 6-14. Depósitos para almacenamiento de sangre concentrada y diluida

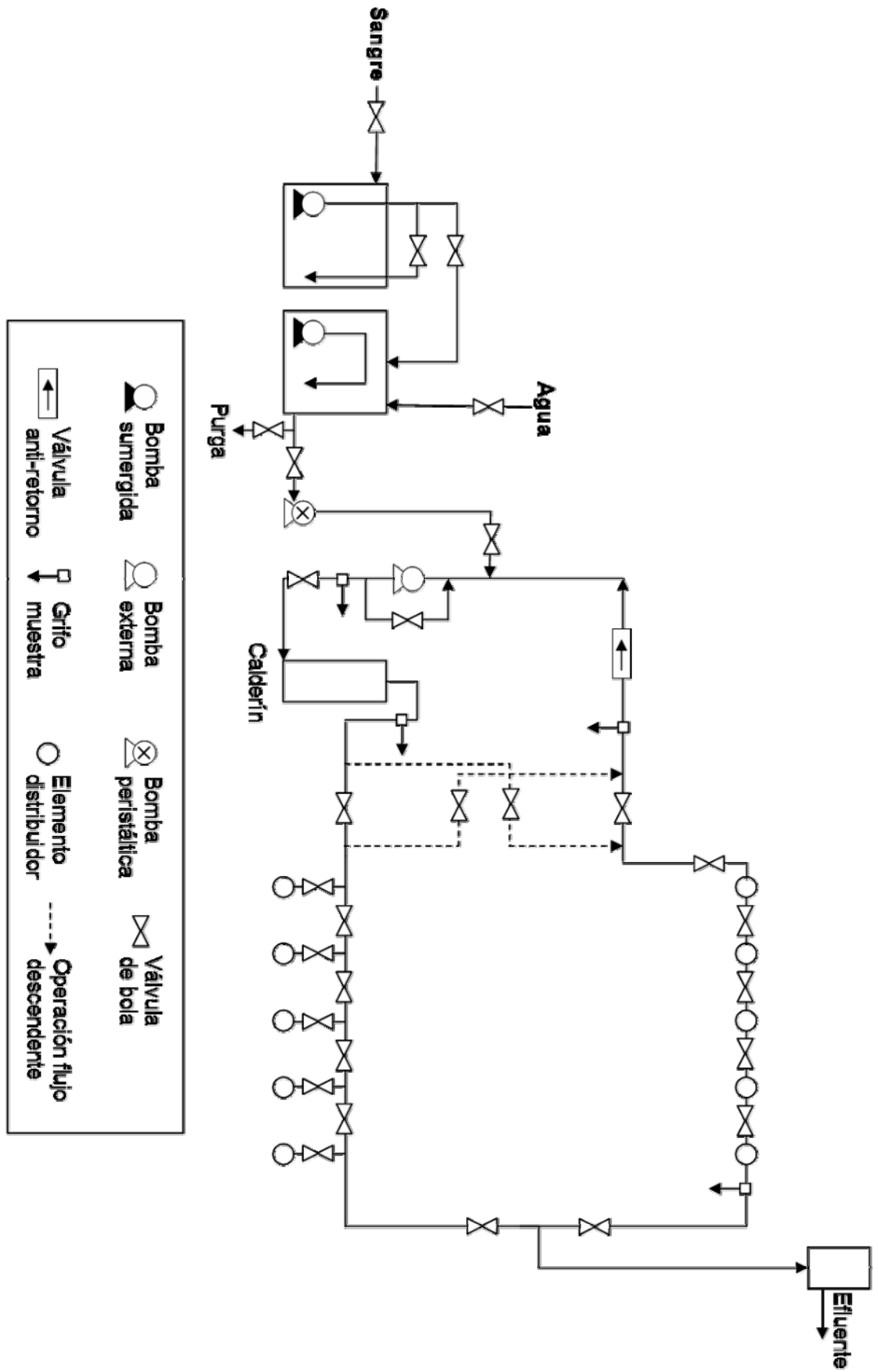
#### 6.3.4.2. Sistema de conducciones

Para la construcción del circuito de agua del biorreactor se partió de la experiencia previa de la planta Milanera, teniendo como objetivo principal evitar atascos en las conducciones o elementos auxiliares, así como un fácil montaje y desmontaje de todos sus elementos.

Conforme a los caudales de tratamiento previstos en la planta, y con objeto de mantener una velocidad lineal adecuada, un tiempo de residencia en las tuberías despreciable respecto al total y evitar obstrucciones en las tuberías, se optó por utilizar tuberías de PVC de presión de 16 atm de 1" de diámetro interno.

Para que el montaje fuese accesible y fácilmente modificable se emplearon uniones y accesorios roscados siempre que fue posible, mediante tuercas-uni6n y manguitos roscados para conectar los tubos, minimizando las uniones encoladas. Las tuberías se aislaron térmicamente para minimizar las pérdidas de calor.

En la siguiente figura se muestra el diagrama de flujo del sistema de conducciones de agua de la planta piloto.





### 6.3.4.2.1. Línea de alimentación/recirculación

La mezcla sangre/agua preparada se mantenía continuamente agitada por medio de una bomba sumergida. Esta mezcla se introducía en el reactor mediante una bomba peristáltica Cole Parmer 6-600 rpm Easy Load II modelo 77200-50, que mediante un controlador de velocidad permitía introducir caudales conocidos y constantes en el reactor. La mezcla se introducía próxima a la aspiración de la bomba de recirculación, marca Veneto AM-1 de 0,5 CV. El caudal de recirculación del reactor se controlaba mediante el estrangulamiento y posterior recirculación de la impulsión de la bomba. En la Fotografía 6-15 se muestran las bombas empleadas en la alimentación y recirculación.



Fotografía 6-15. Bombas de alimentación y recirculación

La bomba de alimentación y su controlador de velocidad se encontraban duplicados, como equipos de repuesto. La bomba peristáltica contaba con un tubo de Norprene Masterflex 6404-18, que se unía al circuito principal de PVC mediante tubería flexible de silicona de un diámetro similar. La bomba de recirculación se acoplaba al circuito de PVC mediante manguera plástica reforzada terminada en piezas de tuerca-uni6n, para facilitar el desmontaje de la bomba en caso de que fuera necesario.

El circuito de recirculaci6n con el reactor operando en flujo ascendente (el utilizado en este trabajo), tomaba el agua de la parte superior del reactor a trav6s de los distribuidores superiores, pasando a trav6s de una v6lvula anti-retorno de clapeta de 1<sup>1/2</sup>" , cuya funci6n es

evitar la entrada de la alimentación por los distribuidores superiores cuando no funciona la bomba de recirculación.

El agua procedente de la parte superior del reactor se mezclaba con la alimentación, atravesando el calderín de calefacción, y se introducía en el reactor mediante sus distribuidores inferiores. En la Fotografía 6-16 se muestran los distribuidores inferiores con sus válvulas de regulación, y en la parte inferior de la imagen se pueden observar los cinco grifos de purga del reactor.



Fotografía 6-16. Sistema de distribución de la alimentación en el BAPF

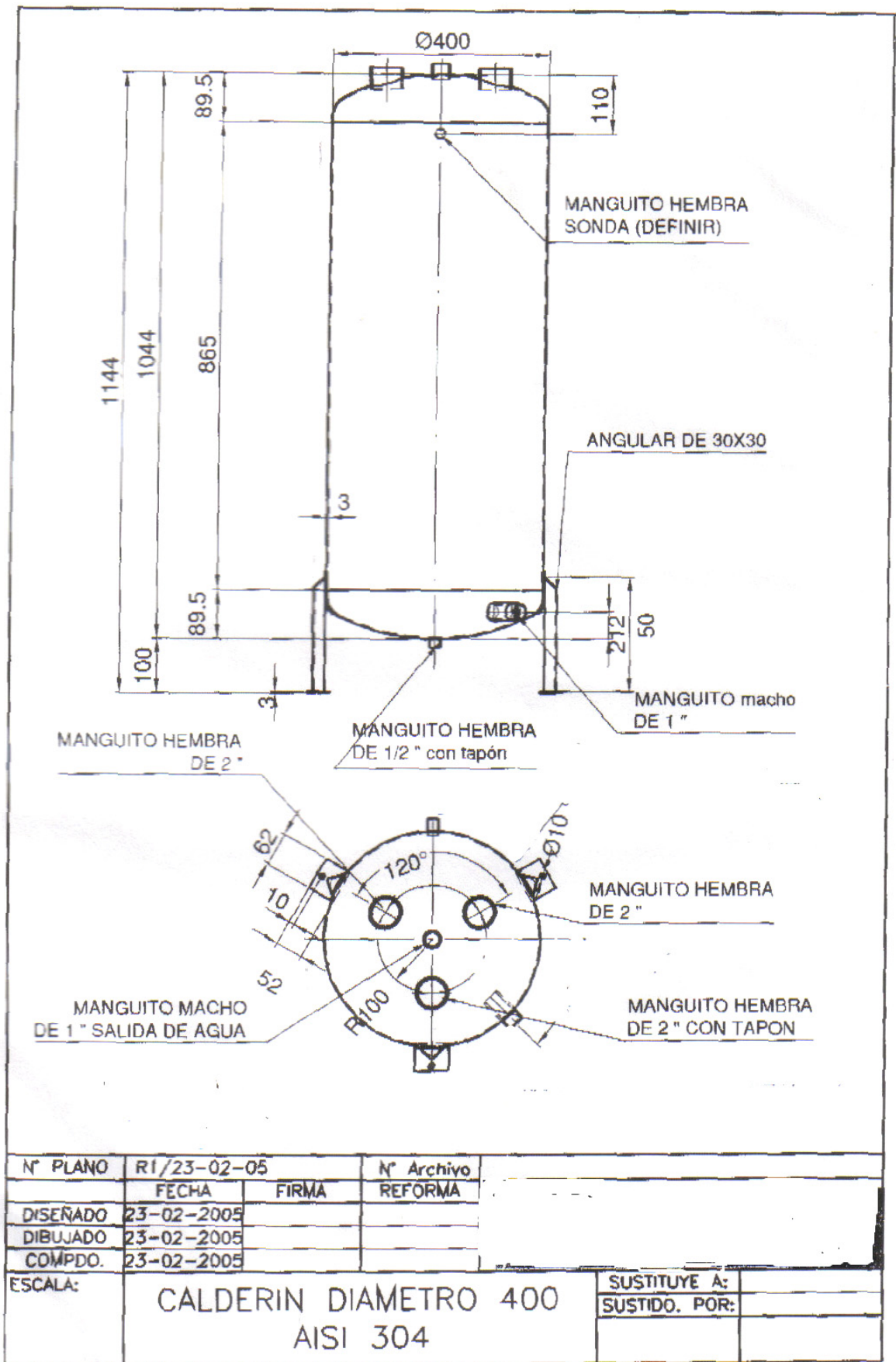
#### **6.3.4.2.2. Calefacción del reactor**

La introducción directa de resistencias en el reactor presentaba dificultades técnicas y operativas. La pre-calefacción de la alimentación también presentaba algunos inconvenientes operativos, como es la necesidad continua de introducción de agua de alimentación en el reactor para mantener su temperatura.

Esto hizo que se optara por la calefacción del reactor a través de su circuito de recirculación, introduciendo en él un elemento calefactor. Conforme a la temperatura máxima prevista para el reactor ( $60^{\circ}\text{C}$ ), y en las condiciones de operación más desfavorables, con  $Q = 1.500 \text{ l/d}$  y  $T_0 = 5^{\circ}\text{C}$ , se calculó que la potencia de calefacción necesaria sería de aproximadamente  $4.000 \text{ W}$ . Se seleccionaron unas resistencias cerámicas de la casa comercial Reyter, con funda de acero inoxidable 316, de  $2.000 \text{ W}$  de potencia y una longitud de  $900 \text{ mm}$ , que transferían  $1,36 \text{ W/cm}^2$ . Para albergar las resistencias en el circuito de agua se diseñó un calderín en



acero inoxidable AISI 304, de geometría cilíndrica, con un diámetro de 400 mm, y una altura de 1.044 mm, con las especificaciones que se muestran en el plano de fabricación adjunto. Aunque en principio sólo se instalarían 4.000 W (2 x 2.000 W) de calefacción, el calderín contaría con la opción de instalar otra resistencia de 2.000 W en el caso de que fuese necesario.



El calderín se mantenía aislado del suelo mediante unas patas, contando con diferentes manguitos macho y hembra soldados para el conexionado de las tuberías de agua, las resistencias y la sonda de temperatura. En su fondo contaba con una llave para la purga de materiales sedimentables. El calderín tenía un volumen aproximado de 125 l. Las paredes se aislaron con planchas de lana de vidrio enfundadas con cinta de embalaje. En la Fotografía 6-17 se muestra el calderín con las resistencias insertadas, integrado dentro del circuito de agua del reactor.



Fotografía 6-17. Calderín de calefacción

#### **6.3.4.2.3. Línea de salida**

El circuito de agua estaba concebido para que el reactor pudiese operar indistintamente en flujo ascendente o descendente, aunque finalmente sólo lo hizo en sentido ascendente. En cualquiera de los casos, el agua tratada abandonaba el reactor a través del número de distribuidores que se seleccionase con sus respectivas llaves, llegando hasta un pequeño recipiente de plástico de altura regulable, situado en una de las caras estrechas del reactor, que por vasos comunicantes permitía fijar el nivel de agua dentro del reactor. Este controlador de nivel permitía regular la altura de agua en el reactor con incrementos de 2 cm. El controlador de nivel vierte en un depósito de acero inoxidable, con un volumen total de 232 l. La función de este depósito era recoger y medir el caudal de agua residual tratado en el reactor, como comprobación de la lectura directa sobre el depósito plástico de almacenamiento del volumen de agua residual introducido. Para el control del caudal, el depósito de acero contaba con unas varillas de nivel en acero inoxidable conectadas a un controlador de nivel por conductividad,



que actuaba sobre una bomba sumergida introducida en el depósito, que evacuaba un volumen conocido de efluente anaerobio hasta el sumidero de la planta. Un contador de pulsos acoplado al controlador de nivel permitía conocer el número de actuaciones de la bomba en un tiempo dado, y con ello, el caudal tratado en el reactor.

En caso de que se produjese algún atasco en la línea de salida del efluente, el reactor contaba con un rebosadero de 2", que también vierte en el depósito de control de caudal, para de esa forma, no perder la medida del caudal. En caso de un fallo de la bomba sumergida del depósito de control de caudal, éste contaba con un rebosadero de 1 1/2", que vertía en el sumidero de la planta. El depósito de control de caudal también contaba con una llave de purga.

#### **6.3.4.2.4. Línea de biogás**

El biogás recogido en las campanas ascendía a través de un tubo de PVC de 1" y 320 mm de longitud, cuya función era evitar la entrada de espumas y natas en la línea de biogás, constituida por tubo flexible de silicona de 12 mm de diámetro interno. A pesar de esa medida de seguridad, la línea de biogás se atascó en algunas ocasiones con espumas, que llegaron incluso a alcanzar las electroválvulas del gasómetro. Dado que la naturaleza proteica de la sangre generaba una elevada cantidad de espumas en las campanas por acción del burbujeo del biogás, se optó por instalar un borboteador a la salida de cada campana. Una derivación instalada a la entrada del borboteador permitía la limpieza en contracorriente del tubo de salida de las campanas, sin necesidad de sacarlas del reactor para su limpieza.

La medida del biogás generado se efectuaba en un gasómetro húmedo, de las mismas características que el descrito en el apartado 5.3.6.4. En una de las cámaras del gasómetro se instaló un termómetro digital con punta de acero marca Hanna, que permitía conocer la temperatura a la que se medía el biogás, en función de las condiciones meteorológicas. El gasómetro se instaló en la caseta de control de la planta piloto, donde el biogás, una vez medido, se liberaba a la atmósfera.

En la Fotografía 6-18 se muestra el gasómetro instalado en la caseta de control.



Fotografía 6-18. Gasómetro húmedo

### 6.3.5. Instalación eléctrica de la planta

Al igual que el gasómetro, la instalación eléctrica de la planta se ubicó en la caseta de control. La acometida de corriente de la planta piloto contaba con dos líneas protegidas a través de un interruptor diferencial de 0,03 A y sus consiguientes interruptores magnetotérmicos. Una línea tenía una potencia total instalada de 8.000 W, cuya función era alimentar las resistencias de calefacción, mientras que la otra línea tenía una potencia total instalada de 5.000 W, para la alimentación de las bombas y otros elementos eléctricos de la planta.

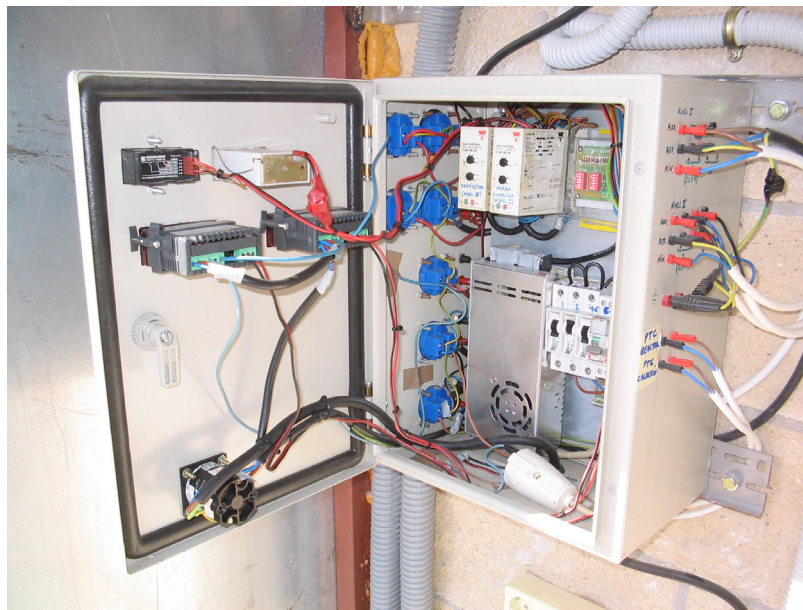
Los elementos de control eléctrico de la planta estaban agrupados en un cuadro eléctrico, a excepción del contactor de 30 A de las resistencias, que se instaló fuera del cuadro eléctrico principal.

El cableado desde el cuadro eléctrico hasta los diferentes puntos de la planta se efectuó a través de tubo corrugado flexible especial para exteriores Heliplast 40-1 PG 36, y con la ayuda de cajas eléctricas de distribución con grado de protección IP 65.

Los elementos de control del cuadro eléctrico son los mismos que se emplearon en la planta Milanera, y están descritos en el apartado 5.3.7.1. En las siguientes fotografías se muestra el cuadro eléctrico y su interior:



Fotografía 6-19. Vista exterior del cuadro eléctrico



Fotografía 6-20. Vista interior del cuadro eléctrico

## 6.3.6. Control del proceso

### 6.3.6.1. Caudal de alimentación

La alimentación del reactor a través de una bomba peristáltica con controlador de velocidad permitía introducir caudales constantes y conocidos en el reactor. Para conocer los caudales aportados por la bomba a las diferentes velocidades de giro, se efectuó un aforo de la bomba, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 6-1:



Tabla 6-1. Aforo de la bomba peristáltica de alimentación

<b>Velocidad</b>	1	2	3	4	5	6	7
<b>Q (l/h)</b>	12,0	18,7	25,5	33,3	41,6	50,0	60,4
<b>Q (l/d)</b>	288,0	448,8	612,0	799,2	998,4	1200,0	1449,6

El funcionamiento de la bomba peristáltica de alimentación estaba controlado por medio de un temporizador cíclico de precisión, dado que el caudal aportado por la bomba en las velocidades más bajas era excesivo para algunas etapas del estudio. De esta forma se podía regular el caudal aportado por la bomba y también su tiempo de funcionamiento diario.

El caudal introducido en el reactor se verificaba diariamente, tanto por la lectura directa del volumen introducido sobre el mismo depósito de almacenamiento, como por el número de vaciados del depósito de control de caudal, siendo de esta forma el caudal de alimentación una variable bien conocida, y que permite determinar con exactitud la velocidad de carga orgánica y el tiempo de residencia hidráulico.

#### 6.3.6.2. Caudal de recirculación

La bomba centrífuga de recirculación permitía regular su caudal por dos vías; una era a través de un regulador de tensión, que permitía regular la velocidad de giro del rodete, y la otra vía de control de caudal era a través de dos llaves colocadas en la impulsión de la bomba, que permitían estrangular parcialmente la impulsión, y recircularla a aspiración. De esta forma se conseguía operar en un amplio rango de caudales de recirculación en función de las condiciones operativas. El funcionamiento de la bomba de recirculación podía ser continuo, temporizado, o acoplado al funcionamiento de las resistencias.

#### 6.3.6.3. Temperatura del reactor

El funcionamiento de las resistencias estaba controlado por dos termorreguladores colocados en serie, que actuaban sobre un contactor. Los termorreguladores contaban con sondas PTC. Un termorregulador controlaba la temperatura del agua en el interior del reactor, y el otro, la temperatura del agua en el interior del calderín. Este doble control de temperatura se fundamenta en el hecho de que la resistencia térmica de los materiales de PVC del circuito de agua está limitada a 60-65°C, por lo que cuando la temperatura del agua en el calderín alcanzaba 55°C, se cortaba la alimentación eléctrica de las resistencias, que no volvían a



funcionar de nuevo hasta que la temperatura en el calderín bajase a 50°C. El otro punto de consigna de temperatura venía dado por la temperatura en el reactor, que se fijó en 35°C, con un diferencial de actuación de 0,2 °C.

#### 6.3.6.4. Caudal de biogás

Un contador electromecánico de pulsos ubicado en el cuadro eléctrico, permitía conocer el número de ciclos realizados en el gasómetro, cuya capacidad por ciclo se aforaba semanalmente. Multiplicando el número de cuentas por el volumen de biogás asociado a cada cuenta, se obtenía la producción de biogás en el reactor en un periodo de tiempo dado, y con ello el caudal diario de biogás.





## **7. ESTUDIOS CINÉTICOS Y DE INHIBICIÓN POR NITRÓGENO AMONIAICAL EN UN BIORREACTOR ANAEROBIO DE PELÍCULA FIJA (BAPF) A ESCALA PILOTO (PLANTA ABADESA)**



## 7.1. Introducción

El estudio de la digestión anaerobia conjunta de sangre de ave y aguas residuales de matadero, efectuado en la planta piloto Milanera, estuvo limitado por el inminente traslado de las instalaciones de la Cooperativa Avícola y Ganadera de Burgos. Aún así, este estudio permitió obtener unos resultados valiosos de la viabilidad del proceso, en un reactor que ya contaba con una importante concentración de biomasa anaerobia, aunque con un material de relleno que presentaba problemas de atascamiento. Sin embargo, no se pudieron realizar estudios concretos del que, sin duda, es el parámetro clave para poder realizar una aplicación exitosa de la tecnología anaerobia, tanto en la gestión de la sangre residual generada en los mataderos, como de la propia corriente de aguas residuales de matadero en la que la sangre se acaba incorporando en mayor o menor medida: **el nitrógeno amoniacal**.

La degradación biológica por vía anaerobia de las proteínas contenidas en la sangre, libera nitrógeno amoniacal en el medio de reacción, que en determinadas concentraciones, puede llegar a inhibir por completo el proceso.

Una concentración moderada de amonio, comprendida entre 50 y 200 mg/l, resulta beneficiosa para los procesos anaerobios, debido a que el amonio constituye un nutriente esencial para el desarrollo de las poblaciones bacterianas implicadas en el proceso (Mc Carty, 1964 y Liu y Sung, 2002).

La mayor parte de los estudios realizados sobre la inhibición por amonio en reactores anaerobios, están asociados a la digestión de purines, debido a que la elevada concentración de nitrógeno amoniacal que generan se plantea como la principal dificultad para su tratamiento por vía anaerobia (van Velsen, 1979 y Zeeman et al., 1985). La literatura científica recoge muy diferentes niveles de inhibición por amonio, como consecuencia de las distintas variables que se encuentran implicadas en el proceso, siendo especialmente significativa, la capacidad de aclimatación que presenta la biomasa anaerobia.

Los efectos de la inhibición por amonio fundamentalmente tienen lugar sobre la fase de metanogénesis, que además constituye la etapa crítica para el éxito del tratamiento anaerobio (Koster y Lettinga, 1984; Angelidaki y Ahring, 1993 y Hansen et al., 1998). Sin embargo, en un estudio también se ha encontrado que las bacterias acetogénicas que degradan propionato son incluso más sensibles a la concentración de amonio, que las poblaciones metanogénicas,



lo que también puede ocasionar el bloqueo de la digestión anaerobia en la etapa de acetogénesis (Calli et al., 2005).

La especie  $\text{NH}_3$  (amoníaco) se identifica en múltiples estudios como la principal responsable de la inhibición por amonio de las bacterias metanogénicas, ocasionando una disminución en la producción de metano e incluso el colapso total del proceso (Braun et al., 1981; De Baere et al., 1984; Sprott et al., 1984; Zeeman et al., 1985; Hashimoto, 1986; Koster y Koomen, 1988; Angelidaki y Ahring, 1993; Tezel et al., 2006 y Lu et al., 2008). La especie  $\text{NH}_3$  es más tóxica que la especie  $\text{NH}_4^+$  debido a su capacidad para atravesar la membrana celular (Speece, 1996 y Gallert y Winter, 1997).

Se consideran dos mecanismos distintos para la inhibición por amonio de las bacterias metanogénicas (Sprott et al., 1984 y Kadam y Boone, 1996):

1. Inhibición directa de las enzimas responsables de la síntesis de metano.
2. Modificación del pH intracelular como consecuencia de la difusión pasiva de las moléculas hidrófobas de  $\text{NH}_3$

De los dos grupos de poblaciones metanogénicas, las que emplean acetato (acetoclásticas) son más sensibles a la inhibición por amonio que las que emplean hidrógeno (hidrogenotróficas), en la mayoría de los casos evaluados (Sprott y Patel, 1986; Angelidaki y Ahring, 1993; Poggi-Varaldo et al., 1997 y Lay et al., 1997).

La concentración de  $\text{NH}_3$  en el medio es función de tres factores: concentración de nitrógeno amoniacal ( $\text{N-NH}_x = \text{N-NH}_4^+ + \text{N-NH}_3$ ), el pH y la temperatura. La expresión que relaciona estos términos es (Ostergard, 1985):

$$\frac{N - \text{NH}_3}{N - \text{NH}_x} = \left( 1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{\left(0.09018 + \frac{2729.92}{T}\right)}} \right)^{-1}$$

donde:

$\text{N-NH}_3$  es el contenido de nitrógeno en forma de amoníaco

$\text{N-NH}_x$  es el contenido de nitrógeno amoniacal (suma de amonio y amoníaco)

T es la temperatura del agua en K



El hecho de que la concentración de la especie  $\text{NH}_3$  aumente con la temperatura, ocasiona que el tratamiento anaerobio de las aguas residuales con un elevado contenido nitrogenado (proteínas, urea, etc), sea más difícil de realizar en condiciones termófilas (45-65°C) que en mesófilas (25-45°C) (Braun et al., 1981; Parkin y Miller, 1983; Angelidaki y Ahring, 1994; Harris y Dagne, 1993; Mackie y Bryant, 1995 y El-Mashad et al., 2004), siendo además las poblaciones termófilas más sensibles a la inhibición por amonio que las mesófilas (Poggi-Varaldo et al., 1997). También se debe considerar el hecho de que los procesos termófilos tienen unos costes energéticos muy elevados y son más inestables que los mesófilos, por lo que su aplicación a escala industrial para el tratamiento de aguas residuales de elevado contenido nitrogenado es menos viable. La implantación de los procesos termófilos se limitará a aquellos casos en los que el Organismo Regulador exija un mayor grado de eliminación de microorganismos patógenos, o donde sea especialmente ventajoso potenciar los procesos de hidrólisis, como en el caso de las plantas de biometanización de residuos sólidos.

En las plantas de biogás existentes a escala industrial para el tratamiento de purines, residuos cárnicos y otros residuos de la industria agroalimentaria, la principal dificultad del tratamiento reside en la inhibición por amonio, que en el peor de los casos, puede llegar a paralizar la producción de biogás durante varios meses, ocasionando graves pérdidas económicas. Por esta razón, diversos estudios científicos se han centrado sobre la prevención de la inhibición, mediante un conocimiento previo de los niveles de nitrógeno amoniacal tolerables por el proceso, así como el desarrollo de herramientas de control y automatización que permitan una temprana detección de la inhibición y su posterior corrección (Steyer et al., 1999; Hansson et al., 2002; Pind et al., 2002 y Bae et al., 2007).

Una estrategia para prevenir la inhibición y mantener una óptima producción de biogás consiste en equilibrar la relación C/N de la alimentación, mediante la codigestión de otro tipo de residuos (Kaparaju et al., 2002; Carucci et al., 2005 y López et al., 2006), o la dilución de la alimentación con otras corrientes residuales que se puedan generar en las instalaciones.

En el caso de que las medidas preventivas aplicadas fallen en algún momento, es importante establecer de antemano un protocolo de actuación, que permita recuperar el proceso lo más rápidamente posible. Una opción para recuperar la producción de biogás consiste en la dilución del contenido del reactor con agua limpia, y/o la adición a la alimentación de



materiales con una elevada capacidad de intercambio iónico, como la bentonita, glauconita, etc (Kayhanian, 1999).

A pesar de las numerosas investigaciones científicas efectuadas sobre la inhibición por amonio, en la actualidad este factor todavía constituye una causa habitual de fallos en las plantas de biometanización existentes por todo el mundo. Se han realizado numerosas investigaciones para poder determinar el nivel de inhibición por amonio de distintos procesos anaerobios, obteniéndose resultados muy diferentes, como consecuencia de las diferentes condiciones operativas establecidas:

- sustratos presentes en la alimentación (p. e. agua residual real o sintética)
- tipo de reactor y escala aplicada (laboratorio, piloto e industrial)
- tipo de inóculo empleado (aclimatado o no)
- pH, temperatura del proceso, etc.

Los niveles de inhibición por amonio recogidos en la literatura científica están referidos tanto a la concentración de la especie más tóxica ( $\text{N-NH}_3$ ), como a la concentración de nitrógeno amoniacal total ( $\text{N-NH}_x = \text{N-NH}_3 + \text{N-NH}_4^+$ ).

#### Niveles de inhibición por $\text{N-NH}_3$ :

- Algunos autores sugieren un nivel mínimo para la inhibición de poblaciones no aclimatadas de 80 mg  $\text{N-NH}_3/\text{l}$  (Koster y Lettinga, 1984 y De Baere et al., 1984).
- Otros autores sitúan la inhibición de poblaciones no aclimatadas entre 100 y 150 mg  $\text{N-NH}_3/\text{l}$  (Mc Carty y Mc Kinney, 1961 y Braun et al., 1981).
- En estudios más recientes, el nivel de inhibición de poblaciones no aclimatadas se sitúa en un intervalo amplio, comprendido entre 50 y 150 mg  $\text{N-NH}_3/\text{l}$  (Kayhanian, 1999 y Eldem et al., 2004).

#### Niveles de inhibición por $\text{N-NH}_x$ :

##### *Poblaciones no aclimatadas:*

- Mc Carty, 1964, indicó que la inhibición por amonio tenía lugar con una concentración comprendida entre 1.500 y 3.000 mg  $\text{N-NH}_x/\text{l}$ , a un pH de 7,4, y a cualquier pH para una concentración superior a 3.000 mg  $\text{N-NH}_x/\text{l}$ .





- Van Velsen, 1979, recoge efectos tóxicos del amonio para una concentración de 2.000 mg N-NH<sub>x</sub>/l.
- Koster y Lettinga, 1984, indicaron que la inhibición por amonio tenía lugar para una concentración de 1.700 mg N-NH<sub>x</sub>/l, a un pH de 7,5.
- Koster, 1986, indica que para un fango granular no aclimatado, su inhibición total tiene lugar con una concentración de 1.900 mg N-NH<sub>x</sub>/l.
- Hashimoto, 1986, sugiere que la inhibición tiene lugar para una concentración de 2.500 mg N-NH<sub>x</sub>/l.

*Poblaciones aclimatadas:*

- Van Velsen, 1979, logró operar con éxito un proceso anaerobio con concentraciones superiores a 5.000 mg N-NH<sub>x</sub>/l.
- Koster, 1986, logró aclimatar un fango granular a una concentración de 11.800 mg N-NH<sub>x</sub>/l, aunque con una reducción significativa de la producción de biogás.

Algunos autores también sugieren que la interacción del efecto inhibitor del amonio con el efecto de los ácidos grasos volátiles, puede llevar al reactor a lo que denomina “estado estacionario inhibido”, donde el proceso opera de forma estable, pero con una producción baja de metano (Angelidaki y Ahring, 1993 y Angelidaki et al., 1993).

La mayor parte de los estudios realizados para lograr aclimatar la biomasa anaerobia a niveles muy elevados de amonio, conducen de forma irreversible a un bajo rendimiento de producción de metano, con respecto al potencial máximo que presenta el sustrato empleado, conduciendo a procesos de tratamiento viables, pero no optimizados desde el punto de vista de su rendimiento energético potencial.

La toxicidad del nitrógeno amoniacal sobre las poblaciones metanogénicas es la que determina la concentración máxima tolerable en el proceso anaerobio, lo que a su vez restringe la concentración de nitrógeno admisible en la alimentación del reactor, determinando el grado de dilución mínimo a la que ésta debe someterse. La digestión anaerobia de la sangre concentrada daría lugar a niveles no tolerables de nitrógeno amoniacal en el reactor, próximos a 20.000 mg/l, haciendo imprescindible efectuar una dilución de la sangre antes de su tratamiento. La dilución de la sangre para su gestión a escala industrial se podría efectuar con el propio agua residual, tal y como se efectuó en el estudio a escala piloto



de la Planta Milanera, o con alguna de sus corrientes componentes, como puede ser el agua procedente del calentador, que presenta una temperatura favorable para el proceso.

En el caso de aquellos mataderos que operan con una baja tasa de recuperación de sangre, la concentración de nitrógeno que presente el agua residual será la que determine la viabilidad de su tratamiento directo por vía anaerobia.

En este estudio, también se pretende evaluar la fracción de materia orgánica biodegradable, por vía anaerobia, contenida en la sangre, así como su cinética de biodegradación y los mecanismos y capacidad de depuración del reactor BAPF.



## 7.2. *Objetivos y fases del estudio*

Los objetivos principales del estudio son:

- Estudiar la viabilidad del arranque del reactor BAPF sin inóculo y a bajas temperaturas, el periodo de tiempo necesario y el grado de colonización del material de relleno.
- Estudiar la cinética de degradación anaerobia de la sangre de ave en régimen discontinuo, con biomasa aclimatada y sin aclimatar, así como efectuar evaluaciones hidrodinámicas del flujo en el reactor.
- Estudiar la influencia de la concentración de nitrógeno amoniacal en el proceso de digestión anaerobia de sangre de ave, tanto en régimen de operación discontinuo como continuo.
- Evaluar los rendimientos de depuración del proceso y la capacidad de tratamiento del reactor.

Para poder alcanzar los objetivos propuestos, el estudio realizado se dividió en una serie de fases:

<b>Fase</b>	<b>Contenido</b>	<b>Duración (días)</b>
1	Arranque del BAPF sin inóculo	150
2	Estudio cinético e hidrodinámico de la digestión anaerobia mesófila de sangre de ave en el BAPF	20
3	Estudio de la influencia de la concentración de nitrógeno amoniacal sobre la digestión anaerobia mesófila de sangre de ave en régimen discontinuo	96
4	Estudio de la influencia de la concentración de nitrógeno amoniacal sobre la digestión anaerobia mesófila de sangre de ave en régimen continuo	112



### 7.3. Fase 1: Arranque del BAPF sin Inóculo

Durante el traslado de los equipos a las nuevas instalaciones de la Cooperativa Avícola y Ganadera de Burgos (CAGB), tuvo lugar el extravío del bidón en el que se había almacenado el fango anaerobio aclimatado procedente del fondo del BAPF instalado en la planta Milanera. Ante la imposibilidad de disponer de otro inóculo similar, se optó por no inocular el BAPF, llenándolo directamente con agua residual de matadero, puesto que ya existía una experiencia previa de arranque psicrófilo sin inóculo (del Pozo et al., 2002). Este factor alargó la etapa de arranque del proceso, hasta desarrollar y acumular suficiente biomasa anaerobia viable en el reactor.

La fase de arranque del reactor se dividió a su vez en 4 etapas:

Etapa	Operación	Días
A	Llenado con agua residual de matadero	0-13
B	Alimentación discontinua con agua residual de matadero sin recirculación	14-55
C	Alimentación discontinua con agua residual de matadero con recirculación	56-90
D	Mantenimiento y maduración del proceso	91-150

#### 7.3.1. Etapa A: llenado del reactor con agua residual de matadero

El agua residual de matadero (ARM) empleada se recogió de la balsa de homogeneización de la EDARI de la CAGB, tras haber sufrido etapas de desbaste y tamizado. Las características del agua residual del nuevo matadero, fundamentalmente diferían de las del antiguo, en la presencia abundante de gránulos de grasa, que hacían poco aconsejable su tratamiento directo, por lo que fue necesario someterla a una etapa de tamizado fino (0,2 mm), antes de introducirla en el reactor. Este tamizado fino permitía eliminar eficazmente los gránulos de grasa, así como los restos de pluma y piensos. En el arranque de reactores de biomasa adherida, siempre es recomendable efectuar una primera etapa de contacto del material de relleno con el agua residual, de forma que éste pueda adsorber macromoléculas en su



superficie que faciliten su posterior colonización (del Pozo et al., 2002 y Characklis y Cooksey, 1983).

Antes de llenar el reactor con el agua residual se introdujeron 14 tubos testigo de 32 mm de diámetro en diferentes zonas del relleno, con objeto de que su posterior extracción permitiese cuantificar de forma aproximada la cantidad de biomasa adherida al relleno.

Tras efectuarse una serie de pruebas hidráulicas que garantizaran la estanqueidad del circuito del reactor, se trasvasaron con la ayuda de una bomba sumergida 1.700 l de agua residual. En la Tabla 7-1 se recogen las principales características del agua residual de matadero empleada:

Tabla 7-1. Agua residual llenado del BAPF

Parámetro	Valor
DQOt (mg O <sub>2</sub> /l)	3.625
DQOs (mg O <sub>2</sub> /l)	2.100
DBO <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /l)	1.150
SST (mg/l)	2.250
SSV (mg/l)	1.960
NKT (mg/l)	269
N-NH (mg/l)	124
Aceites y grasas (mg/l)	507
pH	7,21

El agua residual se mantuvo en el reactor durante 13 días, sin recirculación y a la temperatura ambiente de principios del verano (17-22°C). A los 3 días ya se observaron finísimas burbujas de biogás en la superficie del reactor. En este periodo se evaluó el valor de la alcalinidad y del pH del agua contenida en el reactor, que mostró una acidificación, con una disminución del pH desde 7,23 hasta 6,95 entre los días 9 y 13, con lo que la relación de alcalinidad ( $r_{alc}$ ) aumentó desde 0,84 hasta 1,10, poniendo de manifiesto la activación del proceso de acidogénesis.

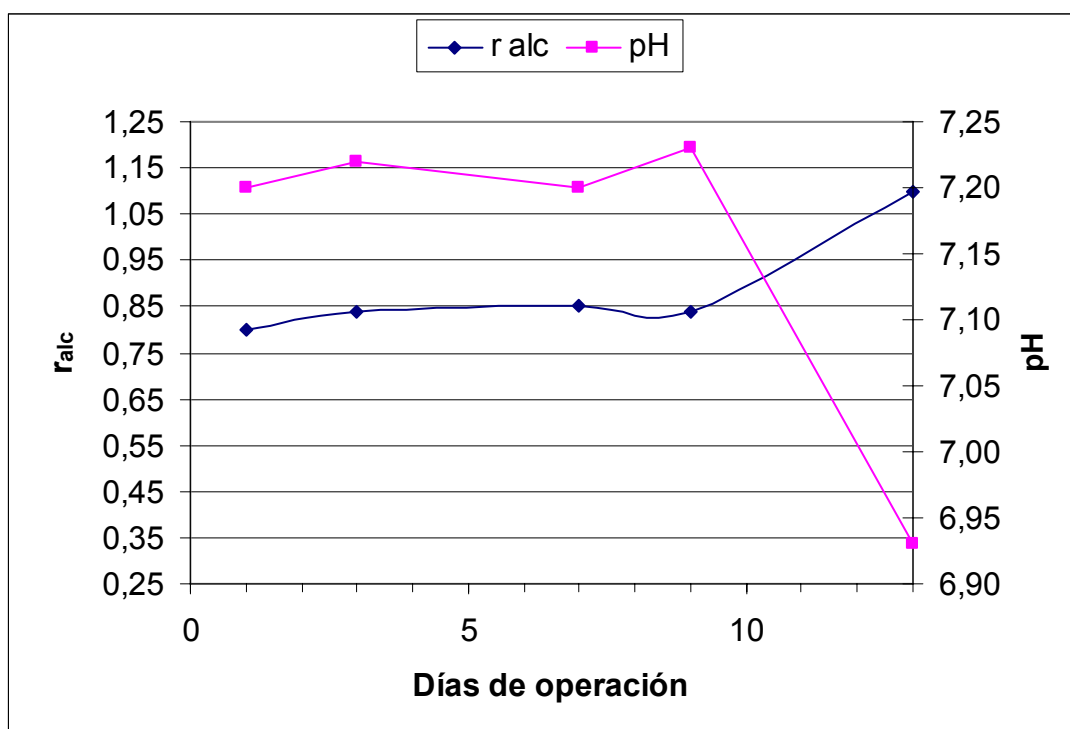


Figura 7-1. Evolución de la  $r_{alc}$  y del pH durante la etapa A

El día 13 se efectuó una extracción de tubo testigo que puso de manifiesto la temprana adhesión de sólidos al material de relleno, alcanzándose una concentración de sólidos adheridos totales (SAT) de  $0,63 \text{ g/m}^2$ , y de sólidos adheridos volátiles (SAV) de  $0,55 \text{ g/m}^2$ , lo que se traduce en una concentración equivalente por unidad de volumen de sólidos suspendidos totales (SSTLM) de  $121 \text{ mg/l}$  y de sólidos suspendidos volátiles (SSVLM) de  $106 \text{ mg/l}$ . La materia volátil determinada representa un 87% de la total.

### 7.3.2. Etapa B: alimentación discontinua con ARM

Entre los días de operación del 14 al 55 se procedió a la alimentación discontinua del reactor con ARM cada 10 días, sin recirculación y sin calefacción ( $15\text{-}22^\circ\text{C}$ ). Esta operación tenía por objeto permitir la sedimentación en el reactor de los SSV procedentes del agua residual, de forma que permitiese el desarrollo de un lecho de fangos en el fondo del reactor, a la vez que continuaba la colonización del material de relleno.

Los días de operación 13, 21, 31 y 41 se vació el 25% del volumen de agua contenido en el reactor ( $425 \text{ l}$ ), sustituyéndose por ARM procedente de la balsa de homogeneización. Con cada alimentación de agua residual se introdujeron en el reactor unos  $0,7 \text{ kg SSV}$  y  $1,65 \text{ kg DQO}$ . De esta forma, a lo largo de este periodo se introdujeron en el reactor unos  $2,8 \text{ kg SSV}$

y una carga de unos 6,5 kg DQO. En la Figura 7-2 se muestra la evolución de la  $r_{alc}$  y del pH en este periodo, indicándose los días de alimentación de agua residual (AR).

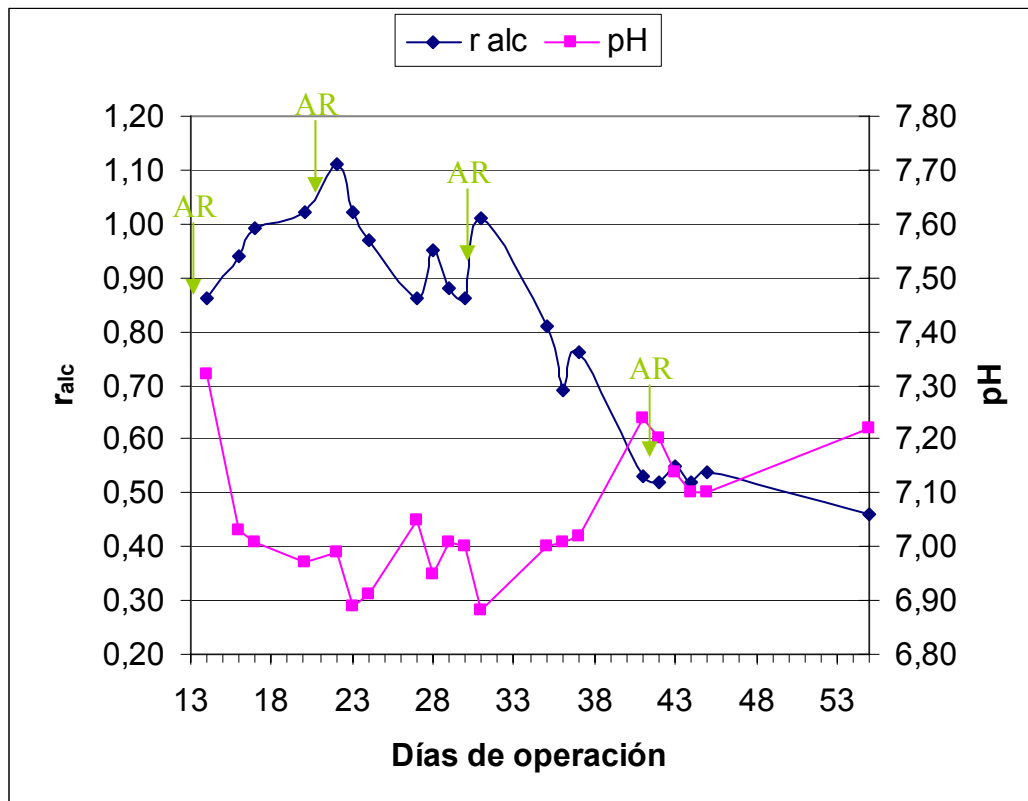


Figura 7-2. Evolución de la  $r_{alc}$  y del pH durante la etapa B

Como se puede observar en la Figura 7-2, la relación de alcalinidad disminuye a lo largo de este periodo de alimentación discontinua, poniendo de manifiesto el crecimiento y acumulación de biomasa metanógena. Entre los días de operación del 14 al 20 se observó un incremento importante del burbujeo de biogás en el reactor, que coincidió con el aumento de la  $r_{alc}$  y el descenso del pH. Con las dos primeras alimentaciones del AR (días 13 y 21), la  $r_{alc}$  aumenta, disminuyendo a partir del día 22 coincidiendo con el burbujeo más grueso. Con la tercera alimentación de AR (día 31), la  $r_{alc}$  aumenta hasta alcanzar un valor próximo a 1, para disminuir en los días posteriores hasta valores próximos a 0,50. Con la cuarta y última alimentación de este periodo, la  $r_{alc}$  permanece estable, poniendo de manifiesto un creciente equilibrio entre las etapas microbiológicas de la digestión anaerobia.

### 7.3.3. Etapa C: alimentación discontinua con ARM y recirculación

Con el reactor presentando una actividad metanogénica creciente, se puso en marcha la recirculación del reactor, con el objetivo de promover la colonización del relleno y



homogeneizar su contenido, para una mejor distribución de la materia orgánica en todo el volumen útil de reactor. El caudal de recirculación se fijó en 500 l/h con un funcionamiento temporizado (1 hora funcionando, 2 horas parado). La temperatura en el reactor continuó siendo la ambiente del verano (22-27°C), alimentándose de forma discontinua ARM, cada 1-4 días. Los ciclos de operación permitían introducir 225 l de AR en el reactor, lo que representaba un 10% de su volumen total.

Este periodo comprende los días de operación del 56 al 90, en el que se introdujeron un total de 5,7 kg SSV en el reactor.

En la Tabla 7-2 se muestran las principales características físico-químicas del ARM introducida en el reactor:

Tabla 7-2. Características del agua residual empleada

<i>Día operación</i>	<i>DQO<sub>t</sub> (mgO<sub>2</sub>/l)</i>	<i>DQO<sub>s</sub> (mgO<sub>2</sub>/l)</i>	<i>SST (mg/l)</i>	<i>SSV (mg/l)</i>	<i>pH</i>
58	3.400	900	2.020	1.730	7,12
61	4.300	620	3.530	2.700	7,20
63	5.320	780	4.110	3.320	7,26
64	4.450	680	3.110	2.420	7,21
67	3.280	665	2.080	1.615	7,28
68	3.660	665	2.280	1.830	7,21
69	4.030	700	2.210	1.900	7,25
71	6.000	900	2.735	2.300	7,18
75	2.640	350	1.260	1.100	7,36
77	3.920	825	2.840	2.265	7,28
81	2.640	435	1.500	1.300	7,38
82	3.320	660	2.425	2.100	7,32

Es destacable la elevada fracción de materia orgánica particulada contenida en el ARM, que llega a representar entre el 75 y el 85% de la DQO total. En la Figura 7-3 se muestra la evolución en este periodo de la DQO total y soluble en el reactor, así como de la  $r_{alc}$ .



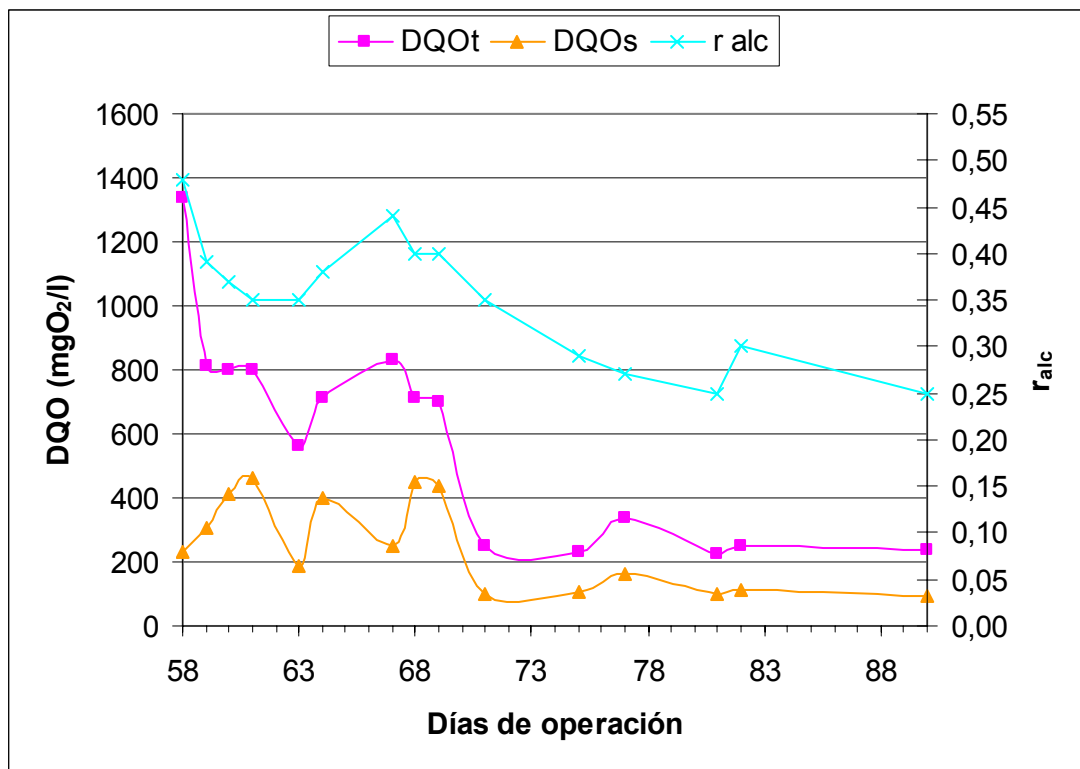


Figura 7-3. Evolución de la DQO y la  $r_{alc}$  durante la etapa C

Como se puede observar en la Figura 7-3, durante este periodo de alimentación discontinua de ARM, los valores de la DQO total y soluble disminuyeron con el tiempo de operación, poniendo de manifiesto el desarrollo y acumulación de biomasa anaerobia. El consumo creciente de los ácidos grasos volátiles (AGV) por un aumento en la actividad metanogénica del reactor se manifiesta en la relación de alcalinidad, que disminuye hasta un valor mínimo de 0,25 al final del periodo. Durante este periodo no tuvo lugar ningún episodio de acidificación en el reactor.

Con las últimas alimentaciones de ARM la DQOt en el reactor se mantuvo en valores muy bajos (225-250 mg O<sub>2</sub>/l), al igual que la DQOs (95-110 mg O<sub>2</sub>/l). De esta forma, durante la etapa C, la DQOt en el reactor disminuyó desde 1.340 mg O<sub>2</sub>/l hasta 235 mg O<sub>2</sub>/l. Esta clara mejoría en el proceso, durante este periodo de 34 días, está vinculada a la puesta en marcha de la recirculación.

En la Figura 7-4 se muestra la carga orgánica aplicada y la velocidad de eliminación durante la etapa C.

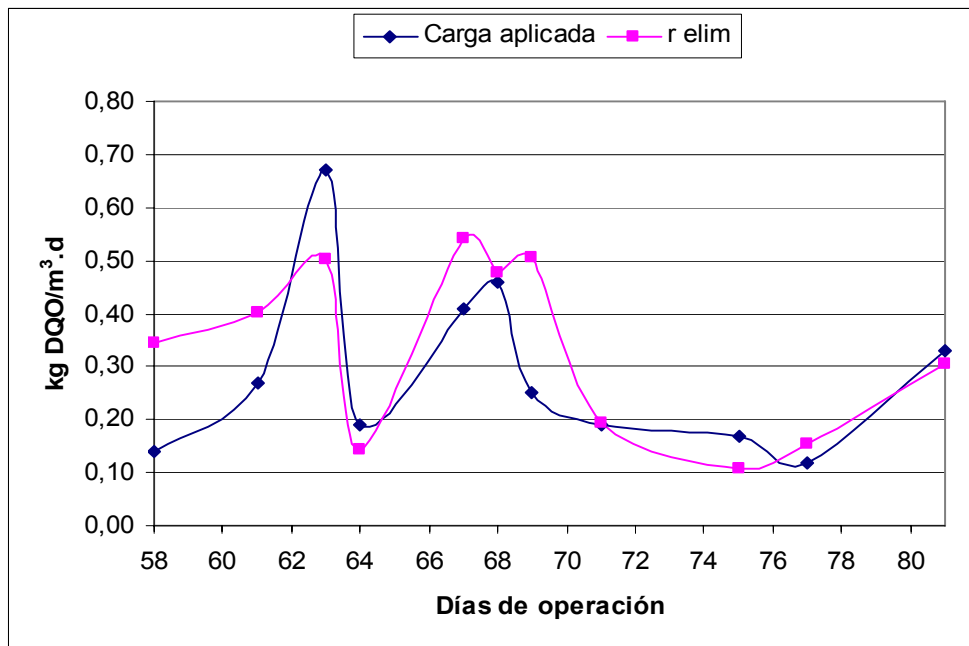


Figura 7-4. Carga aplicada y velocidad de eliminación en la etapa C

Al comienzo de este periodo de operación, la velocidad de eliminación ( $r_{elim}$ ) se situó por encima de la carga aplicada, lo que se tradujo en un descenso de la DQO en el reactor (desde 1.400 hasta 600 mg  $O_2/l$ ). A partir de ese momento, la velocidad de eliminación se mantuvo próxima a la carga aplicada, alcanzándose una velocidad de eliminación máxima durante este periodo de 0,50 kg DQO/m<sup>3</sup>.d.

#### 7.3.4. Etapa D: mantenimiento y maduración del proceso

Mientras se completaba la instalación de la planta piloto necesaria para acometer el resto de estudios programados, entre los días 90 y 150 de operación se introdujeron en el reactor 225 l de ARM cada 10 días, aplicando un caudal de recirculación en el reactor más elevado que el de la etapa C, de 800 l/h. El objetivo de esta etapa era poder mantener la biomasa desarrollada hasta ese momento con el aporte de sustratos, así como promover su crecimiento en forma de biomasa adherida en el relleno del biorreactor, con la aplicación de una mayor velocidad ascensional (1,06 m/h).

A la finalización de esta etapa se extrajo un tubo testigo determinándose, conforme al procedimiento descrito en el apartado 4.6., una concentración de SAT = 3,43 g/m<sup>2</sup> y SAV = 3,03 g/m<sup>2</sup>. Los sólidos adheridos al material de relleno presentaban un contenido volátil del 88%.



### 7.3.5. Conclusiones

1. Es posible efectuar el arranque del BAPF sin inóculo, a una temperatura comprendida entre 15 y 27°C, mediante la aplicación de una alimentación discontinua de agua residual de matadero.
2. Una operación de recirculación intermitente, con un caudal de 500 l/h, presenta un impacto positivo sobre el arranque del BAPF.
3. Durante el periodo de arranque la relación de alcalinidad en el reactor disminuyó desde un valor inicial próximo a 1,00, hasta un valor mínimo de 0,25, en 90 días.
4. El arranque del BAPF sin inóculo se efectuó con éxito en un periodo de 90 días, en los que alcanza una capacidad de tratamiento de hasta 0,5 kg DQO/m<sup>3</sup>.d.



## *7.4. Fase 2: Estudio Cinético e Hidrodinámico de la Digestión Anaerobia de Sangre de Ave en el BAPF*

Después de 150 días de operación del BAPF con alimentación discontinua de ARM a temperatura ambiente (Fase 1), se pudo completar la instalación del circuito de calefacción del reactor y su conexionado eléctrico. De esta forma, entre los días de operación 150 y 155 se incrementó la temperatura del reactor a razón de 3°C/d (Tranpour et al., 2002), desde los 20°C iniciales hasta alcanzar los 35°C previstos para las siguientes fases del estudio.

En esta fase del estudio, en primer lugar se efectuó una caracterización analítica de la sangre, para posteriormente realizar dos estudios cinéticos e hidrodinámicos. En el primero de ellos (estudio cinético e hidrodinámico 1) se empleó biomasa anaerobia no aclimatada a la degradación de la sangre de ave, y en el segundo (estudio cinético e hidrodinámico 2), la biomasa anaerobia del reactor ya llevaba 105 días operando con la sangre de ave.

### **7.4.1. Caracterización de la sangre generada en las instalaciones de la CAGB Abadesa**

Debido a los cambios realizados en la maquinaria del matadero y en el proceso de sacrificio de las aves, se consideró apropiado efectuar una serie de análisis físico-químicos de muestras de sangre de ave, recogidas en distintos días de fabricación, con objeto de poder comparar sus características con las de la sangre recogida en el antiguo matadero.

Las muestras de sangre se recogieron en la conducción que permitía vaciar la sala de sangrado a través de una bomba. Debido a que la mayor parte de la sangre contenida en dicha sala se encontraba coagulada, esto hacía necesario arrastrarla con agua hasta el sumidero de aspiración de la bomba de vaciado. Este arrastre con agua, efectuado por los operarios del matadero, se realizaba de forma manual, utilizando diferentes cantidades de agua, de modo que la corriente de sangre presentaba diferentes concentraciones de materia orgánica en función del volumen de agua empleado, de la misma forma que ocurría en el antiguo matadero.

En la Tabla 7-3 se muestran los intervalos de concentración de los principales parámetros físico-químicos determinados para la sangre:



Tabla 7-3. Intervalos de concentración de la sangre de ave en CAGB Abadesa

Parámetro	Intervalo
DQOt (mg O <sub>2</sub> /l)	74.700 – 234.600
SV (mg/l)	54.696 – 153.960
NKT (mg/l)	7.615 – 23.750
A y G (mg/l)	1.100 – 2.850

Además de la concentración de los distintos parámetros también se evaluó su composición química. La base de cálculo empleada para la composición de la materia orgánica presente en la sangre fueron los SV. La concentración de proteínas se calculó a partir del N<sub>org</sub>, aplicando el factor de conversión (Matissek, 1998):

$$\text{Proteína (mg/l)} = 6,25 * N_{\text{org}}$$

El contenido en aceites y grasas se determinó mediante el Standard Methods 5520D. La concentración de hidratos de carbono se estimó por diferencia entre el contenido orgánico (SV) y la masa de proteínas más grasas.

El intervalo de composición de la materia orgánica contenida en la sangre (medida como SV) obtenido en los análisis efectuados se muestra en la Tabla 7-4.

Tabla 7-4. Composición de la sangre de ave

Sustancia	Composición (%)
Proteínas	96,0 – 98,0
Grasas	1,6 – 2,0
Hidratos de carbono	0,0 – 2,4

La sangre de ave está fundamentalmente compuesta por proteínas, representando entre el 96 y el 98 % de la materia orgánica. Las grasas pueden llegar a representar hasta un 2% de su peso.

Los valores de la relación DBO<sub>5</sub>/DQO de la sangre estuvieron comprendidos entre 0,37 y 0,41, lo que es indicativo de una biodegradabilidad moderada, debido fundamentalmente a la elevada fracción particulada y coloidal de materia orgánica presente en la sangre, que hace necesario una hidrólisis previa de las macromoléculas orgánicas. Esta etapa de hidrólisis



enzimática puede llegar a constituir la etapa limitante del proceso de digestión anaerobia. Estos resultados están de acuerdo con otros estudios en los que se ha evaluado la biodegradabilidad de aguas residuales de matadero con elevado contenido en sangre (del Pozo et al., 2003 y Ruiz et al., 1997).

#### 7.4.2. Estudio cinético e hidrodinámico 1: biomasa no aclimatada a la sangre

El estudio cinético de la digestión anaerobia mesófila de sangre e hidrodinámica del reactor se realizó tras 155 días de operación del BAPF con ARM en discontinuo, por lo que la biomasa anaerobia acumulada en el sistema no se encontraba aclimatada a la degradación de la materia orgánica contenida en la sangre. El estudio cinético se efectuó en discontinuo operando con recirculación total, y con un sentido de flujo ascendente en el reactor.

El estudio cinético de degradación anaerobia de sangre de ave se complementó con la introducción de un elemento trazador no degradable en el sistema, que permite diferenciar las variaciones en la concentración de materia orgánica asociadas al proceso de mezcla y dispersión en el reactor, de su degradación microbiológica. La introducción del trazador también permite evaluar la distribución del flujo en la sección del reactor, así como la posible existencia de zonas muertas o de cortocircuitos.

Las condiciones hidrodinámicas del reactor influyen en el contacto entre los microorganismos y la materia orgánica, aspecto determinante en los procesos de transferencia de materia, y que influye en el rendimiento del proceso.

El objetivo principal de este estudio era evaluar la velocidad de degradación por vía anaerobia de la materia orgánica presente en la sangre y, simultáneamente, determinar de forma cualitativa el régimen de flujo en el interior del BAPF.

La sangre de ave empleada para el estudio se recogió en un bidón plástico de 25 l, en la impulsión de la bomba de vaciado de la sala de sangrado. A pesar de que la sangre era batida por acción de la bomba, ésta todavía se encontraba parcialmente coagulada, por lo que fue necesario emplear una batidora convencional para la completa disgregación de los coágulos.

Como elemento trazador se seleccionó el litio, sobre el que existen diversas experiencias como trazador en sistemas biológicos (Anderson et al., 1991 y Olivet et al., 2005). El litio cumple todas las características fundamentales que debe poseer un trazador, puesto que no



resulta tóxico, a las concentraciones de trabajo, para el sistema biológico en el que se introduce y además se puede determinar fácilmente su concentración, con total precisión, mediante espectrofotometría de absorción atómica.

La espectrofotometría de absorción atómica fue el método de análisis seleccionado para determinar la concentración de litio en las muestras de agua obtenidas del reactor. El litio posee un rango lineal de absorción atómica hasta una concentración límite de 3 ppm. Puesto que las muestras a analizar en el equipo de absorción atómica deben filtrarse a 0,45 micras para evitar atascos en el nebulizador y además se necesita introducir un volumen de muestra mínimo de unos 50 ml, se optó por introducir en el reactor una cantidad de  $\text{Li}^+$  lo suficientemente elevada como para que bastase con filtrar 5 ml de muestra y diluirlo 10 veces con una disolución de  $\text{HNO}_3$  al 5% en agua Milli-Q, conforme al método Standard de análisis. De esta forma, el intervalo de concentraciones de  $\text{Li}^+$  a determinar se sitúa dentro del rango lineal de absorción que presenta ese ión. El  $\text{Li}^+$  se introdujo en forma de  $\text{LiCl}$ , donde representa el 16,37% del peso de la sal.

Además de la determinación del  $\text{Li}^+$  en la fracción de muestra filtrada a 0,45 micras, también se evaluó el contenido de  $\text{Li}^+$  en el conjunto de la muestra, mediante su digestión previa en un medio ácido caliente ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ), con objeto de evaluar si el litio se adsorbe sobre los sólidos de la muestra. Los análisis realizados pusieron de manifiesto que la concentración de litio en las muestras filtradas a 0,45 micras era idéntica a la de las muestras digeridas en medio ácido, por lo que se pudo concluir que el litio contenido en las muestras de agua residual no se adsorbía sobre los sólidos presentes en ellas.

Las características físico-químicas del agua contenida inicialmente en el reactor y de la sangre empleada en el estudio se muestran en la Tabla 7-5. Todos los valores están expresados en mg/l.

Tabla 7-5. Características del agua del reactor y de la sangre

	<i>DQO<sub>t</sub></i>	<i>DQO<sub>s</sub></i>	<i>SST</i>	<i>SSV</i>	<i>ST</i>	<i>SV</i>	<i>NKT</i>	<i>N-NH<sub>x</sub></i>	<i>DBO<sub>5</sub></i>
<i>Agua</i>	250	160	69	58	936	216	315	310	0
<i>Sangre</i>	166.000	97.700	38.400	38.400	113.480	105.280	20.385	1.900	68.000

Es destacable el hecho de que la materia orgánica residual presente en el reactor antes de la introducción del pulso de sangre no es biodegradable. La relación  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  de la sangre empleada en el estudio presentaba un valor de 0,41.

Para obtener un pulso bien visible de materia orgánica en el reactor se optó por introducir unos 4 kg DQO, lo que para el volumen de agua contenida en el reactor suponía un incremento aproximado de 2.000 mg O<sub>2</sub>/l en su DQO.

Se preparó una disolución de LiCl, tras su secado en estufa a 105°C durante 1 hora (183,68 g de LiCl en 1 l de agua destilada), y posteriormente se mezcló con 24 l de sangre, para un volumen total de 25 l de alimentación. Puesto que la inyección del trazador debe realizarse en forma de un pulso lo más corto posible, la inyección de la mezcla sangre/Li<sup>+</sup> en el reactor se efectuó a través de una derivación de la bomba de recirculación del reactor. De esta forma, el pulso sangre/Li<sup>+</sup> se introdujo en el reactor en 100 segundos, manteniéndose el caudal de recirculación constante en unos 800 l/h, lo que se traduce en una velocidad ascensional de aproximadamente 1 m/h. Se introdujeron en el reactor 23,75 l de la mezcla sangre/Li<sup>+</sup> preparada, lo que se traducía en un pulso de 174,5 g de LiCl, es decir, 28,56 g Li<sup>+</sup>, junto con 22,8 l de sangre. El volumen total de agua en el reactor era de 2.080 l, que junto a los 125 l del calderín sumaban 2.205 l de volumen de dilución a considerar.

Para evaluar la distribución del flujo en la sección del reactor, ésta se dividió conceptualmente en tres zonas simétricas, de 416 x 600 mm, denominadas A, B y C (Figura 7-5).

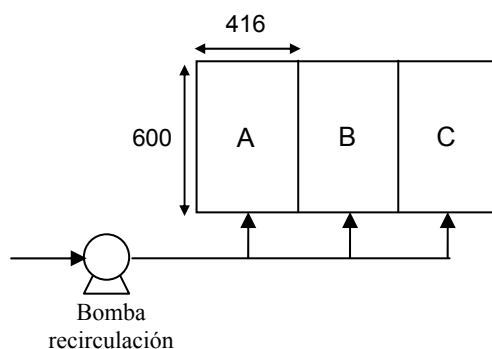


Figura 7-5. División de la sección del reactor

La zona A es la que se encuentra al comienzo del tubo distribuidor, más próxima a la impulsión de la bomba de recirculación, seguida de la B y la C. En el punto central de cada zona, unos 5 cm por encima de la parte superior del material de relleno, se situó un tubo de látex sujeto a una varilla metálica, a través del cual se efectuaba la toma de muestra en cada zona. Se recogieron 100 ml de muestra de cada una de las tres zonas en diferentes tiempos, conforme al plan de muestreo establecido. El plan de muestreo se confeccionó en base al tiempo teórico calculado para que el pulso de sangre y Li<sup>+</sup> recorriese la columna de agua del





reactor y alcanzase la zona superior de muestreo. Partiendo de la sección del reactor y del caudal de recirculación impuesto se estimó un tiempo de recorrido para el pulso sangre/Li de 2,2 horas, por lo que en principio no se consideró necesario iniciar el muestreo en las distintas zonas hasta transcurrida una hora desde la inyección del pulso.

La Tabla 7-6 recoge la planificación temporal del muestreo:

Tabla 7-6. Plan de muestreo estudio 1

<i>Tiempo</i>	<i>Acción</i>
t = 0	Introducción pulso
t = 1 h	Inicio del muestreo
t = 1-2 h	Muestreo cada 10 minutos
t = 2-3 h	Muestreo cada 15 minutos
t = 3 h	Toma de muestra
t = 4 h	Toma de muestra
t = 4-24 h	Muestreo cada hora
t = 24 h	Toma de muestra
t = 1-9 d	Muestreo cada 24 horas (estudio cinético)

Los parámetros de control seleccionados para el estudio fueron la DQOt y la concentración de  $\text{Li}^+$  para el estudio hidrodinámico, y la DQOt, DQOs,  $\text{DBO}_5$ , NKT,  $\text{N-NH}_4^+$  y la  $r_{\text{alc}}$  para el estudio de la cinética de degradación anaerobia.

Al comienzo del estudio se determinó una concentración de sólidos adheridos totales (SAT) en uno de los tubos testigo del material de relleno de  $3,43 \text{ g/m}^2$ , y unos sólidos adheridos volátiles (SAV) de  $3,03 \text{ g/m}^2$ , lo que representa un 88% de materia orgánica en los sólidos adheridos acumulados en el BAPF.

La cantidad de materia orgánica introducida en el reactor fue de 3,78 kg DQO, lo que supone un incremento en el valor de la DQO, en condiciones de mezcla completa, de  $1.714 \text{ mg O}_2/\text{l}$ .

La cantidad de  $\text{Li}^+$  introducida en el reactor fue de 28,56 g, lo que en condiciones de mezcla completa se traduce en una concentración de  $12,9 \text{ mg/l}$ .



La relación entre la cantidad de materia orgánica y de  $\text{Li}^+$  introducida fue  $133\text{mg O}_2/\text{mg Li}^+$ .

#### 7.4.2.1. Estudio hidrodinámico

En la Tabla 7-7 se recogen los valores obtenidos en el análisis de  $\text{DQO}_t$  ( $\text{mg O}_2/\text{l}$ ) y de concentración de  $\text{Li}^+$  ( $\text{mg/l}$ ) de las muestras recogidas a cada hora, durante las 7 horas transcurridas desde la introducción del pulso. En función de los resultados analíticos que se obtuviesen en estas muestras, se consideraría la necesidad de analizar las muestras recogidas en los tiempos intermedios. Conforme al plan de muestreo, la primera muestra se recogió una hora después de haberse introducido el pulso.

Tabla 7-7. Evolución de la materia orgánica y el  $\text{Li}^+$  en las zonas del reactor

<i>Tiempo (horas)</i>	<i>DQO<sub>t</sub> (mg O<sub>2</sub>/l)</i>		
	<i>Zona A</i>	<i>Zona B</i>	<i>Zona C</i>
0 (pulso)	250	250	250
1	1.740	1.420	1.200
2	1.670	1.670	1.670
3	1.600	1.585	1.585
4	1.590	1.590	1.590
6	1.530	1.530	1.510
7	1.480	1.470	1.480
<i>Tiempo (horas)</i>	<i>Li<sup>+</sup> (mg/l)</i>		
	<i>Zona A</i>	<i>Zona B</i>	<i>Zona C</i>
0 (pulso)	0	0	0
1	12,8	10,7	9,2
2	12,5	12,4	12,4
3	12,5	12,5	12,5
4	12,5	12,5	12,5
6	12,4	12,5	12,4
7	12,4	12,4	12,4

La Figura 7-6 y la Figura 7-7 muestran de forma gráfica la evolución de la concentración de  $\text{DQO}_t$  y del  $\text{Li}^+$  introducidos en el reactor:

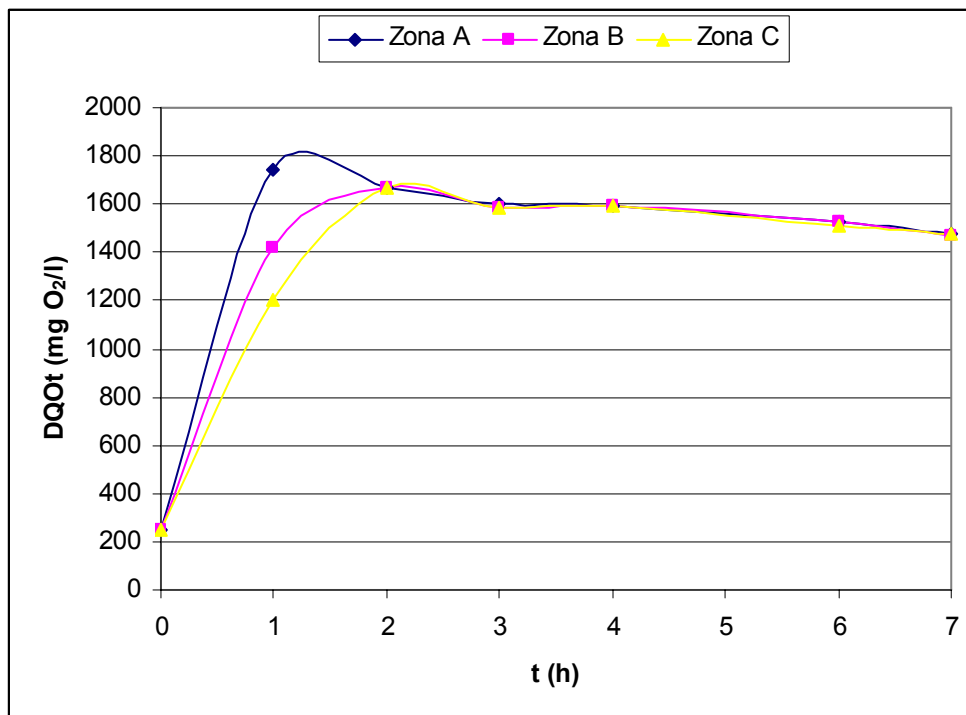
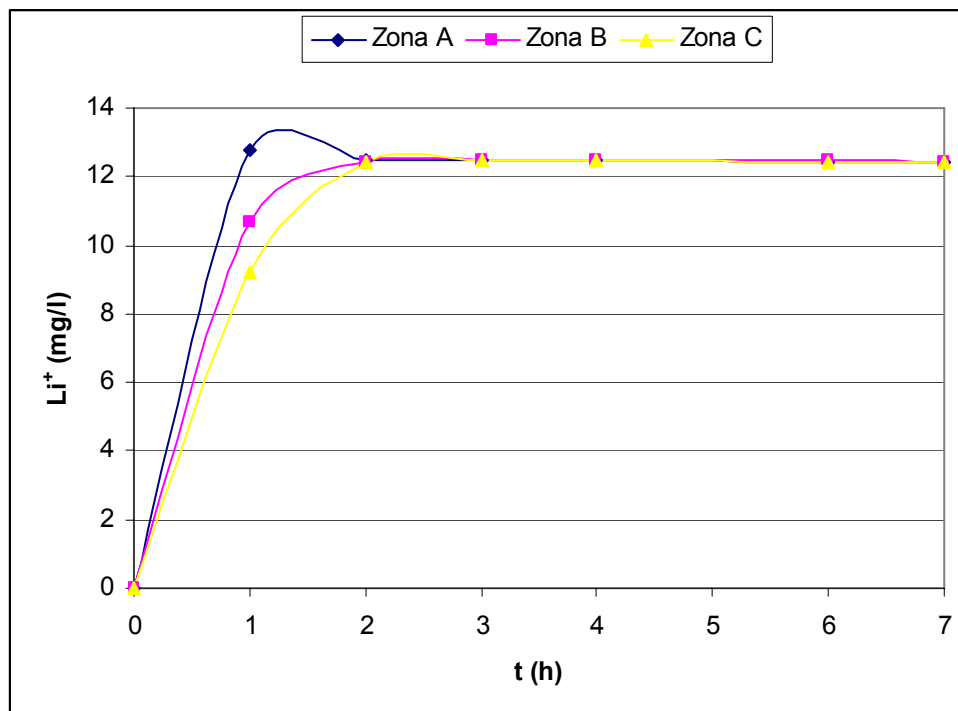


Figura 7-6. Evolución de la DQOt en las zonas del reactor

Figura 7-7. Evolución de la concentración de Li<sup>+</sup> en las zonas del reactor

Como puede observarse en la Figura 7-6 y en la Figura 7-7, para cuando se recoge la primera muestra, una hora después de haberse introducido el pulso, el frente de materia orgánica y Li<sup>+</sup> ya ha alcanzado a la parte superior del reactor. Este hecho impidió determinar el tiempo



exacto de llegada del pulso, cuyo valor es inferior a una hora. Si se compara el tiempo real, con el tiempo teórico de recorrido del reactor por el pulso (2,2 horas) se pone de manifiesto la existencia de caminos preferentes en el interior del reactor, asociados a una mala distribución del flujo, que preferentemente entra por la zona A, a través de los distribuidores 1 y 2.

Las condiciones de mezcla completa en el reactor se alcanzan al cabo de 2 horas de haberse introducido el pulso, teniéndose concentraciones iguales de materia orgánica y litio en las diferentes zonas del reactor.

La distribución del flujo en la sección del reactor es heterogénea, distribuyéndose de forma escalonada entre la zona más próxima (zona A) y la más alejada (zona C) de la bomba de recirculación. La circulación preferente del agua por determinadas secciones del material de relleno puede afectar a los procesos de transferencia de materia hasta la biopelícula, incrementándose también las fuerzas de cizalladura en esas secciones.

A la finalización de este estudio cinético e hidrodinámico, y con objeto de mejorar la distribución del flujo en el reactor, se optó por cerrar parcialmente las válvulas de bola que regulan el caudal individual en cada distribuidor inferior, de forma que disminuyese el caudal en aquellos distribuidores en los que el flujo tiene preferencia (distribuidores 1 y 2). En el posterior estudio cinético e hidrodinámico con biomasa aclimatada se evaluaría la eficacia de la medida adoptada.

Si se comparan la Figura 7-6 y la Figura 7-7 puede observarse un comportamiento diferente en la materia orgánica y el litio durante las siete horas evaluadas. La concentración de materia orgánica disminuye con el tiempo, una vez alcanzadas las condiciones de mezcla completa en el reactor, mientras que la concentración de litio permanece prácticamente constante. Este hecho pone en evidencia la adsorción, retención y degradación de materia orgánica en el reactor, frente al trazador de litio, que permanece inalterado en disolución.

La Figura 7-8 y la Figura 7-9 representan los valores normalizados de la DQOt y del  $\text{Li}^+$ , que se obtienen a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\text{DQO}_{\text{norm}} = \frac{\text{DQO} - \text{DQO}_0}{\text{DQO}_{\text{mc}}} \quad (\text{Ecuación 7.1})$$

donde:

DQO es la concentración en un instante determinado

$\text{DQO}_0$  es la concentración inicial (a tiempo cero)

$DQO_{mc}$  es la concentración teórica en condiciones de mezcla completa

$$Li_{norm} = \frac{Li - Li_0}{Li_{mc}} \quad (\text{Ecuación 7.2})$$

donde:

$Li$  es la concentración en un instante determinado

$Li_0$  es la concentración inicial (a tiempo cero)

$Li_{mc}$  es la concentración teórica en condiciones de mezcla completa

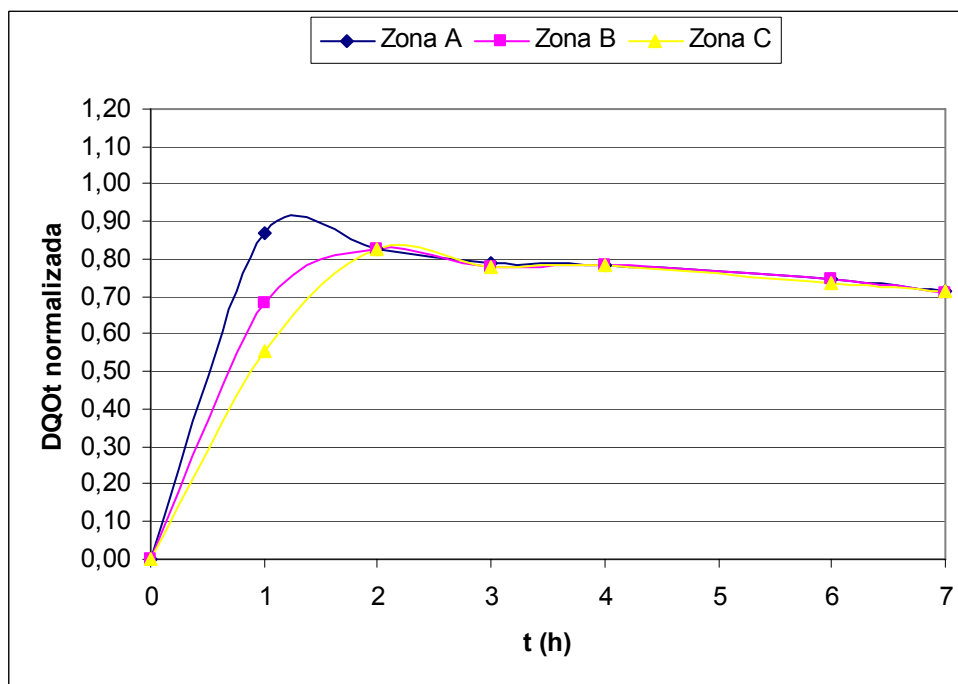


Figura 7-8. Evolución de la concentración de materia orgánica normalizada

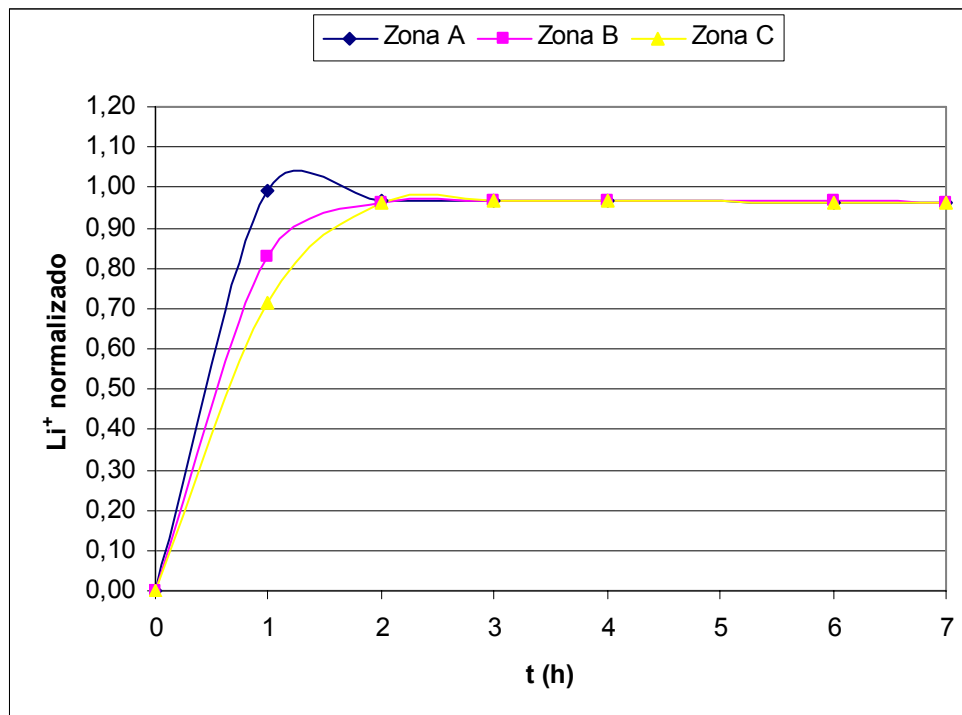


Figura 7-9. Evolución de la concentración de  $\text{Li}^+$  normalizada

En la Figura 7-8 se puede observar que a las 2 horas de haberse introducido el pulso, alcanzadas condiciones de mezcla completa, el valor normalizado de la DQO se sitúa próximo a 0,8 evidenciando ya una importante retención de materia orgánica. Entre las 2 y las 7 horas continúa disminuyendo el valor de la DQO normalizada, hasta situarse en 0,7. Esta disminución pronunciada de la materia orgánica en el seno del reactor estará fundamentalmente asociada a procesos de adsorción y retención, por encima de los procesos de biodegradación, dado el corto periodo de tiempo transcurrido y el hecho de que no tuviese lugar ninguna producción de biogás durante las 7 primeras horas del estudio.

En la Figura 7-9 se puede observar como una vez alcanzadas las condiciones de mezcla completa a las 2 horas, la concentración normalizada de  $\text{Li}^+$  permanece constante en el tiempo, con un valor de 0,96, no manifestando ninguna adsorción acumulativa en el reactor.

#### 7.4.2.2. Estudio cinético

El estudio de la velocidad de eliminación de materia orgánica en el reactor se dividió en dos partes:

- Cinética asociada a los procesos de retención/adsorción
- Cinética asociada a los procesos de biodegradación anaerobia

##### **7.4.2.2.1. Cinética asociada a los procesos de retención/adsorción**

Durante las primeras horas de circulación de la materia orgánica por el interior del material de relleno, se observa una importante disminución en su concentración, que sin embargo no se ve acompañada de un aumento en la producción de biogás. La prevalencia de los fenómenos de retención sobre los de biodegradación ya ha sido observado en otros trabajos de tratamiento anaerobio de aguas residuales de matadero con elevado contenido en sangre, donde en el arranque de un filtro anaerobio se alcanzaban rendimientos de eliminación del 90%, y sin embargo la conversión a metano era de tan sólo el 30% (Ruiz et al., 1997). La naturaleza de la sangre, con una elevada fracción sólida y la presencia de grasas, favorece los procesos de retención/adsorción de estos materiales sobre la biopelícula (Del Pozo et al., 2003 y Del Pozo et al., 2006), que en parte también pueden ser eliminados del reactor por procesos de flotación, formando natas en la superficie del reactor.

La introducción simultánea en forma de pulso, de materia orgánica (sangre) y de un elemento trazador (litio), permite evaluar la materia orgánica eliminada del medio de reacción. Se define la  $DQO_{teórica}$  como la concentración de materia orgánica que habría en el medio de reacción si ésta se comportase del mismo modo que el trazador empleado, es decir, si no interfiriese con el medio. Se calcula a través de la ecuación:

$$DQO_{teórica} = DQO_0 + f \cdot (Li - Li_0) \quad (\text{Ecuación 7.3})$$

donde:

$DQO_0$  es la concentración de materia orgánica al inicio del ensayo, en este caso, 250 mg  $O_2/l$

$f$  es un factor de proporcionalidad entre la masa de materia orgánica y litio añadidos, en este caso, 133 mg  $O_2/mg Li^+$ .



$L_i$  es la concentración de litio en un instante determinado.

$L_{i0}$  es la concentración de litio al inicio del ensayo.

En la Tabla 7-8 se muestran los valores obtenidos para la  $DQO_{teórica}$  durante las primeras siete horas del estudio.

Tabla 7-8. Comparación entre la  $DQO_{teórica}$  y la  $DQO_{medida}$

T (h)	Zona A		Zona B		Zona C	
	$DQO_{teórica}$	$DQO_{medida}$	$DQO_{teórica}$	$DQO_{medida}$	$DQO_{teórica}$	$DQO_{medida}$
1	1.952	1.740	1.673	1.420	1.474	1.200
2	1.913	1.670	1.899	1.670	1.899	1.670
3	1.913	1.600	1.913	1.585	1.913	1.585
4	1.913	1.590	1.913	1.590	1.913	1.590
6	1.899	1.530	1.913	1.530	1.899	1.510
7	1.899	1.480	1.899	1.470	1.899	1.480

Si se compara la  $DQO_{teórica}$  con la  $DQO_{medida}$  en cada instante se tienen los valores de la DQO eliminada, que se muestran en la Tabla 7-9.

Tabla 7-9. Valores de la DQO eliminada en las zonas del reactor

T (h)	Zona A	Zona B	Zona C	Promedio
1	212	253	274	246
2	243	229	229	234
3	313	328	328	323
4	323	323	323	323
6	369	383	389	380
7	419	429	419	423

La eliminación de materia orgánica en las tres zonas del material de relleno es muy similar durante las 7 horas evaluadas, mostrando una retención homogénea en la superficie asociada a las tres zonas.



Para las condiciones de mezcla completa se muestran en la Tabla 7-9 los valores promedio de la DQO eliminada, que se representan frente al tiempo en la Figura 7-10.

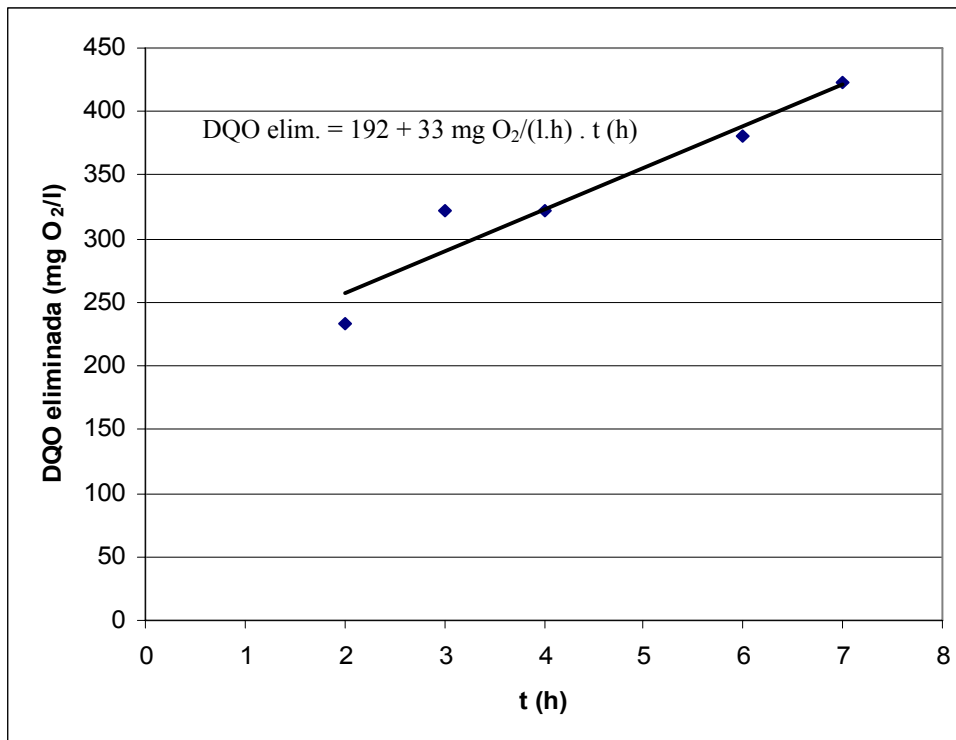


Figura 7-10. Ajuste lineal de la DQO eliminada en las primeras horas de estudio.

Conforme al ajuste lineal de la Figura 7-10, se adsorben de forma inmediata 192 mg O<sub>2</sub>/l, para luego retenerse la materia orgánica en las horas posteriores a una velocidad de 33 mg O<sub>2</sub>/l.h.

#### 7.4.2.2.2. Cinética de la biodegradación anaerobia

En este estudio se analizaron durante 9 días los principales parámetros físico-químicos del agua contenida en el reactor y se midió el caudal de biogás y su composición. El reactor operó en condiciones de recirculación total, con un caudal de 800 l/h.

Esta fue la primera vez que se alimentó sangre en el reactor, y la cantidad de materia orgánica asociada al pulso, 3,77 kg DQO, fue la más elevada introducida hasta ese momento. La evolución de la materia orgánica se siguió a lo largo de 9 días, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 7-10. Los valores tabulados con asterisco corresponden a los valores calculados a partir de la materia orgánica introducida con la sangre.



Tabla 7-10. Evolución del agua contenida en el reactor

$t$ (d)	$DQO_t$	$DQO_s$	$NKT$	$N-NH_x$	$DBO_5$	$r_{alc}$	$pH$
0	1.964*	1.166*	525*	330*	703*	0,25*	7,12
1	1.250	525	450	394	480	0,54	7,23
2	900	625	474	410	435	0,52	7,39
5	420	250	476	443	90	0,31	7,38
6	375	210	476	445	67	0,26	7,47
8	335	210	480	448	23	0,26	7,48
9	310	200	480	450	20	0,25	7,50

En base a los resultados obtenidos, en la Figura 7-11 se muestra la evolución de la materia orgánica en el reactor en términos de DQO total, soluble y DBO<sub>5</sub>, así como su biodegradabilidad expresada como relación DBO<sub>5</sub>/DQO.

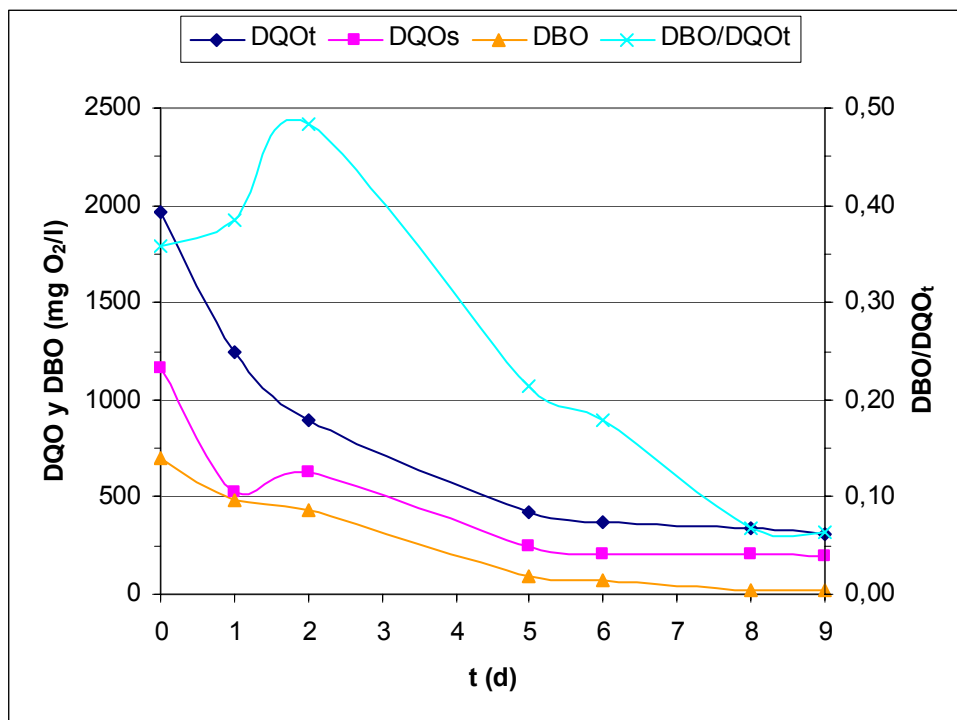


Figura 7-11. Evolución de la materia orgánica en el reactor

En la Figura 7-11 se puede observar una aproximación progresiva entre los valores de la DQOt y la DQOs, poniendo de manifiesto la agregación, retención e hidrólisis de los sólidos orgánicos del reactor. Se puede observar como la biodegradabilidad del sustrato introducido ( $DBO_5/DQO_t$ ) aumenta durante los dos primeros días, siendo especialmente significativo el aumento entre las 24 y las 48 horas. Este aumento en la biodegradabilidad probablemente esté

asociado con el proceso de hidrólisis de la materia orgánica compleja de naturaleza proteica contenida en la sangre, puesto que coincide en el tiempo con un aumento en el valor de la DQO soluble y en el peso global de esta fracción, que pasa de representar el 42% al 69% de la DQO total. Al cabo de 24 horas de haberse introducido la sangre en el reactor, la DQO presente en forma particulada apenas disminuye (de 798 a 725 mg O<sub>2</sub>/l), mientras que la DQO soluble disminuye desde 1.166 hasta 525 mg O<sub>2</sub>/l, poniendo de manifiesto su mayor biodegradabilidad.

La velocidad de eliminación de materia orgánica (DQO) entre las 8 y las 48 horas, alcanza un valor promedio de 15 mg O<sub>2</sub>/l.h, o 0,36 kg DQO/m<sup>3</sup>.d. Teniendo en cuenta la concentración de sólidos adheridos volátiles (SAV) al comienzo de este estudio (3,03 g/m<sup>2</sup>), la biomasa anaerobia adherida acumulada en el BAPF asciende a 1,05 kg SAV, presentando una capacidad promedio de eliminación de sangre de 0,76 kg DQO/kg SAV.d.

En la Figura 7-12 se muestra la evolución de la relación de alcalinidad y del pH durante este periodo de estudio.

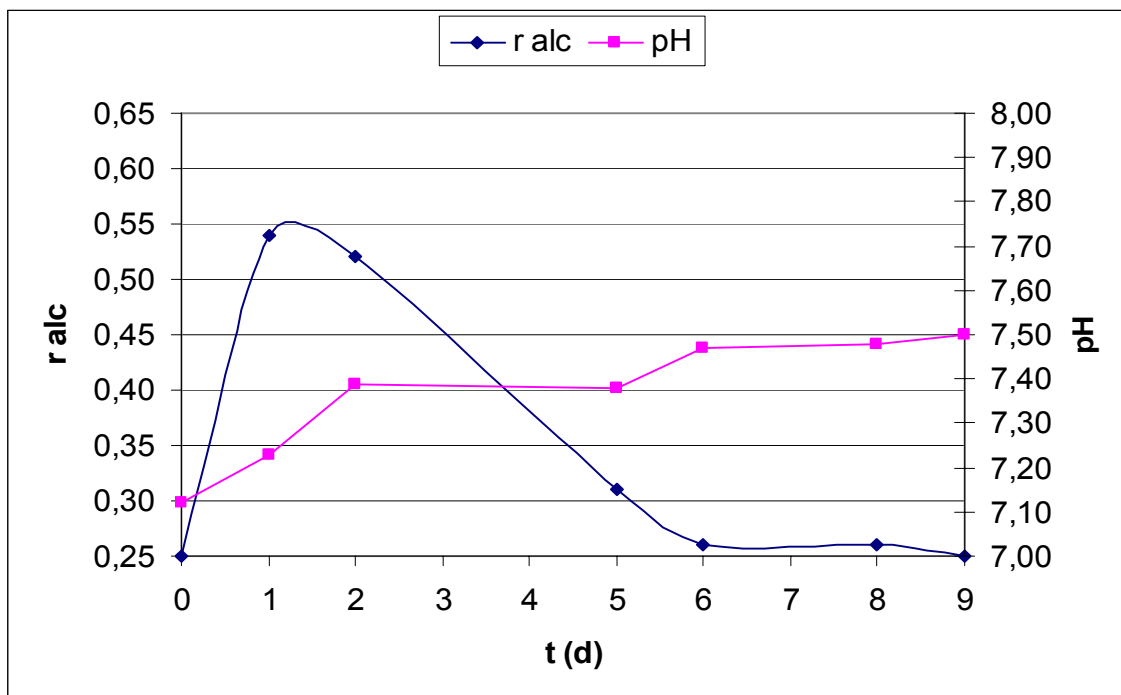


Figura 7-12. Evolución de la  $r_{alc}$  y del pH

Como puede observarse en la Figura 7-12, el comportamiento del reactor ante la carga orgánica aplicada fue excelente, si se tiene en cuenta que hasta ese momento no había sido alimentado con sangre concentrada, y que además la carga orgánica introducida era la más



elevada aplicada hasta entonces. Al cabo de 1 día de operación la relación de alcalinidad se situó próxima a 0,55, y a partir de ese momento comenzó a descender hasta situarse próxima a 0,25 a partir del día 6 de operación. El pH se mantuvo en todo momento en valores óptimos para el proceso, sufriendo un ascenso más rápido durante los días 1 y 2, asociado al proceso de amonificación por hidrólisis del material proteico.

Una vía de evaluación de la biodegradación anaerobia de los materiales proteicos de la sangre (96-98% del contenido orgánico total), es mediante el análisis de las diferentes formas químicas del nitrógeno en el reactor. La hidrólisis proteica con proteasas y peptidasas extracelulares hasta los diferentes aminoácidos, conduce posteriormente a la etapa de desaminación o amonificación, donde se libera amonio en el medio.

En la Figura 7-13 se recoge la evolución de las diferentes formas químicas del nitrógeno en el reactor.

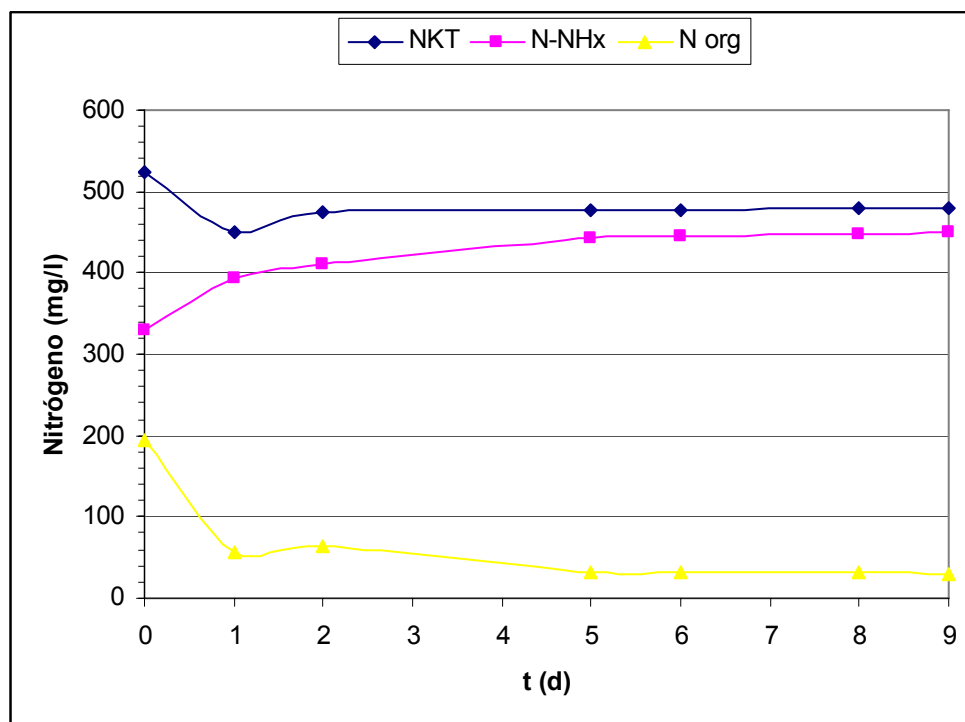


Figura 7-13. Evolución del nitrógeno en el reactor

Como puede observarse en la Figura 7-13, el día 1 de operación es donde tiene lugar un descenso brusco en la concentración de nitrógeno orgánico, que desciende en 139 mg/l, de los que sólo 64 mg/l están asociados al proceso de amonificación, estando asociado el resto a procesos de adsorción, retención, flotación y asimilación. Entre el día 1 y el 9 el nitrógeno orgánico disminuye en 26 mg/l, mientras que el incremento de nitrógeno amoniacal en ese



periodo es de 56 mg/l, lo que indica una amonificación de materiales proteicos que se habían adsorbido inicialmente. En todo el periodo de estudio desaparecen 165 mg/l de nitrógeno orgánico, de los que sólo se amonifican 120 mg/l, es decir, el 73% del nitrógeno orgánico que desaparece del medio de reacción. Este porcentaje de eliminación se puede asociar a los procesos de degradación anaerobia de la materia orgánica de naturaleza proteica. El resto del nitrógeno será eliminado del medio fundamentalmente a través de procesos de flotación y adsorción, que además estarán asociados a una fracción orgánica de baja biodegradabilidad. Otra vía de eliminación de nitrógeno en el reactor es la síntesis celular, aunque en los procesos anaerobios su aportación es muy baja, debido al lento crecimiento de la biomasa.

Otra vía de evaluación de la biodegradación anaerobia se basa en la medida de la producción de biogás, que permite cuantificar en términos de DQO la materia orgánica degradada por vía catabólica. El biogás generado en el BAPF se midió diariamente en el gasómetro húmedo descrito en el apartado 5.3.6.4. La composición del biogás se determinó por cromatografía de gases y mediante un analizador de gases Orsat, obteniéndose resultados muy similares por ambos métodos. Dada la mayor facilidad operativa y disponibilidad del analizador Orsat, éste fue el método empleado de forma rutinaria para determinar la composición del biogás.

El biogás generado durante este estudio tenía una concentración promedio de metano ( $\text{CH}_4$ ) del 70%. A partir del metano generado diariamente se puede calcular su equivalencia en DQO eliminada por vía catabólica. La equivalencia en metano a partir de la DQO degradada es de 370 l  $\text{CH}_4$ /kg DQO a la temperatura de medición del biogás (15°C).

En la Tabla 7-11 se muestran las producciones de biogás y metano en este periodo.

Tabla 7-11. Producción de biogás y metano en el estudio cinético

<i>t</i> (d)	<i>Q</i> <sub>biogás</sub> (l/d)	<i>Q</i> <sub>metano</sub> (l/d)	kg DQO/d
1	250	175	0,47
2	360	252	0,68
5	202	141	0,38
6	64	45	0,12
8	63	44	0,12
9	44	31	0,08

A partir de las producciones diarias de metano se puede calcular la velocidad de gasificación de la materia orgánica ( $r_{\text{gas}}$ ), que está asociada a los procesos catabólicos de la digestión



anaerobia. Mediante un balance de materia se puede calcular la velocidad de eliminación de materia orgánica en el reactor ( $r_{elim}$ ), que además de la eliminada en los procesos catabólicos incluye la eliminada por otros mecanismos, como la adsorción, la flotación o la síntesis celular. En la Figura 7-14 se comparan ambas velocidades, que se expresan en  $\text{kg DQO}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ .

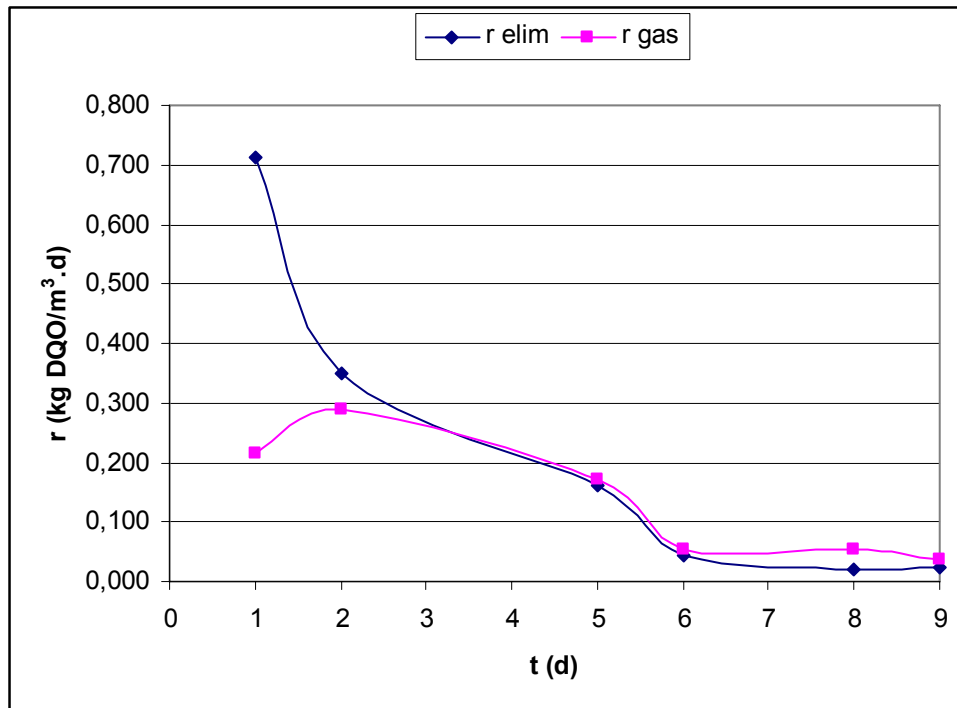


Figura 7-14. Comparación de la velocidad de eliminación y gasificación

El mecanismo principal de eliminación de materia orgánica, en el primer día de operación, fueron los procesos de adsorción / retención de materia orgánica en el seno del reactor, junto con la flotación de materia particulada con el biogás generado. La velocidad de eliminación en el día 1 de operación alcanzó un valor de  $0,71 \text{ kg DQO}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ , lo que se aproxima a la velocidad de eliminación calculada durante las 7 primeras horas de operación ( $0,79 \text{ kg DQO}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ ), y que se calculó por ajuste lineal en la Figura 7-10. La velocidad de gasificación en el primer día de operación fue de tan sólo  $0,21 \text{ kg DQO}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$  (un 30% de la eliminada). El día 2 de operación las velocidades se equilibran, siendo a partir del día 5 ligeramente mayor la velocidad de gasificación que la de eliminación, lo que indica la degradación de sustancias retenidas durante los días anteriores.

En la Figura 7-15 se muestran los valores acumulativos de la materia orgánica eliminada y gasificada a través de los distintos días de operación.

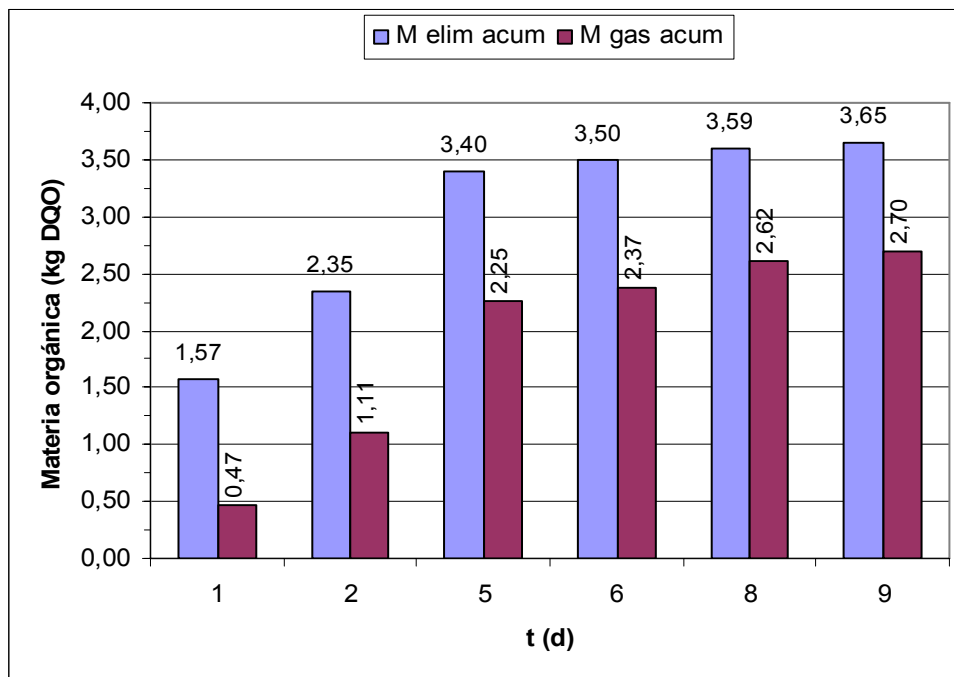


Figura 7-15. Valores acumulativos de la materia orgánica eliminada y gasificada

Como se puede observar en la Figura 7-15, los valores de materia orgánica eliminada y gasificada se aproximan con los días de operación, mostrando un mecanismo de adsorción / biodegradación para la materia orgánica contenida en la sangre. Este mecanismo está ligado a la elevada fracción de materia orgánica particulada presente en la sangre, que en la empleada en este estudio asciende al 40%, y que hace que se requiera de etapas previas de hidrólisis para su posterior asimilación microbiológica. Además, la capacidad de la sangre para coagular y formar sólidos de mayor tamaño, también dificulta la degradación de la fracción particulada y convierte a estos materiales en sustancias lentamente biodegradables. También se debe tener en cuenta que incluso la fracción soluble de la sangre está compuesta por una elevada concentración de proteínas, y que por lo tanto también requerirá de una hidrólisis previa, si bien serán más fácilmente biodegradables que las que se encuentran agregadas formando partículas sólidas.

Al cabo de 9 días de operación se gasifica el 74% de la materia orgánica eliminada, lo que está en consonancia con el nitrógeno orgánico amonificado en ese periodo, que ascendió al 73% del eliminado. De esta forma se obtiene la misma proporción de materia orgánica catabolizada por dos vías distintas, la de producción de metano y la de amonificación.

Estos valores se aproximan a los obtenidos en otro estudio con aguas residuales de matadero con elevado contenido en sangre (Ruiz et al., 1997), donde los test de biodegradabilidad



anaerobia efectuados a escala laboratorio mostraron una biodegradabilidad del 71% en un periodo de 15 días.

### 7.4.3. Estudio cinético e hidrodinámico 2: biomasa aclimatada a la sangre

Este estudio cinético e hidrodinámico se efectuó después de 105 días de operación discontinua del BAPF con sangre de ave. El objetivo de este estudio era comparar la actividad biológica del reactor con la obtenida en el anterior estudio, así como evaluar la eficacia de las medidas hidráulicas adoptadas para mejorar la distribución del flujo de alimentación. El estudio se efectuó en las mismas condiciones de operación que el anterior, en régimen discontinuo con recirculación total y sentido de flujo ascendente.

La sangre se recogió de la sala de sangrado del matadero el mismo día en el que se efectuó el estudio, batiéndose con intensidad hasta obtener un medio homogéneo y libre de coágulos. Las características principales de la sangre empleada se muestran en la Tabla 7-12, donde todos los valores vienen expresados en mg/l.

Tabla 7-12. Características de la sangre empleada en el estudio 2

	<i>DQO<sub>t</sub></i>	<i>DBO<sub>5</sub></i>	<i>DBO<sub>28</sub></i>	<i>NKT</i>	<i>ST</i>	<i>SV</i>
Sangre	204.675	94.000	161.450	21.170	159.140	131.080

La relación  $DBO_5/DQO$  de la sangre se situó en 0,45, ligeramente por encima de la sangre empleada en la cinética 1, donde tenía un valor de 0,41. En este estudio también se efectuó la medida de la  $DBO_{28}$ , que es indicativa de la biodegradabilidad límite de la muestra por vía aerobia. La relación  $DBO_{28}/DQO$  alcanzó un valor de 0,78, asignando como biodegradable por vía aerobia el 78% de la materia orgánica contenida en la sangre. Este valor está de acuerdo con otros resultados obtenidos sobre la biodegradabilidad de la sangre (Del Pozo et al., 2006; Del Pozo et al., 2003 y Ruiz et al., 1997).

Las características principales del agua residual contenida inicialmente en el reactor se muestran en la Tabla 7-13, donde todos los valores se expresan en mg/l.





Tabla 7-13. Características del AR del reactor en estudio 2

	<i>DQO<sub>t</sub></i>	<i>DBO<sub>5</sub></i>	<i>N-NH<sub>x</sub></i>
Agua residual	420	10	970

Puesto que era probable que todavía quedase algo de litio del estudio 1 en el agua del reactor, y con objeto de aproximar las concentraciones de litio al valor de mayor sensibilidad del método de absorción atómica (2 mg/l), se introdujo una cantidad de litio mayor a la del estudio 1. Así, tras secar el LiCl en la estufa durante 1 hora a 105°C, se pesaron 256,5 g (42 g Li<sup>+</sup>), y se disolvieron en 1 litro de agua destilada, mezclándose posteriormente con 24 litros de sangre, para un volumen total de 25 litros de mezcla. El pulso con la mezcla se introdujo en el reactor con un caudal de recirculación un 10% superior al del estudio 1, de 880 l/h. Se introdujeron en forma de pulso 23 litros de la mezcla sangre/litio, lo que supone una inyección de 38,64 g Li<sup>+</sup> y 22,08 litros de sangre. El volumen total de agua en el reactor y en el circuito era de 2.205 litros.

De la misma forma que en el primer estudio cinético e hidrodinámico, la sección del reactor se dividió en tres zonas, denominadas A, B y C (Figura 7-5). Para poder garantizar la detección del pulso, el muestreo temporal necesario para el estudio hidrodinámico se planificó de una forma más intensiva (Tabla 7-14). La recogida de muestras para el estudio cinético se efectuó con un tomamuestras automático ISCO 3700.

Tabla 7-14. Plan de muestreo estudio 2

<i>Tiempo</i>	<i>Acción</i>
t = 0	Introducción pulso
t = 0-1 h	Muestreo cada 5 minutos
t = 1-2 h	Muestreo cada 10 minutos
t = 2-3 h	Muestreo cada 15 minutos
t = 3 h hasta t = 6 d	Muestreo cada hora (estudio cinético)

La materia orgánica introducida en el BAPF fue de 4,52 kg DQO, lo que supuso un incremento del 20% con respecto al estudio 1. En condiciones de mezcla completa, este pulso supone un incremento en la concentración de DQO de 2.050 mg O<sub>2</sub>/l.

La cantidad de Li<sup>+</sup> introducida en el BAPF fue de 38,64 g, lo que en condiciones de mezcla completa se traduce en un incremento de la concentración de Li<sup>+</sup> de 17,5 mg/l.

La relación entre la materia orgánica y el Li<sup>+</sup> introducido fue de 117 mg O<sub>2</sub>/mg Li<sup>+</sup>.

Los parámetros de control seleccionados para el estudio fueron la DQO<sub>t</sub>, la DBO<sub>5</sub>, el N-NH<sub>x</sub>, la r<sub>alc</sub> y la concentración de Li<sup>+</sup>.

#### 7.4.3.1. Estudio hidrodinámico

En la Figura 7-16 y en la Figura 7-17 se muestra la evolución de la materia orgánica y el litio en las diferentes zonas del reactor. La concentración inicial de materia orgánica en el reactor era de 420 mg O<sub>2</sub>/l, mientras que la de litio era de 1,6 mg/l.

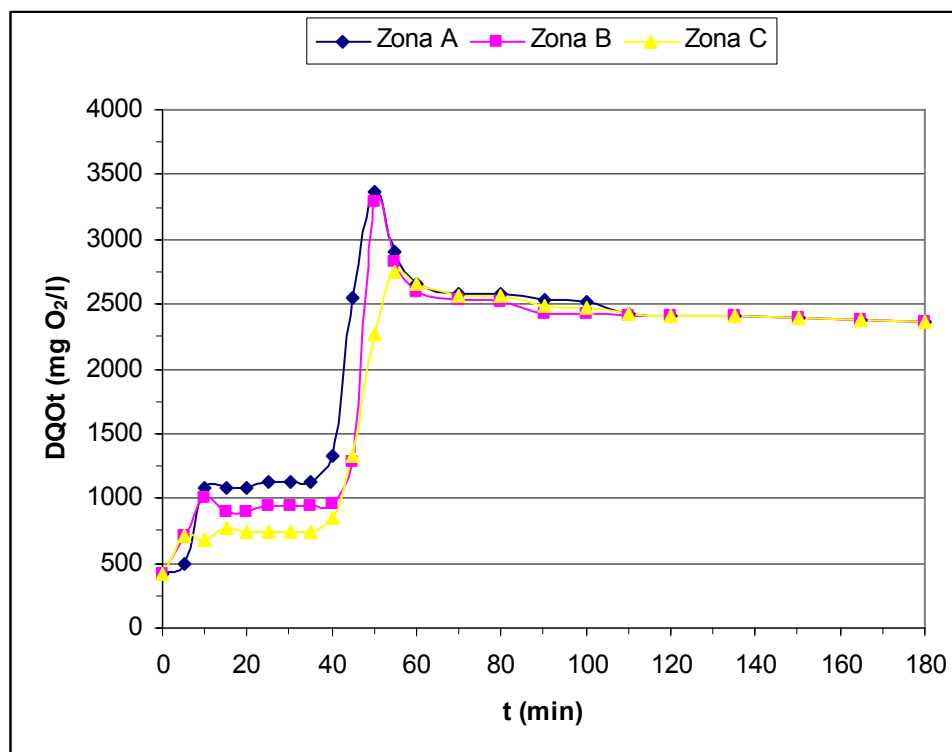


Figura 7-16. Evolución de la materia orgánica en las zonas del reactor

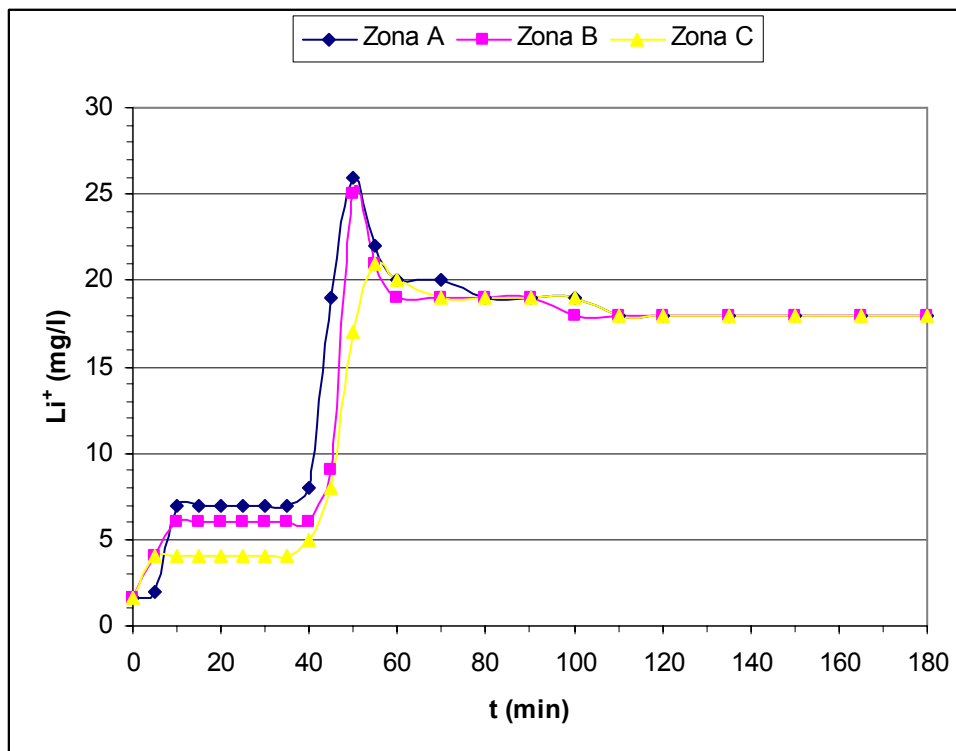


Figura 7-17. Evolución de la concentración de  $\text{Li}^+$  en las zonas del reactor

Como puede observarse en la Figura 7-16 y en la Figura 7-17 el comportamiento de la materia orgánica y el litio con el pulso introducido fue muy similar. En los primeros 10 minutos se observa la llegada de un pequeño pulso de materia orgánica y litio a la parte superior del reactor, que puede estar asociado con la llegada de aquellas sustancias de menor densidad, o al modo de inyección por bombeo. Entre los 10 y 35 minutos las concentraciones de materia orgánica y litio permanecen constantes en la parte superior del reactor, y es entre los 40 y 45 minutos cuando comienza la llegada del pulso, que alcanza los valores máximos de concentración a los 50 minutos en las zonas A y B, y a los 55 minutos en la zona C. Se puede observar que el pulso llega preferentemente por la zona A, por lo que el cierre parcial de las llaves de los distribuidores asociados a esa zona no parece mejorar la heterogeneidad de flujo, siendo necesario cerrarlas aún más.

La llegada del pulso a la parte superior del reactor tiene lugar a los 50 minutos, lo que está de acuerdo con el resultado obtenido en el anterior estudio hidrodinámico, donde el pulso también llegaba en un tiempo inferior a 1 hora. Si se supone una distribución perfectamente homogénea del flujo, el tiempo teórico de recorrido del reactor por el pulso, para el caudal aplicado, es de 2 horas (120 minutos). Esta diferencia en el tiempo de recorrido manifiesta la existencia de caminos preferentes en el interior del reactor, donde el flujo asciende



preferentemente por la zona A, debido a que se aplica un mayor caudal en los distribuidores más próximos al bombeo de recirculación.

Las condiciones de mezcla completa en el reactor se alcanzan al cabo de 110 minutos, obteniéndose un tiempo muy similar al de la anterior cinética (120 minutos), por lo que a efectos prácticos el reactor se comporta como un sistema de mezcla completa.

Si se representan los valores normalizados de la  $DQO_t$  y del  $Li^+$ , calculados conforme a las ecuaciones 7.1 y 7.2, se puede evaluar su dispersión y adsorción en el reactor.

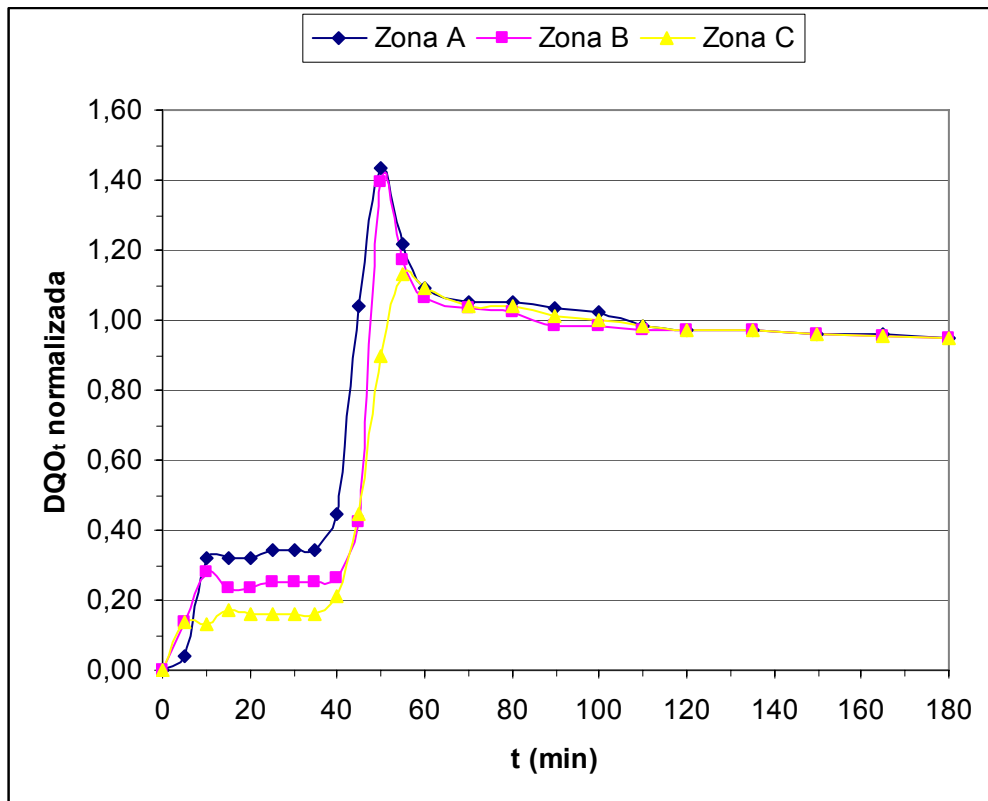


Figura 7-18. Evolución de la concentración de materia orgánica normalizada

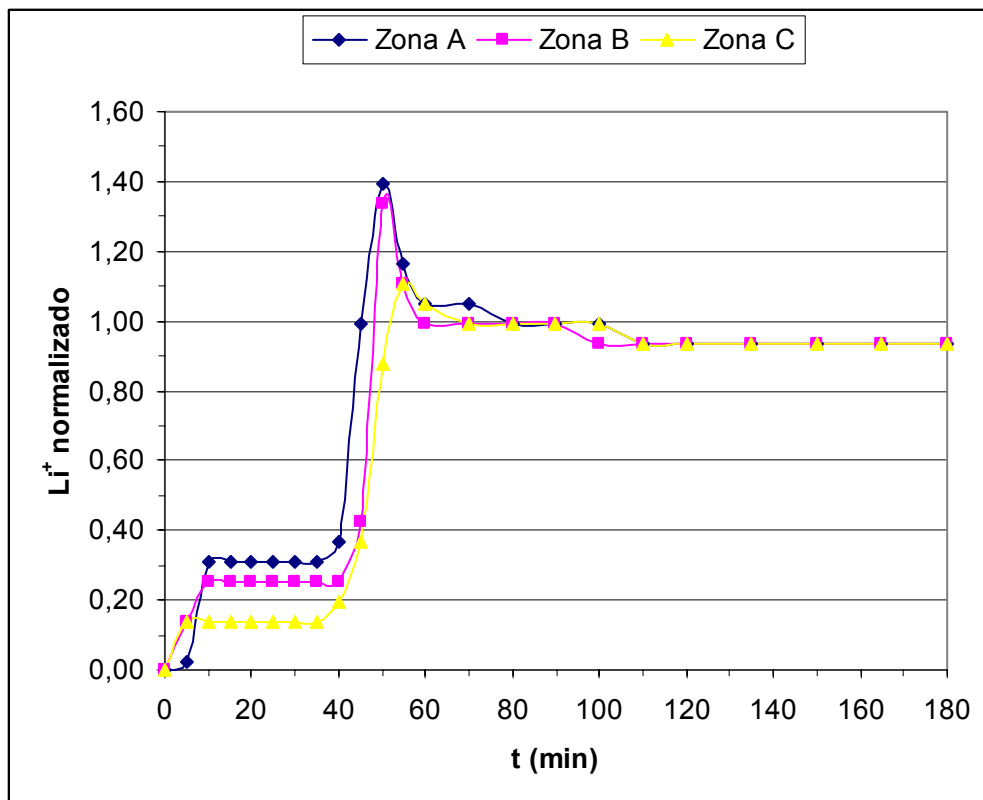


Figura 7-19. Evolución de la concentración de litio normalizada

En este estudio, la concentración de materia orgánica normalizada tras alcanzar condiciones de mezcla completa, se sitúa próxima a 1 (0,95), indicando una baja adsorción de materia orgánica, frente al valor obtenido en el estudio 1, donde en condiciones de mezcla completa ya se alcanzaba un valor de 0,80. La menor capacidad de retención inicial de materia orgánica puede estar asociada al desarrollo y maduración de la biopelícula anaerobia sobre el material de relleno, durante el tiempo que separa ambos estudios, ocasionando una disminución de la superficie disponible para su retención.

La concentración normalizada de litio alcanzada en condiciones de mezcla completa (0,94), alcanza un valor muy similar al del estudio 1 (0,96). El valor del  $\text{Li}^+$  normalizado en este estudio se aproxima mucho al de la materia orgánica (0,95), evidenciando un proceso común de eliminación. Sin embargo, en el estudio 1, la materia orgánica era retenida de forma preferente al litio, pudiendo estar este fenómeno también asociado a la formación de coágulos en el seno del reactor.

#### 7.4.3.2. Cinética de la biodegradación anaerobia

En este estudio se evaluó la concentración de materia orgánica en el reactor medida en forma de  $DQO_t$  a cada hora, durante un periodo de 6 días. También se evaluaron cada 24 horas, la  $DBO_5$ , la relación de alcalinidad, el  $N-NH_4^+$  y la producción de biogás.

En la Figura 7-20 se muestra la evolución de la materia orgánica en el periodo de estudio

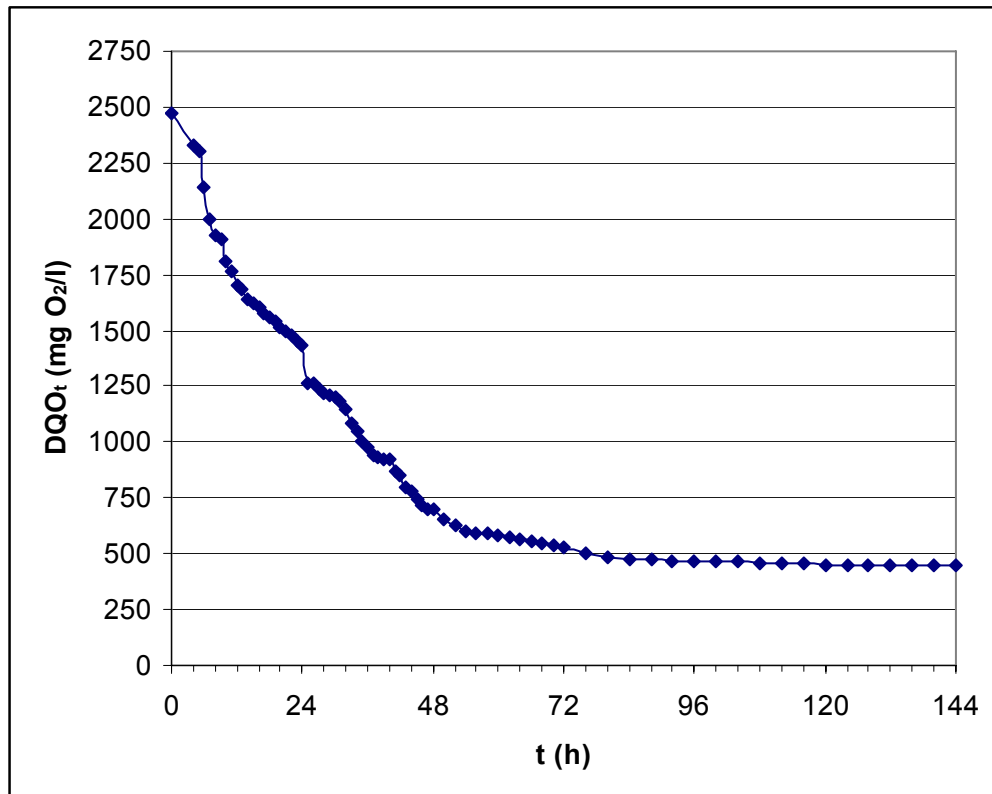


Figura 7-20. Evolución de la materia orgánica en el BAPF

Como se puede observar en la Figura 7-20, la materia orgánica disminuye de un modo casi lineal durante las primeras 48 horas de estudio, disminuyendo la  $DQO_t$  desde 2.470 hasta 700 mg  $O_2/l$ . Entre las 48 y las 72 horas la  $DQO_t$  disminuye desde 700 hasta 520 mg  $O_2/l$ , evidenciando ya síntomas de limitación por sustrato. Entre las 72 y las 144 horas la  $DQO_t$  apenas disminuye, quedando ya una fracción poco o nada biodegradable en el reactor próxima a los 450 mg  $O_2/l$ .

En la Figura 7-21 se muestra un ajuste lineal de los datos obtenidos entre las 8 y las 48 horas.

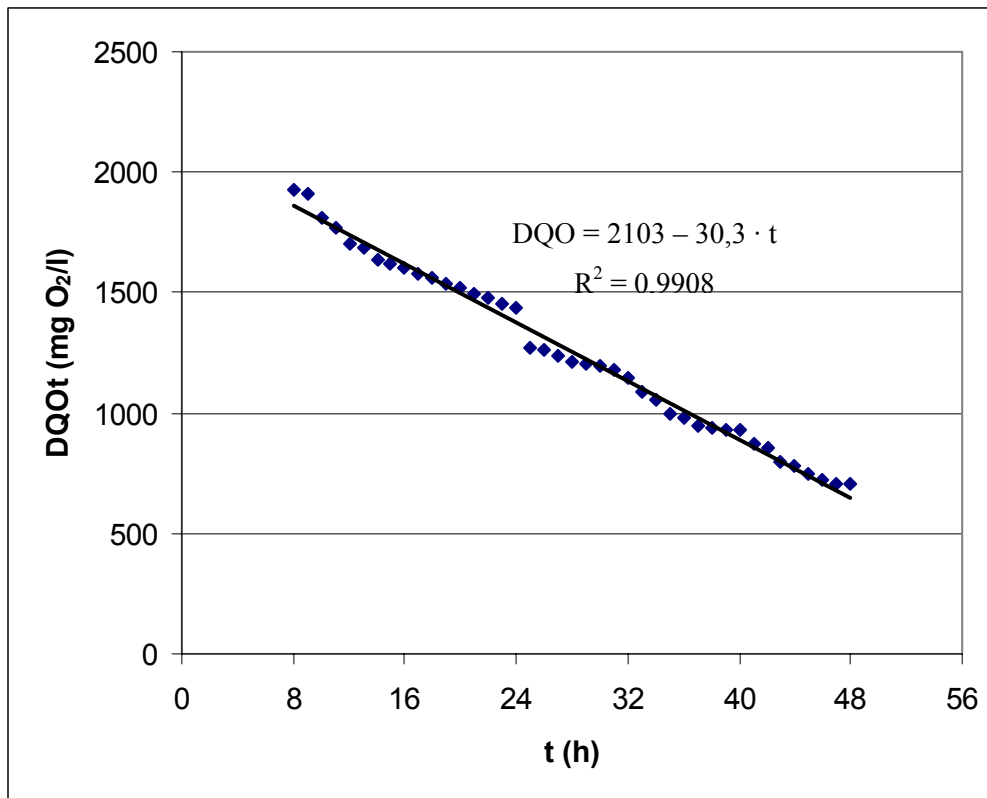


Figura 7-21. Ajuste lineal de la eliminación de materia orgánica en el BAPF

Conforme a la ecuación de ajuste lineal por mínimos cuadrados de la Figura 7-21, el reactor exhibe una velocidad de eliminación de materia orgánica constante entre las 8 y las 48 horas, de 30 mg O<sub>2</sub>/l.h, o 0,72 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, siendo éste valor similar al encontrado durante las siete primeras horas de operación del estudio 1 (33 mg O<sub>2</sub>/l.h), pero que sin embargo estaba vinculado fundamentalmente a procesos de adsorción y retención (sin producción de biogás). En el estudio cinético 1, entre las 8 y las 48 horas, la velocidad de eliminación de DQO con una concentración de sustrato similar se situó en unos 15 mg O<sub>2</sub>/l.h, siendo un 50% inferior al obtenido con la biomasa aclimatada desarrollada a lo largo de 105 días de operación.

La concentración de sólidos adheridos totales (SAT) en el material de relleno del reactor sólo se incrementó en un 18% entre los dos estudios cinéticos realizados, pasando de 3,43 g/m<sup>2</sup> determinados al inicio de la cinética 1, a 4,05 g/m<sup>2</sup> al inicio de la cinética 2. Los sólidos adheridos volátiles (SAV), asociados a la concentración de biomasa adherida, tan sólo se incrementaron en un 7% entre la realización de ambos estudios cinéticos, desde 3,03 g/m<sup>2</sup> al inicio de la cinética 1, hasta 3,26 g/m<sup>2</sup> al inicio de la cinética 2. La mineralización de los sólidos adheridos al material de relleno se incrementó desde el 12% al inicio de la cinética 1, al 20% al inicio de la cinética 2.



Si se tiene en cuenta la superficie disponible en el material de relleno del BAPF ( $346 \text{ m}^2$ ), la biomasa anaerobia adherida acumulada hasta este estudio asciende a  $1,13 \text{ kg SAV}$ , lo que la otorga una capacidad máxima de eliminación para la sangre de  $1,40 \text{ kg DQO/kg SAV.d}$ , frente a los  $0,76 \text{ kg DQO/kg SAV.d}$  que presentaba en el estudio 1. Los resultados obtenidos en la cinética 2 ponen de manifiesto que la mayor velocidad de eliminación del proceso está asociada fundamentalmente al mayor grado de especialización de la biomasa anaerobia en la degradación de los sustratos proteicos.

En la Figura 7-22 se muestra la evolución de la materia orgánica en el reactor en términos de  $\text{DQO}_t$ ,  $\text{DBO}_5$  y relación  $\text{DBO}_5/\text{DQO}_t$  durante los 6 días de estudio cinético.

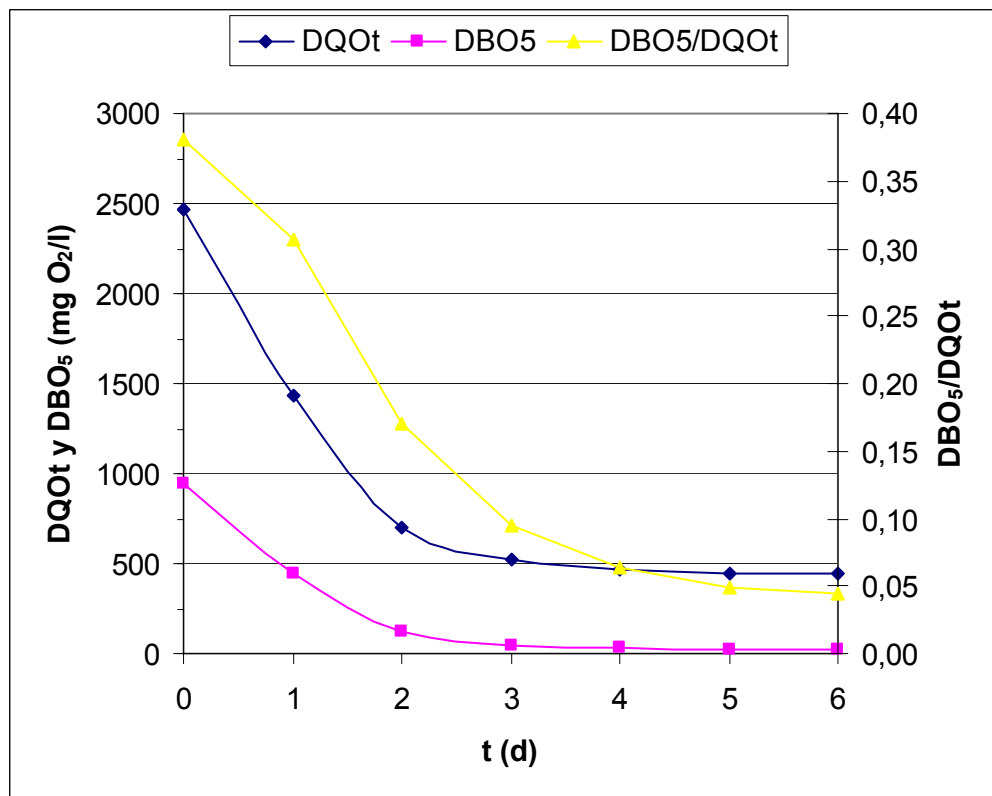


Figura 7-22. Evolución de la materia orgánica en los 6 días de estudio cinético

La materia orgánica disminuye fundamentalmente durante los dos primeros días de estudio, reduciéndose la  $\text{DBO}_5$  desde  $940$  hasta  $120 \text{ mg O}_2/\text{l}$ . A los 3 días de operación la  $\text{DBO}_5$  es de tan sólo  $50 \text{ mg O}_2/\text{l}$ , con una relación  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  de  $0,09$ , por lo que en ese momento apenas ya queda materia orgánica biodegradable en el reactor.

En la Figura 7-23 se muestra la evolución de la relación de alcalinidad y del pH durante este estudio cinético.



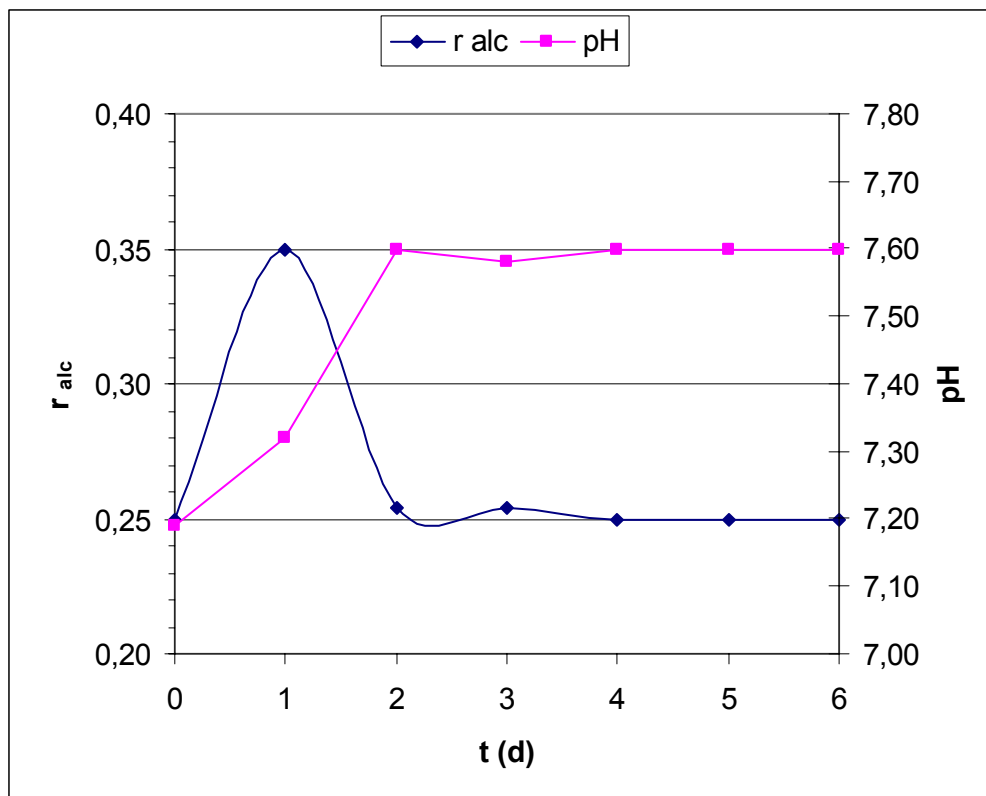


Figura 7-23. Evolución de la relación de alcalinidad y del pH

En este estudio cinético, a pesar de aplicarse una carga orgánica mayor que en el estudio 1, la relación de alcalinidad alcanza un valor máximo de 0,35, frente a los 0,55 del estudio 1. Además, la relación de alcalinidad disminuye desde el valor máximo hasta su valor mínimo (0,25) en tan sólo 1 día, frente a los 5 que requirió en el estudio 1. Este hecho pone de manifiesto la generación de un mayor equilibrio entre las distintas poblaciones anaerobias durante el periodo de alimentación discontinua de sangre concentrada al reactor de 105 días, previo a la realización de este estudio cinético.

El valor del pH aumenta en este estudio desde 7,20 hasta 7,60, como consecuencia de la hidrólisis proteica y la consiguiente liberación al medio de nitrógeno amoniacal.

En la Figura 7-24 se muestra la evolución del nitrógeno amoniacal durante este estudio cinético.

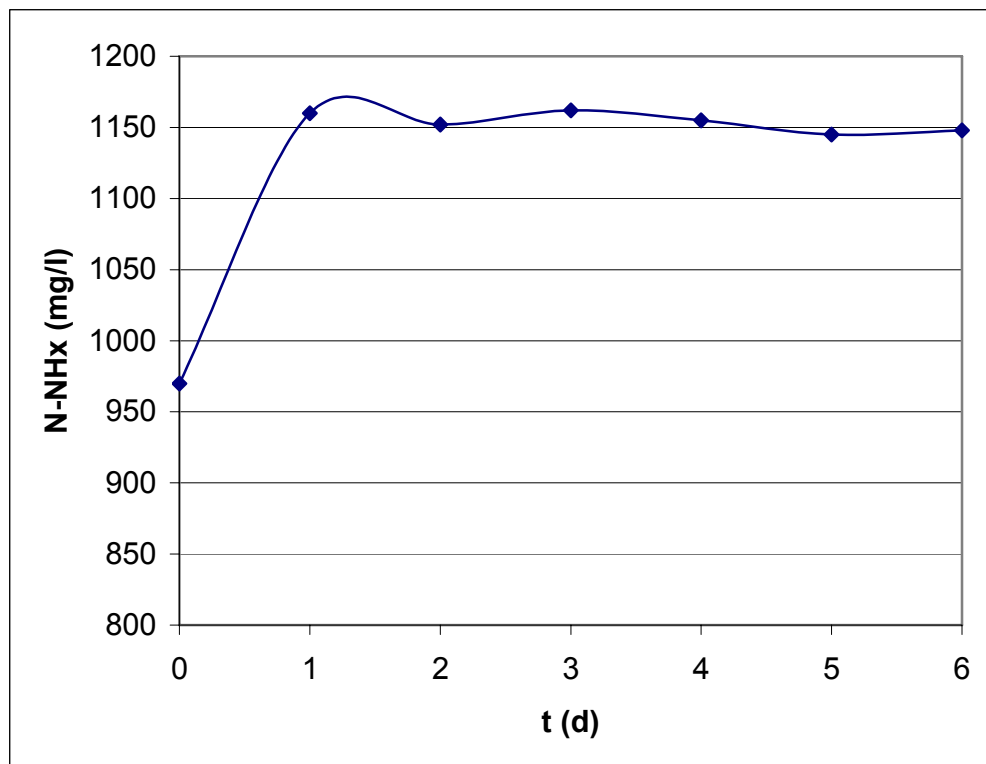


Figura 7-24. Evolución del nitrógeno amoniacal

El nitrógeno amoniacal aumenta desde 970 mg/l hasta 1.160 mg/l durante el primer día de operación, manteniéndose próximo a este valor hasta el final del estudio. Este hecho pone de manifiesto que la hidrólisis proteica en el reactor también es más rápida que en la cinética 1, donde el grado máximo de hidrólisis se alcanzaba al cabo de 5 días de operación, lo que da cuenta de la especialización de la biomasa anaerobia al sustrato proteico a degradar, desarrollada durante los 105 días que separan ambos estudios cinéticos. Si se efectúa un balance al nitrógeno orgánico aportado con la sangre y el incremento de nitrógeno amoniacal en el medio, se puede concluir que se hidroliza el 90% del nitrógeno orgánico introducido. Esta cifra es mayor que la obtenida en el estudio 1, donde sólo se hidrolizaba el 73%, lo que pone de manifiesto la mayor capacidad de hidrólisis proteica en el reactor.

El biogás generado durante este periodo también se analizó por cromatografía de gases, obteniéndose una concentración de metano del 71%. A partir del caudal de metano generado diariamente se puede calcular su equivalencia en DQO eliminada por vía catabólica. El biogás se midió a una temperatura promedio de 20°C, por lo que la equivalencia es de 375 l CH<sub>4</sub>/kg DQO.

En la Tabla 7-15 se muestran las producciones de biogás y metano en este estudio cinético.



Tabla 7-15. Producción de biogás y metano en este estudio

$t$ (d)	$Q_{\text{biogás}}$ (l/d)	$Q_{\text{metano}}$ (l/d)
1	1.113	790
2	953	677
3	240	170
4	50	36
5	40	28
6	40	28

La producción de biogás durante el primer día de estudio cinético es 4,5 veces superior a la obtenida en el estudio 1, y si se compara la obtenida en los dos primeros días de ambos estudios, esta última es 3,4 veces superior. Este hecho pone de manifiesto el aumento de la capacidad metanogénica del reactor, así como la aclimatación de la biomasa a los sustratos proteicos a degradar.

A partir de las producciones diarias de metano se puede calcular la velocidad de gasificación de la materia orgánica ( $r_{\text{gas}}$ ), y mediante un balance de materia se puede calcular la velocidad de eliminación de materia orgánica ( $r_{\text{elim}}$ ), lo que permite distinguir entre la materia eliminada del medio por degradación anaerobia, y la eliminada por otros procesos, como la adsorción o flotación.

En la Figura 7-25 se muestran las velocidades de eliminación y gasificación de materia orgánica, expresadas en kg DQO/m<sup>3</sup>.d.

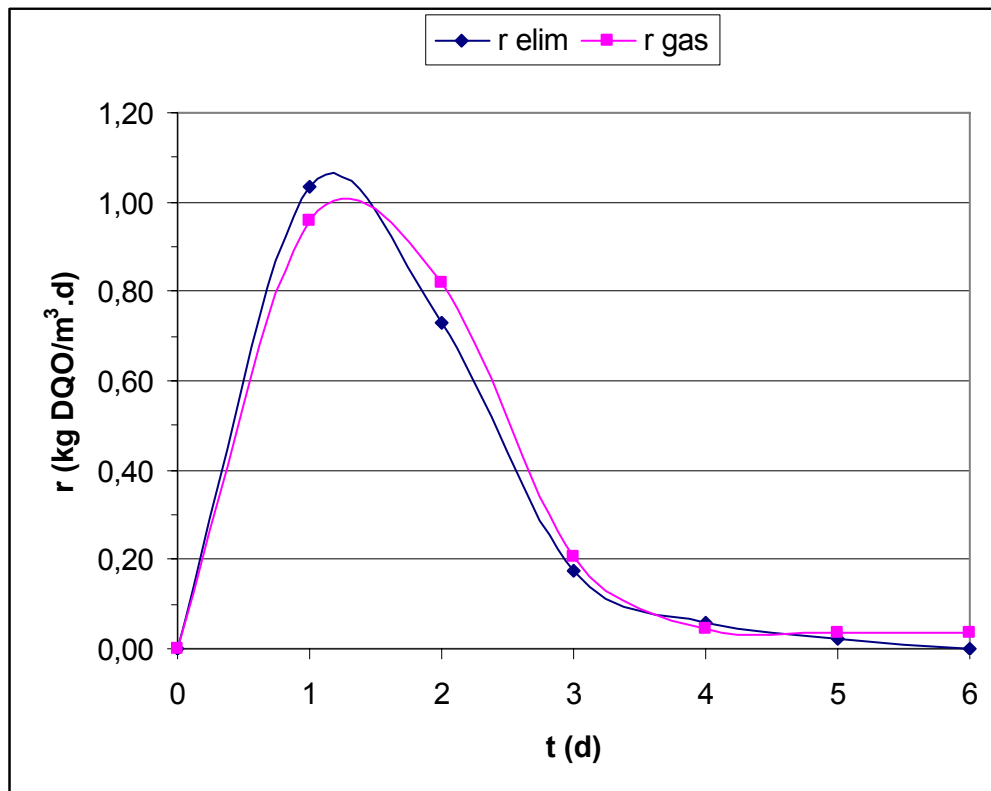


Figura 7-25. Evolución de la velocidad de eliminación y de gasificación

Las velocidades de eliminación y de gasificación alcanzan valores muy próximos a lo largo del periodo de estudio. El día 1 la velocidad de eliminación (1,04 kg DQO/m<sup>3</sup>.d), es ligeramente superior a la de gasificación (0,96 kg DQO/m<sup>3</sup>.d), teniendo el reactor un comportamiento muy diferente al de la cinética 1, donde la diferencia entre ambas velocidades el día 1 era de unos 0,5 kg DQO/m<sup>3</sup>.d. El día 1 se gasifica el 92% de la materia orgánica eliminada del medio. El día 2 se invierten las velocidades, siendo mayor la de gasificación (0,82 kg DQO/m<sup>3</sup>.d) que la de eliminación (0,73 kg DQO/m<sup>3</sup>.d). Los días 3 al 6 ambas velocidades son prácticamente iguales. Tal y como ya se ha indicado, los procesos de adsorción y flotación de materia orgánica fueron menores a los del estudio 1.

En la Figura 7-26 se muestran los valores acumulativos de la materia orgánica eliminada y gasificada en los diferentes días del estudio cinético.

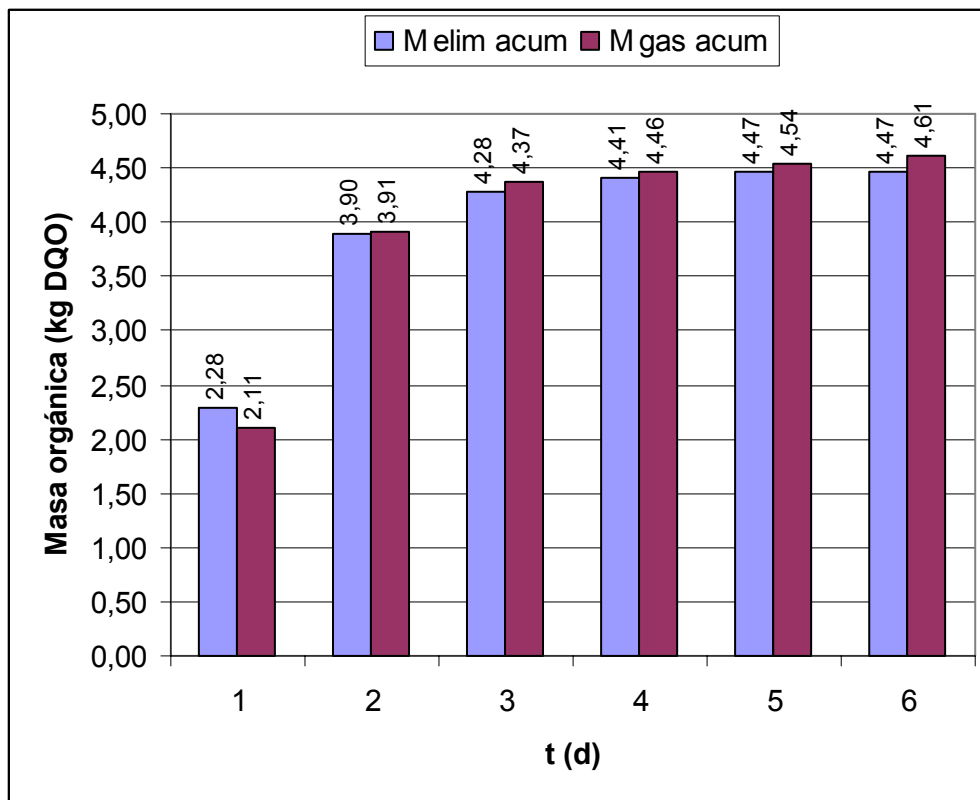


Figura 7-26. Valores acumulativos de la masa orgánica eliminada y gasificada

Como se puede observar en la Figura 7-26, la materia orgánica eliminada y gasificada es muy similar en todo el periodo de estudio. La materia orgánica eliminada y gasificada a lo largo de todo el estudio cinético es de unos 4,5 kg DQO, lo que prácticamente llega a representar a la totalidad de la introducida con el pulso de sangre.

#### 7.4.4. Conclusiones

1. La sangre de ave generada en las instalaciones de la CAGB Abadesa presentaba una composición similar a la corriente generada en el antiguo matadero, si bien algunas de las muestras de sangre recogidas presentaban un mayor grado de dilución, asociado al empleo de una mayor cantidad de agua en la limpieza de la sala de sangrado.
2. La DQO de la sangre se situó en un intervalo comprendido entre 74.700 y 234.600 mg O<sub>2</sub>/l, mientras que el NKT se situó en valores comprendidos entre 7.615 y 23.750 mg/l. La concentración de materia orgánica, medida en forma de sólidos volátiles, se situó entre 54.696 y 153.960 mg/l, con una concentración de aceites y grasas comprendida entre 1.100 y 2.850 mg/l.



3. La materia orgánica contenida en la sangre de ave está compuesta fundamentalmente por proteínas, que representan entre el 96 y el 98% en peso.
4. La sangre de ave presenta una biodegradabilidad moderada, con una relación  $DBO_5/DQO$  comprendida entre 0,37 y 0,41.
5. Del estudio cinético e hidrodinámico 1, efectuado con biomasa no aclimatada a la sangre, se desprenden las siguientes conclusiones:
  - El pulso de sangre y litio recorre el material de relleno del BAPF en un tiempo inferior al teórico, poniendo de manifiesto una distribución heterogénea del caudal en la sección del reactor, siendo los distribuidores más próximos a la impulsión de la bomba de recirculación los que introducen un caudal mayor.
  - El litio no presenta ninguna adsorción acumulativa en el reactor, presentando una concentración normalizada constante con el tiempo.
  - La DQO normalizada experimenta una importante reducción tras la introducción del pulso, sin que tenga lugar una producción de biogás, poniendo de manifiesto una prevalencia inicial de los procesos de retención sobre los de biodegradación.
  - La capacidad de eliminación de sangre de la biomasa adherida durante este estudio se estimó en 0,76 kg DQO/kg SAV.d.
  - Los procesos de hidrólisis se activan entre las 24 y las 48 horas de introducirse el pulso de sangre, manifestándose en un incremento tanto en el valor de la  $DQO_s$ , como en la relación  $DBO_5/DQO$ .
  - La introducción del pulso de sangre en el BAPF ocasionó el incremento de la  $r_{alc}$  desde un valor de 0,25 hasta 0,54.
  - El análisis de las diferentes formas químicas del nitrógeno, pone de manifiesto una etapa preferente de retención de materia orgánica en las primeras 24 horas del estudio, observándose la amonificación de los materiales retenidos inicialmente en los días posteriores. A la finalización del estudio se alcanza una amonificación del 73% del nitrógeno orgánico introducido.
  - El biogás generado durante la digestión anaerobia de sangre de ave en este estudio contiene un 70% de  $CH_4$ .



- La sangre de ave, en presencia de biomasa no aclimatada, alcanza una biodegradabilidad anaerobia del 74% en un periodo de ensayo de 9 días.
6. Del estudio cinético e hidrodinámico 2, efectuado con biomasa aclimatada a la digestión de sangre, se desprenden las siguientes conclusiones:
- El pulso de sangre y litio introducido recorre el material de relleno del BAPF en un tiempo de 55 minutos, frente al tiempo teórico de 120 minutos, poniendo de manifiesto una distribución heterogénea del caudal en la sección del reactor.
  - El cierre parcial de las llaves de los distribuidores, adoptado tras los resultados obtenidos en el estudio cinético e hidrodinámico 1, no consigue mejorar la distribución del caudal, siendo preciso cerrarlas aún más.
  - El BAPF alcanza condiciones de mezcla completa en 110 minutos, por lo que a efectos prácticos, teniendo en cuenta los HRT de varios días con los que opera habitualmente, se puede considerar que tiene un régimen de flujo de mezcla completa, por lo que de esta forma ve amortiguada, en parte, la deficiencia que presenta en lo que respecta a la heterogeneidad en la distribución del caudal.
  - En este estudio no se observa una retención preferente de la materia orgánica como la que tenía lugar en el estudio cinético e hidrodinámico 1 tras la introducción del pulso. El desarrollo y maduración de la biopelícula anaerobia durante el tiempo transcurrido entre ambos estudios, así como un incremento en su capacidad hidrolítica, pueden ser los responsables de la menor capacidad de retención inicial de materia orgánica exhibida en este estudio.
  - La velocidad de eliminación de materia orgánica en el BAPF durante las primeras 48 horas del estudio, alcanzó un valor constante de 30 mg O<sub>2</sub>/l.h (0,72 kg DQO/m<sup>3</sup>.d), poniendo de manifiesto una cinética de orden cero con concentraciones de materia orgánica comprendidas entre 700 y 2.000 mg O<sub>2</sub>/l. Esta velocidad es el doble de la que se obtuvo en el estudio cinético e hidrodinámico 1, mientras que el incremento en la biomasa adherida durante el periodo de tiempo que separa ambos estudios, es de tan sólo el 7%. Este hecho pone de manifiesto, que la mayor velocidad de eliminación alcanzada en este estudio, se encuentra asociada fundamentalmente a una mayor especialización de la biomasa a los sustratos proteicos a degradar.



- La biomasa adherida alcanza una capacidad máxima de eliminación de sangre durante este estudio de 1,40 kg DQO/kg SAV.d, siendo aproximadamente el doble de la obtenida en el estudio 1 con biomasa no aclimatada.
- La introducción del pulso de sangre en el BAPF ocasionó un incremento de la  $r_{alc}$  desde un valor de 0,25 hasta 0,35, frente al valor de 0,55 que se alcanzó en el estudio cinético e hidrodinámico 1, siendo capaz de recuperar en tan sólo 1 día, el valor mínimo de 0,25, frente a los 5 días requeridos en el estudio 1.
- El proceso de hidrólisis y la posterior amonificación es más rápido que en el estudio 1. En este estudio la amonificación se extiende al 90% del nitrógeno orgánico introducido, frente al 73% obtenido en el estudio 1, lo que indica que la especialización de la biomasa a los sustratos proteicos a degradar permite incrementar su biodegradabilidad anaerobia en el BAPF.
- El biogás generado en este estudio contiene un 71% de  $CH_4$ . El caudal de biogás obtenido durante las 24 horas posteriores a la introducción del pulso, fue más de 4 veces superior a la del estudio 1, poniendo de manifiesto una rápida transformación de los sustratos proteicos de la sangre en los sustratos precursores del  $CH_4$  (acetato,  $CO_2$  e  $H_2$ ).





### 7.5. Fase 3. Estudio de la influencia de la concentración de nitrógeno amoniacal sobre la digestión anaerobia de sangre de ave en régimen discontinuo

En este periodo de estudio el reactor se alimentó de forma discontinua durante unos tres meses, con diferentes cantidades de sangre, con el objetivo de evaluar la influencia de la concentración del nitrógeno amoniacal sobre el proceso de digestión anaerobia, así como la evolución del sistema en términos de capacidad de depuración.

El reactor operó en el rango mesófilo, con una temperatura de 35°C y un caudal de recirculación de 800 l/h. La sangre se introducía en el reactor en forma de pulso, de forma análoga a los estudios cinéticos e hidrodinámicos, evaluándose las características del agua contenida en el reactor durante los días posteriores a su alimentación.

Los parámetros evaluados en el agua residual fueron: pH,  $r_{alc}$ , DQO<sub>t</sub>, DQO<sub>s</sub>, DBO<sub>5</sub>, SST, SSV, NKT y N-NH<sub>x</sub>. También se midió y analizó la producción diaria de biogás.

Los diferentes parámetros de operación del reactor (OLR, HRT, etc) se calcularon de forma análoga a las expresiones recogidas en el apartado 5.3.8.

La fase de estudio de la influencia de la concentración de nitrógeno amoniacal en régimen discontinuo se divide en tres etapas diferenciadas:

Etapa	Operación	Días
1	Evolución del proceso con N-NH <sub>x</sub> creciente	0-46
2	Recuperación del proceso tras inhibición	47-66
3	Operación a N-NH <sub>x</sub> constante	67-96

#### 7.5.1. Etapa 1: Evolución del proceso con N-NH<sub>x</sub> creciente

En un periodo de 46 días se efectuaron 5 alimentaciones de sangre concentrada (Tabla 7-16), siguiéndose la evolución del proceso de digestión anaerobia mediante los parámetros de control indicados previamente. La operación discontinua con sangre concentrada supone aumentar de forma progresiva el contenido de N-NH<sub>x</sub> en el medio, pudiéndose evaluar su impacto sobre el proceso.



Tras efectuarse una alimentación de sangre en el reactor, se esperaba el tiempo suficiente para que el proceso se estabilizase en términos de alcalinidad y materia orgánica, antes de introducirse un nuevo pulso de sangre.

El procedimiento de muestreo consistía en recoger muestras del agua contenida en el reactor, tanto antes de introducirse la alimentación, como tres horas después de haberse introducido, con objeto de garantizar condiciones de mezcla completa en el reactor.

Tabla 7-16. Alimentaciones discontinuas de sangre en este periodo

<i>Alimentación</i>	<i>Día</i>	<i>V sangre (l)</i>	<i>DQO sangre (mgO<sub>2</sub>/l)</i>	<i>Materia orgánica (kg DQO)</i>	<i>NKT sangre (mg/l)</i>	<i>Materia Nitrogenada (kg N)</i>
A1	0	23	189.000	4,35	15.000	0,34
A2	7	35	160.000	5,60	20.800	0,72
A3	13	50	150.000	7,50	16.800	0,84
A4	20	60	140.000	8,40	15.000	0,90
A5	31	70	163.500	11,44	18.760	1,31

En la Figura 7-27 se muestra la evolución del nitrógeno amoniacal con las alimentaciones de sangre aplicadas y su influencia sobre la relación de alcalinidad, que se utiliza como un indicador de la actividad metanogénica y del equilibrio metabólico entre poblaciones:

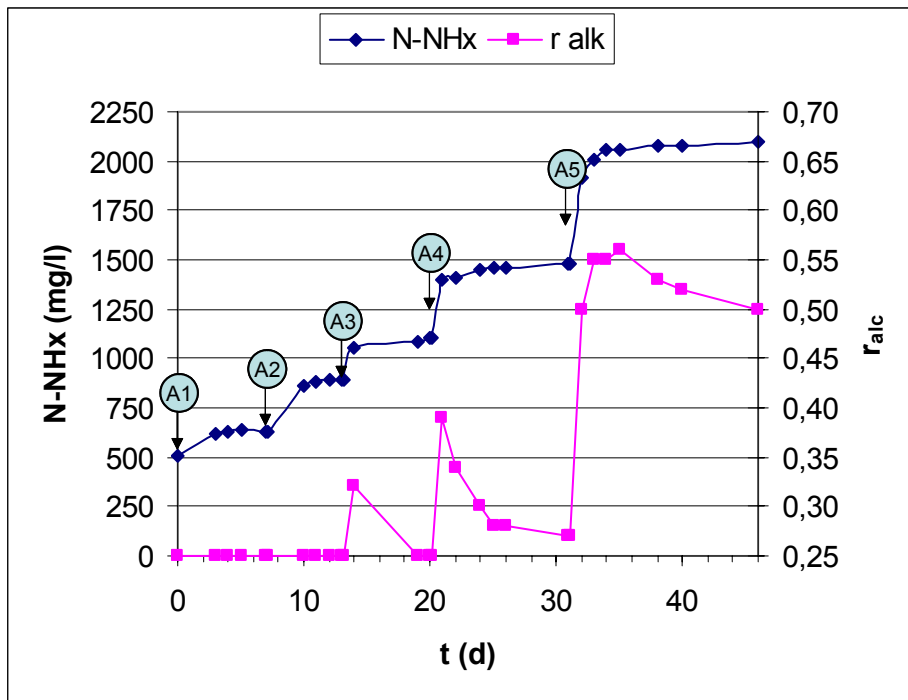


Figura 7-27. Evolución del N-NH<sub>x</sub> y de la r<sub>alc</sub> con las alimentaciones

En la Figura 7-27 se puede observar como la introducción de las alimentaciones A1 y A2 no provocan una acumulación de ácidos grasos volátiles (AGV) en el sistema, manteniéndose la relación de alcalinidad estable en su valor mínimo de 0,25.

El nitrógeno amoniacal tras la alimentación A1 se situó en 630 mg/l, y tras la introducción de A2 en 880 mg/l. En esas concentraciones la actividad metanogénica del reactor no se ve afectada, no teniendo lugar ninguna acumulación de AGV.

Con la introducción de la alimentación A3, el N-NH<sub>x</sub> aumenta por encima de los 1.000 mg/l, y la r<sub>alc</sub> aumenta de 0,25 a 0,32, para disminuir rápidamente en los días posteriores.

La introducción de la alimentación A4 eleva el N-NH<sub>x</sub> hasta un valor próxima a 1.500 mg/l, que ya es considerado inhibitorio por algunos autores (McCarty, 1964 y Gerardi, 2003). La alimentación A4 da lugar a un incremento importante en la r<sub>alc</sub>, que asciende desde 0,25 hasta 0,39, si bien disminuye en los días posteriores. En esta ocasión, fueron necesarios 11 días de operación para eliminar por completo la materia orgánica aportada, dando síntomas de ralentización en el proceso, puesto que para la alimentación A3 fueron suficientes 7 días de operación para eliminar una cantidad similar de materia orgánica. Los niveles de N-NH<sub>x</sub> próximos a 1.500 mg/l, aunque en principio no provocan una inhibición severa en el proceso,



sí parecen afectar a la actividad metanogénica del reactor, y con ello a la velocidad de eliminación de materia orgánica.

La alimentación A5 aumentó la concentración de N-NH<sub>x</sub> hasta un valor ligeramente superior a los 2.000 mg/l, con una concentración de amoníaco (NH<sub>3</sub>) de unos 70 mg/l. El valor de la  $r_{alc}$  aumentó hasta un valor próximo a 0,55, poniendo de manifiesto una mayor acidificación del reactor respecto a las alimentaciones anteriores, manifestando un bloqueo en la etapa metanogénica. Puesto que el valor de la  $r_{alc}$  no se sitúa por encima del considerado como inhibitorio (0,80) por la acción de los AGV, (Ripley et al., 1986), se puede descartar este mecanismo de inhibición. Tras efectuarse la alimentación A5, la  $r_{alc}$  disminuye muy lentamente durante los días de operación posteriores, poniendo de manifiesto el bloqueo en el consumo de los AGV. Transcurridos 15 días desde la alimentación A5, la  $r_{alc}$  todavía se mantiene en valores próximos a 0,50, manifestando una inhibición severa de la etapa de metanogénesis. Una concentración de N-NH<sub>x</sub> próxima a 2.000 mg/l resulta inhibitoria para las poblaciones metanogénicas, pero no así para las poblaciones acidogénicas, tal y como demuestra el repentino aumento experimentado por la  $r_{alc}$  tras la introducción de la alimentación, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en otros estudios (Koster y Lettinga, 1988; Robbins et al., 1989).

La inhibición de la metanogénesis con una concentración de N-NH<sub>x</sub> de 2.000 mg/l encontrada en este estudio, se encuentra próxima a los valores propuestos por diversos autores para poblaciones no aclimatadas (McCarty, 1964; Van Velsen, 1979; Koster y Lettinga, 1984; Koster, 1986). En lo que respecta a la concentración de inhibición por amoníaco (NH<sub>3</sub>), en este estudio, se situó en unos 70 mg/l, situándose muy próximo a los valores encontrados por otros autores, o dentro del intervalo propuesto, para poblaciones no aclimatadas (Koster y Lettinga, 1984; De Baere et al., 1984; Kayhanian, 1999; Eldem et al., 2004).

La operación del BAPF en la anterior planta piloto de la Milanera, tratando una mezcla de sangre concentrada y agua residual de matadero, se situó siempre en niveles de N-NH<sub>x</sub> próximos a 1.500 mg/l, no mostrando signos de inhibición en la metanogénesis, aunque el sistema sí operaba de forma continua con  $r_{alc}$  elevadas (próximas a 0,50).

En la Figura 7-28 se muestra la influencia de la concentración de nitrógeno amoniacal y de la materia orgánica del medio sobre la producción de biogás.

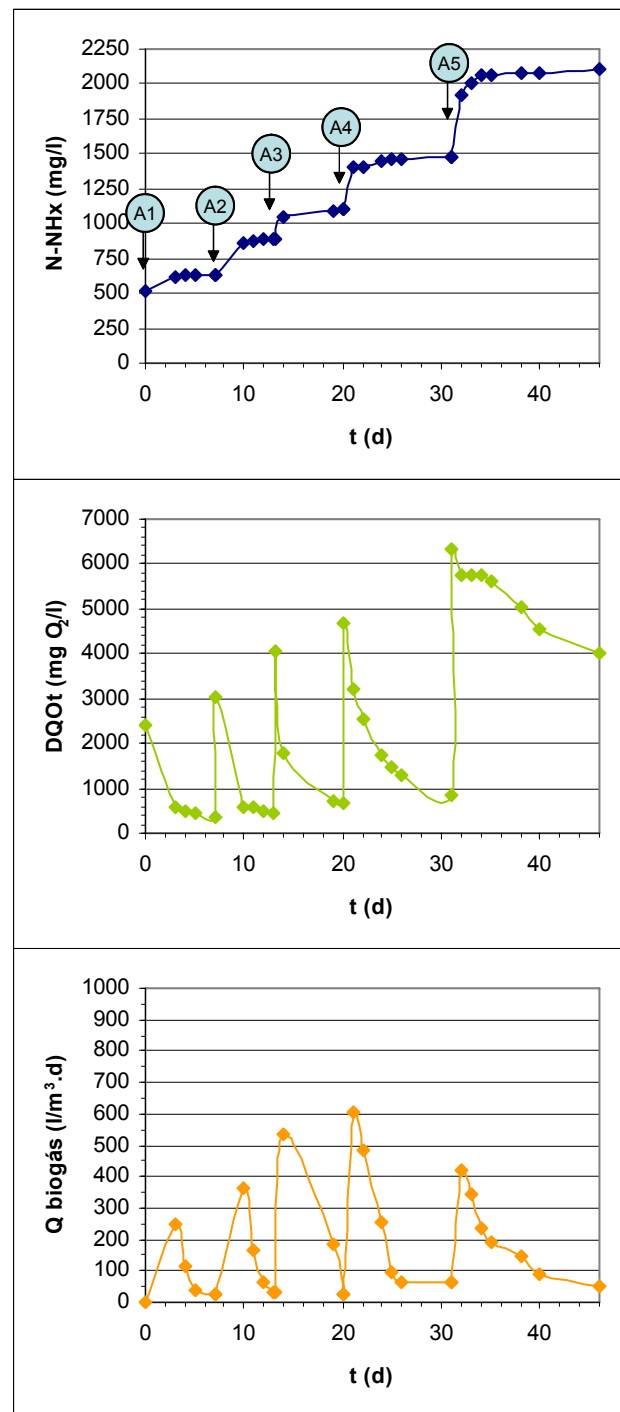


Figura 7-28. Influencia del N-NH<sub>x</sub> y la DQO<sub>t</sub> sobre la producción de biogás

Como puede observarse en la Figura 7-28, para las alimentaciones de sangre A1, A2, A3 y A4, el aumento de la concentración de materia orgánica en el reactor se traduce en una mayor producción de biogás, que alcanza un valor máximo en este periodo de 600 l/m<sup>3</sup>.d. Esta tendencia mostrada en el proceso se rompe con la alimentación A5, donde a pesar de tener DQO próximas a 6.000 mgO<sub>2</sub>/l, la producción de biogás disminuye, poniendo de manifiesto



problemas de inhibición sobre las poblaciones metanogénicas. Puesto que la naturaleza del sustrato es idéntica a la de las anteriores alimentaciones, y la  $r_{alc}$  no alcanza valores lo suficientemente altos como para que tenga lugar una inhibición por acumulación de AGV, la variable responsable de la menor producción de biogás es el contenido de N-NH<sub>x</sub>, que en esa etapa final se sitúa en un valor superior a 2.000 mg/l. Tras efectuarse la alimentación A5 el día 31, los cuatro días siguientes (32 al 35) el valor de la DQO en el reactor apenas disminuye, a pesar de que hay producción de biogás. Este hecho puede poner de manifiesto una gasificación preferente de los materiales asimilados en las alimentaciones previas, pudiendo indicar también un bloqueo parcial en la etapa de acetogénesis, que impida la formación de los sustratos precursores del metano.

Con las alimentaciones A1, A2 y A3 un periodo de 7 días era suficiente para consumir la materia orgánica, disminuyendo la DQO<sub>t</sub> hasta valores inferiores a 1.000 mg O<sub>2</sub>/l, teniendo valores de N-NH<sub>x</sub> en el reactor inferiores a 1.250 mg/l. Sin embargo, la alimentación A4, con niveles de N-NH<sub>x</sub> próximos a 1.500 mg/l ya necesitó de un periodo de 11 días para disminuir la DQO<sub>t</sub> hasta un valor inferior a 1.000 mg O<sub>2</sub>/l, mostrando una ralentización en la velocidad de eliminación. En el caso de la alimentación A5, con valores de N-NH<sub>x</sub> superiores a los 2.000 mg/l, se necesitaron 15 días para rebajar la DQO<sub>t</sub> de 6.000 a 4.000 mg O<sub>2</sub>/l, mostrando una ralentización del proceso de eliminación de materia orgánica del reactor.

En la Figura 7-29 se muestra la evolución de las diferentes formas químicas del nitrógeno con las sucesivas alimentaciones, así como la relación de alcalinidad y el pH en el reactor.

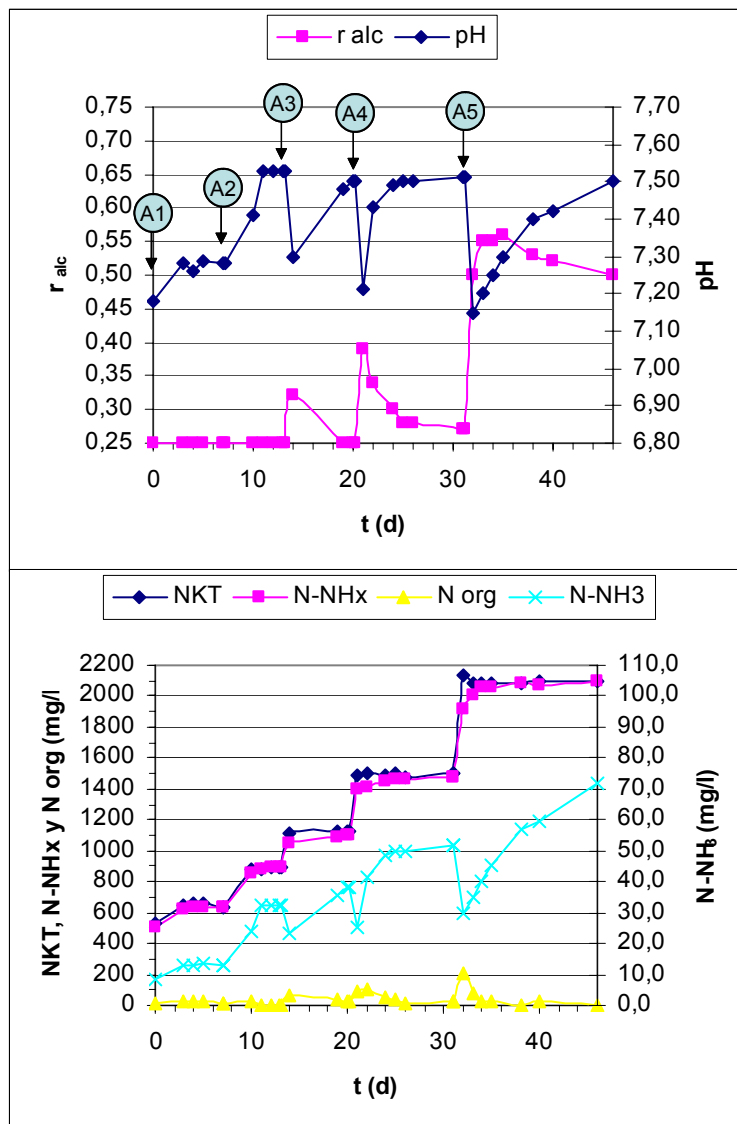


Figura 7-29. Evolución del nitrógeno y de la alcalinidad

En la Figura 7-29 se puede observar que la aplicación de las alimentaciones A3, A4 y A5 ocasiona un descenso en el pH, siendo más acusado cuanto mayor es la materia orgánica introducida. Este descenso del pH está provocado por la producción de AGV, siendo su posterior consumo en el reactor, a través de la etapa de metanogénesis, el que vuelve a aumentar el valor del pH en los días posteriores.

La mayor parte del nitrógeno presente en el reactor se encuentra en forma de N-NH<sub>x</sub>, que representa entre el 93 y el 99% del NKT, lo que pone de manifiesto el elevado grado de hidrólisis de los materiales proteicos presentes en el agua contenida en el reactor. El nitrógeno



orgánico ( $N_{org}$ ) en el reactor sólo aumenta ligeramente tras la aplicación de cada alimentación, hasta que tiene lugar su hidrólisis durante los días posteriores.

Las sucesivas alimentaciones de sangre en el reactor elevaron la concentración de  $N-NH_3$  desde 10 hasta 72 mg/l. El pH influye de forma decisiva en la concentración de amoníaco libre ( $N-NH_3$ ) en el reactor, y la caída de pH después de cada alimentación disminuye inicialmente la concentración de  $N-NH_3$ , a pesar del aumento en la concentración de  $N-NH_x$  provocado por la hidrólisis proteica.

El  $NH_3$  no parece ser la única especie química responsable de la inhibición metanogénica tras la alimentación A5, puesto que al principio de ese periodo (días 32 al 35) los niveles de  $N-NH_3$  eran inferiores a los alcanzados con la alimentación A4 (50 mg/l). Este hecho puede indicar un efecto inhibitorio combinado del  $N-NH_x$  y los AGV generados en el proceso, ya recogido en algunos estudios (Angelidaki y Ahring, 1993 y Angelidaki et al., 1993).

El posterior consumo de los AGV y el aumento en la concentración de  $N-NH_x$  ocasionó un aumento del pH en el reactor, desde 7,15 hasta 7,50, de forma que al final del estudio el contenido de  $N-NH_3$  superaba los 70 mg/l. Este valor de  $N-NH_3$  ya es considerado inhibitorio en algunos estudios (Kayhanian, 1999 y Eldem et al., 2004), situándose también muy próximo al valor de 80 mg/l propuesto por otros autores (Koster y Lettinga, 1984 y De Baere et al., 1984).

En la Figura 7-30 se muestra la evolución de la materia orgánica en el reactor, medida en forma de  $DQO_t$ ,  $DQO_s$  y  $DBO_5$ , con las alimentaciones aplicadas.



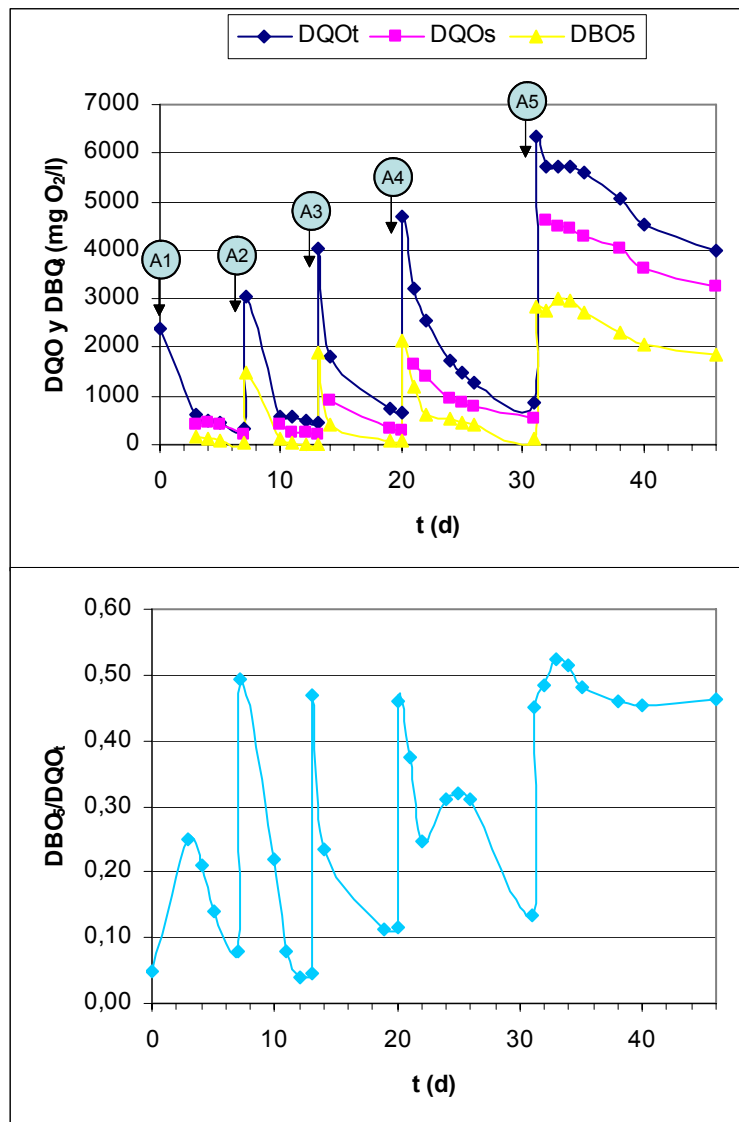


Figura 7-30. Evolución de la materia orgánica en el reactor

En la Figura 7-30 se observa que en las alimentaciones A1 y A2 el valor de la DQO total y soluble es muy próximo, lo que pone de manifiesto una baja fracción de materia orgánica particulada en ese periodo (días 0 al 13). Con las alimentaciones A3, A4 y A5 los valores de la DQO total y soluble se alejan, indicando una fracción de materia orgánica particulada creciente en el reactor (días 14 al 46). Este aumento en la concentración de materia orgánica particulada puede estar asociado a procesos acumulativos de materiales suspendidos lentamente biodegradables, y que una vez agotada la capacidad de retención y adsorción del sistema quedan en suspensión en el agua del reactor. Esta materia particulada también puede



estar asociada al crecimiento de biomasa anaerobia en suspensión, o al desprendimiento de parte de la biopelícula desarrollada sobre el material de relleno.

Una vez introducida la alimentación en el reactor, y tras alcanzarse condiciones de mezcla completa, la relación  $DBO_5/DQO_t$  de las muestras recogidas se sitúa para todas las alimentaciones en valores comprendidos entre 0,45 y 0,48, siendo este valor superior al encontrado para la sangre concentrada fresca (0,37-0,41). Este hecho es indicativo de la existencia de procesos de hidrólisis durante el tiempo considerado para alcanzar las condiciones de mezcla completa en el reactor (unas 3 horas).

En los días posteriores a la alimentación, la relación  $DBO_5/DQO_t$  disminuye drásticamente como consecuencia del consumo de la materia orgánica biodegradable, con la excepción de la alimentación A5, donde la inhibición provocada sobre la metanogénesis mantiene en el reactor una concentración elevada de materia orgánica biodegradable, manteniéndose una relación  $DBO_5/DQO_t$  superior a 0,45 durante 15 días de operación (del 31 al 46).

En la Figura 7-31 se representa la velocidad de eliminación ( $v_{elim}$ ) y de gasificación ( $v_{gas}$ ) de materia orgánica en el volumen de trabajo del reactor, frente a la concentración de nitrógeno amoniacal ( $N-NH_x$ ) en el medio, y frente a la concentración de materia orgánica ( $DQO_t$ ).

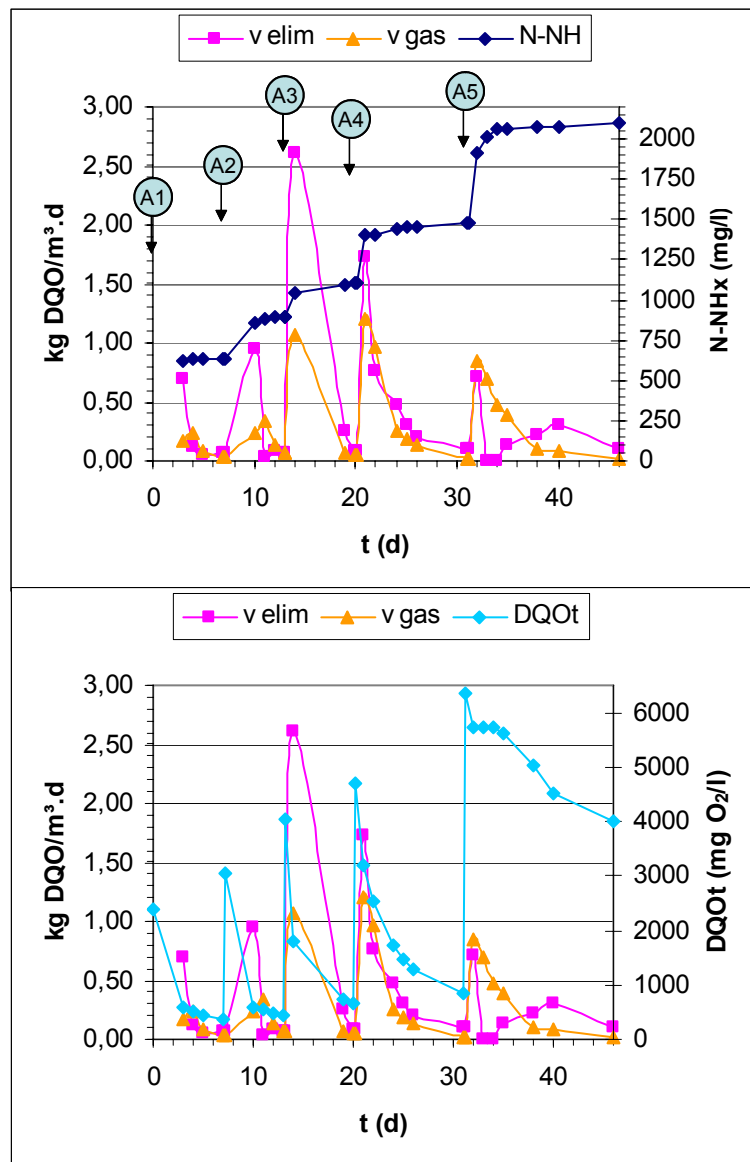


Figura 7-31. Velocidades de eliminación y de gasificación en el periodo

Como se puede observar en la Figura 7-31, después de las tres primeras alimentaciones (A1-A3), la velocidad de eliminación es muy superior a la de gasificación, poniendo de manifiesto que la retención de materia orgánica conforma inicialmente el mecanismo principal de depuración cuando se eleva la concentración de materia orgánica en el reactor. Con la introducción de la alimentación A4 las velocidades de eliminación y de gasificación se equilibran, alcanzándose el día 21 la velocidad de gasificación máxima en este periodo, 1,21 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, con una concentración de materia orgánica en el medio de 3.200 mg O<sub>2</sub>/l, y una concentración de nitrógeno amoniacal de 1.400 mg/l. Hasta la introducción de la alimentación A5, el incremento de materia orgánica en el medio había supuesto un aumento



de la velocidad de gasificación. Sin embargo, con la aplicación de la alimentación A5, la velocidad de gasificación máxima disminuye hasta  $0,84 \text{ kg DQO/m}^3 \cdot \text{d}$ , con una concentración de materia orgánica en el medio de  $5.740 \text{ mg O}_2/\text{l}$ , y una concentración de nitrógeno amoniacal de  $1.920 \text{ mg/l}$ . Después de la alimentación A5 (días 31 al 46), la velocidad de gasificación en el reactor disminuye progresivamente, a pesar de tener concentraciones elevadas de materia orgánica en el medio. Así, el día 46, con una concentración de materia orgánica de  $4.000 \text{ mg O}_2/\text{l}$  y una concentración de nitrógeno amoniacal de  $2.100 \text{ mg/l}$ , la velocidad de gasificación es de tan sólo  $0,02 \text{ kg DQO/m}^3 \cdot \text{d}$ , manifestando un severo bloqueo en la metanogénesis. Tras las alimentaciones A3 y A4, con valores inferiores de materia orgánica en el medio ( $2.000\text{-}3.000 \text{ mg O}_2/\text{l}$ ), y con concentraciones de nitrógeno amoniacal de  $1.000\text{-}1.500 \text{ mg/l}$ , se alcanzaron velocidades de gasificación superiores a  $1 \text{ kg DQO/m}^3 \cdot \text{d}$ , lo que pone de manifiesto la inhibición provocada por niveles de nitrógeno amoniacal próximos a  $2.000 \text{ mg/l}$ .

En la Figura 7-32 se muestra la evolución de los sólidos suspendidos totales (SST) y de los sólidos suspendidos volátiles (SSV) en el agua del reactor.

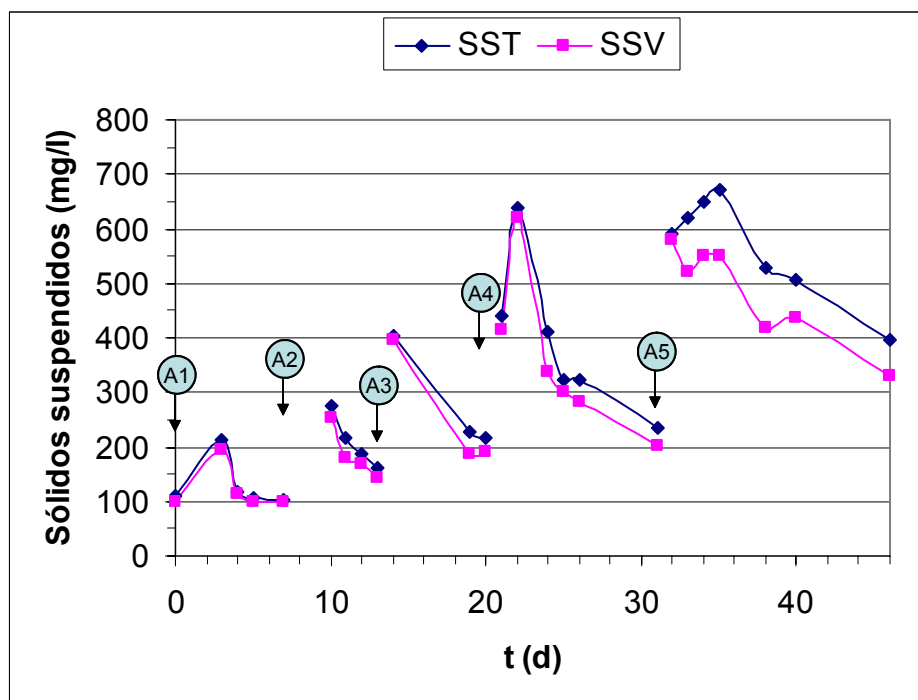


Figura 7-32. Evolución de los SST y los SSV en el reactor

Se observa un aumento progresivo en la concentración de los sólidos suspendidos en el agua del reactor con la introducción de las sucesivas alimentaciones de sangre, lo que confirma los



resultados obtenidos en términos de DQO. Al día siguiente de cada alimentación se produce un incremento en la concentración de los sólidos en suspensión, disminuyendo en los siguientes días de operación, lo que pone de manifiesto su retención e hidrólisis en el reactor. A pesar de que la concentración de sólidos disminuye tras cada alimentación, se produce una acumulación neta de sólidos en el reactor, que en este periodo aumentan desde 100 mg/l hasta unos 400 mg/l. Con cada alimentación se observa también una mayor mineralización de los sólidos, que pasan de tener un 5% de sustancias minerales con la alimentación A1, a un 15% con la alimentación A5. En base a los diferentes análisis de la sangre de ave realizados, el contenido mineral de los sólidos en suspensión presentes en la misma es más bajo, situándose entre el 3 y el 5% habitualmente. Esto parece indicar que los procesos de hidrólisis sobre los sólidos en suspensión introducidos con la sangre rebajan su contenido orgánico, que está asociado a la fracción más lentamente biodegradable de la alimentación, aumentando su grado de mineralización de forma progresiva. La mineralización de los sólidos en suspensión también puede estar asociada a la presencia de biomasa suspendida o biopelícula desprendida. En la Tabla 7-17 se muestra la producción de metano y el rendimiento en metano (R) del proceso de digestión anaerobia de sangre de ave, en función de la materia orgánica introducida en el periodo de operación y el nitrógeno amoniacal presente en el medio. El volumen de metano indicado es el equivalente a una temperatura de 0°C.

Tabla 7-17. Producción y rendimiento en metano de la sangre de ave

<i>Alimentación</i>	<i>Periodo (d)</i>	<i>N-NH<sub>x</sub> (mg/l)</i>	<i>Sangre aportada (kg DQO)</i>	<i>CH<sub>4</sub> (l)</i>	<i>R (l CH<sub>4</sub>/kgDQOalim)</i>
A1	0-7	630	4,35	1.198	275,6
A2	7-13	890	5,60	1.691	301,9
A3	13-20	1.100	7,50	2.304	307,2
A4	20-31	1.475	8,40	2.600	309,5
A5	31-46	2.080	11,44	2.670	233,3

Como se puede observar en la Tabla 7-17, en el primer periodo (0-7) con la alimentación A1, el rendimiento en metano (R) está asociado a una aclimatación inicial, dando un valor inferior al de las alimentaciones A2, A3 y A4, que proporcionan un rendimiento estable en el proceso. En el último periodo (31-46), con la alimentación A5, se produce una disminución del



rendimiento en metano hasta un valor incluso inferior al del primer periodo, dando síntomas inequívocos de inhibición de la metanogénesis en el proceso.

La concentración de materia orgánica en la sangre estuvo comprendida, en los diferentes periodos, entre 140.000 y 190.000 mg O<sub>2</sub>/l. Para una concentración promedio de materia orgánica en la sangre de 160.000 mg O<sub>2</sub>/l, se puede estimar un rendimiento en metano por unidad de volumen de sangre de 48 l CH<sub>4</sub>/l sangre alimentado, para un rendimiento estable (alcanzado durante 24 días de operación) de unos 300 l CH<sub>4</sub>/kg DQO alimentado. Si se tiene en cuenta que el poder calorífico neto del metano es de unas 8,5 kcal/l CH<sub>4</sub> (25°C y 1 atm), y el volumen de metano (medido a 25°C) generado por la sangre es de 327 l CH<sub>4</sub>/kg DQO, el poder calorífico de la sangre se sitúa en unas 445 kcal/l sangre, es decir, unos 0,17 kWh/l sangre, supuesto un rendimiento en energía eléctrica del 33%.

### 7.5.2. Etapa 2: Recuperación del proceso tras inhibición

Para estudiar la recuperación de la actividad metanogénica del proceso, se optó por efectuar diluciones graduales del contenido del reactor con agua limpia, con el objetivo de rebajar la concentración de nitrógeno amoniacal (N-NH<sub>x</sub>) y de ácidos grasos volátiles (AGV) del medio. Las diluciones aplicadas fueron del 10% del volumen total de agua en el reactor (200 l).

Como parámetros de control de la recuperación del proceso se evaluó la relación de alcalinidad ( $r_{alc}$ ), la producción de biogás (Q biogás) y la concentración de sustrato en el reactor (DQO<sub>t</sub>). Este periodo de estudio se extendió durante 20 días de operación (del 47 al 66), que fue el tiempo necesario para recuperar la actividad metanogénica.

Se efectuaron diluciones del contenido del reactor cada 2-3 días, realizándose en total seis diluciones, en los días de operación 47, 49, 52, 54, 56 y 59.

En la Figura 7-33 se muestra la evolución de la relación de alcalinidad con el descenso del nitrógeno amoniacal, como consecuencia de las diferentes diluciones efectuadas en el reactor.

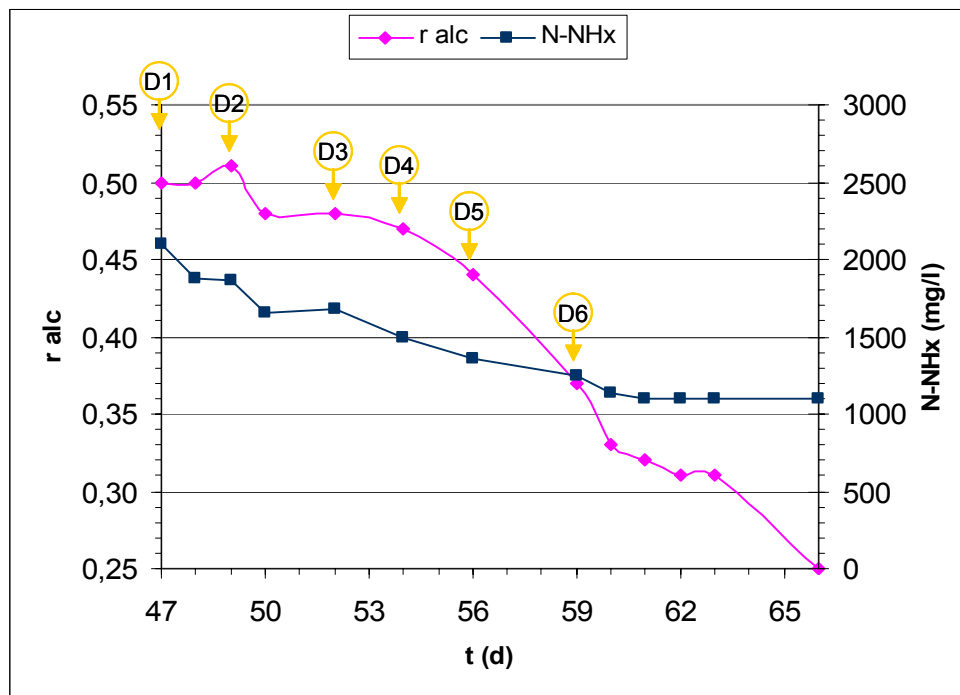


Figura 7-33. Evolución de la  $r_{alc}$  con el descenso en la concentración de  $N-NH_x$

Como se puede observar en la Figura 7-33, la aplicación de las tres primeras diluciones (D1-D3), apenas disminuyen el valor de la relación de alcalinidad, que pasa de 0,50 el día 47 a 0,47 el día 54. De esta forma la disminución del  $N-NH_x$  desde niveles de 2.100 hasta 1.500 mg/l con las tres primeras diluciones, apenas mejoró el proceso en términos de alcalinidad, permaneciendo el bloqueo de la etapa de metanogénesis.

Con la dilución D4, el  $N-NH_x$  disminuyó hasta 1.360 mg/l, observándose una mejoría sensible en la  $r_{alc}$ , que disminuyó de 0,47 a 0,44.

La activación de la metanogénesis se manifestó de forma más clara con la dilución D5, en la que se produjo un descenso de la  $r_{alc}$  desde 0,44 hasta 0,37, cuando el  $N-NH_x$  disminuyó desde 1.360 hasta 1.250 mg/l.

La dilución D6 disminuyó el  $N-NH_x$  desde 1.250 hasta 1.100 mg/l, rebajándose la  $r_{alc}$ , en tan sólo un día, desde 0,37 hasta 0,33. A partir de ese momento, con la actividad metanogénica ya recuperada en el reactor, la  $r_{alc}$  disminuyó de 0,37 a 0,25 en 7 días (del 59 al 66), con una concentración constante de  $N-NH_x$  de 1.100 mg/l.

La pendiente de la curva de la relación de alcalinidad manifiesta el incremento en la velocidad con la que disminuye la relación de alcalinidad, una vez que la concentración de  $N-NH_x$  disminuye por debajo de 1.500 mg/l, valor por debajo del cual se reactiva la metanogénesis.

En la Figura 7-34 se muestra la evolución de la producción de biogás ( $Q$  biogás) frente a la concentración de  $N-NH_x$  en el sistema.

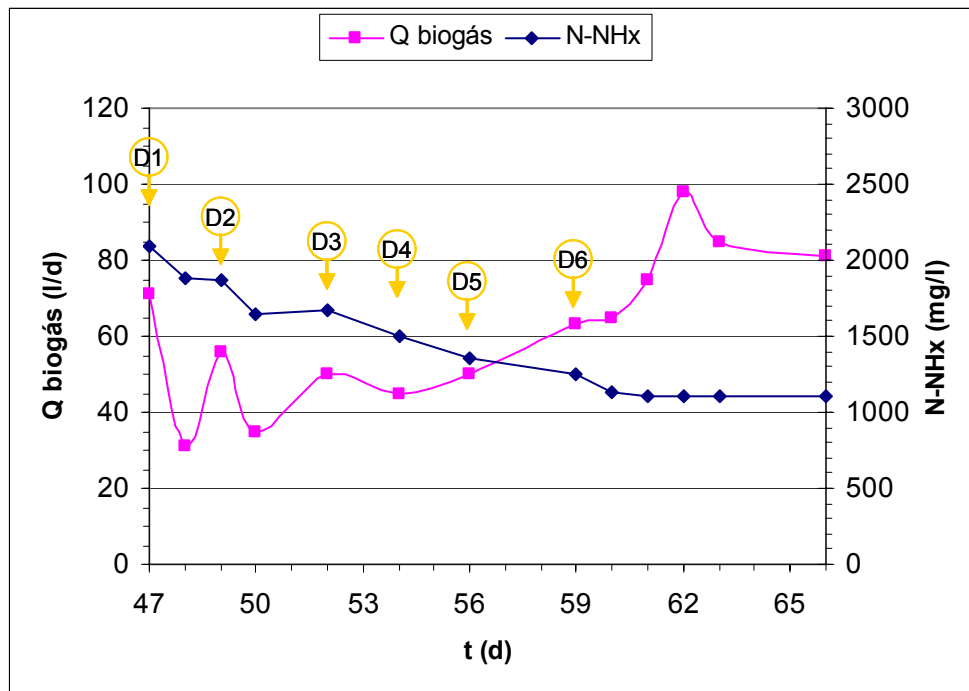


Figura 7-34. Evolución del  $Q$  biogás con el descenso en la concentración de  $N-NH_x$

La aplicación de las diluciones D1, D2 y D3 supuso un descenso inicial en la producción de biogás, siendo menos acentuado para cada dilución a medida que disminuía la concentración de  $N-NH_x$ . Este descenso está motivado por la disminución en la concentración de sustrato y la baja recuperación de la actividad metanogénica. En las diluciones D4, D5 y D6 ese efecto de disminución en la producción de biogás no tuvo lugar, coincidiendo con la operación del sistema con niveles de  $N-NH_x$  inferiores a 1.500 mg/l, lo que se tradujo en un aumento de la producción de biogás a pesar de disminuir la concentración de sustrato disponible en el medio. De esta forma, el día 62 de operación se alcanzó una producción de biogás máxima de unos 100 l/d, cuando la DQO del medio era de aproximadamente 1.000 mg  $O_2$ /l, mientras que antes de efectuarse las diluciones y rebajar el nivel de  $N-NH_x$  (día 47), la producción de biogás era de tan sólo 70 l/d para una DQO en el medio de 4.000 mg  $O_2$ /l. Entre el día 47 (inicio de las diluciones) y el día 62 (máxima producción de biogás), la producción de biogás se incrementó un 37%, a pesar de que la concentración de sustrato en el medio se redujo en un 75%. Esta recuperación de la actividad metanogénica se consiguió tras rebajar la concentración de nitrógeno amoniacal desde 2.095 a 1.100 mg/l, poniendo de manifiesto la desaparición del factor de inhibición.



Puesto que la producción de biogás es dependiente cinéticamente de la concentración de sustrato en el medio, en la Figura 7-35 se representa la producción de biogás asociada a la concentración de sustrato (producción de biogás relativa), como relación entre el caudal de biogás medido en l/d y la DQO del medio medida en g/l, frente a la  $DQO_t$  y el  $N-NH_x$  expresados en mg/l.

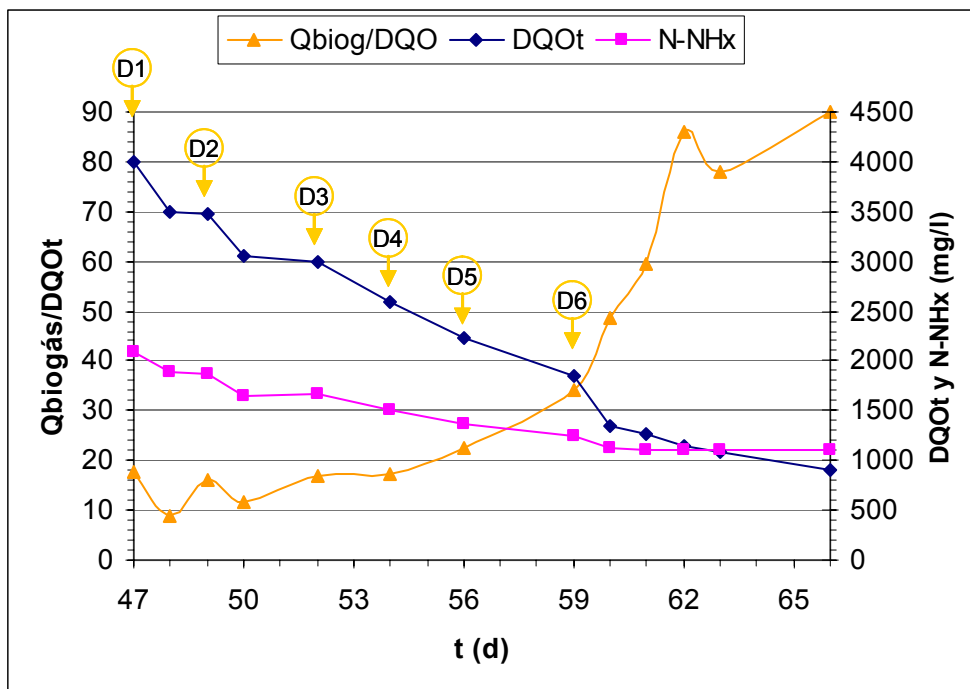


Figura 7-35. Evolución de la producción de biogás relativa frente a la concentración de sustrato

Con la disminución de la concentración de  $N-NH_x$  hasta 1.500 mg/l, a través de las diluciones D1, D2 y D3, la producción de biogás relativa ( $Q_{biogás}/DQO_t$ ) apenas mejora, situándose en valores comprendidos entre 10 y 20  $l_{biogás} \cdot l_{reactor} / g O_2 \cdot d$ . A partir de la dilución D4, con valores inferiores a 1.500 mg/l de  $N-NH_x$ , la producción de biogás relativa aumenta de forma muy significativa, alcanzando valores comprendidos entre 80 y 90 al final del periodo (días 62-66), para una concentración de  $N-NH_x$  de 1.100 mg/l. Tras efectuarse la dilución D6, la  $DQO_t$  disminuye desde 1.340 hasta 900 mg  $O_2/l$  en un periodo de 6 días.

En la Figura 7-36 se muestra la evolución de la materia orgánica medida en términos de  $DQO_t$  y  $DBO_5$  con las distintas diluciones aplicadas, así como de la relación  $DBO_5/DQO$ , indicativa de la biodegradabilidad de la materia orgánica presente en el reactor.

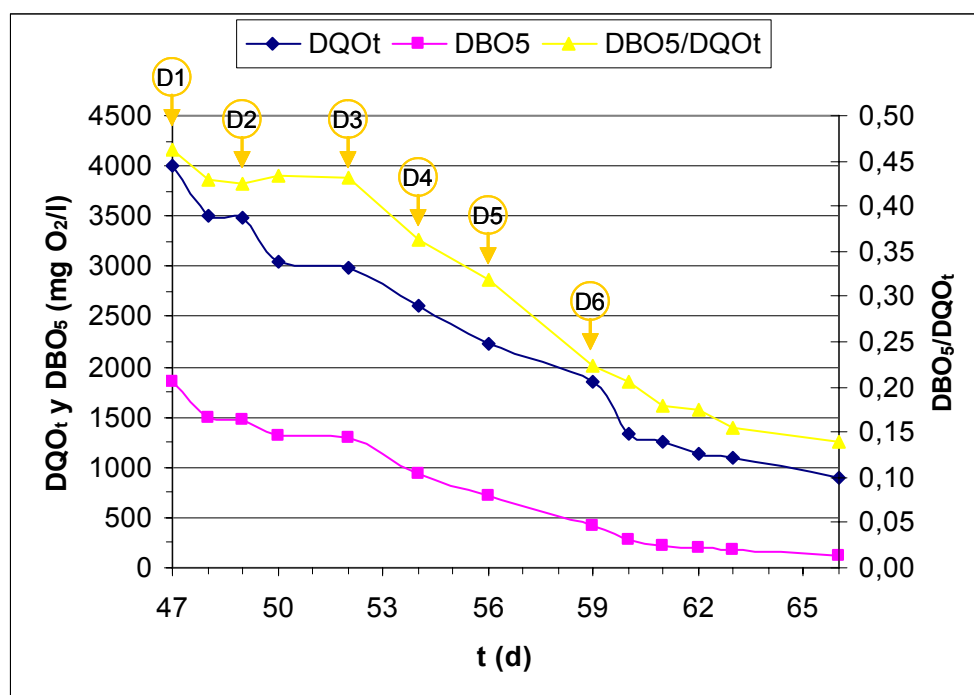


Figura 7-36. Evolución de la materia orgánica y su biodegradabilidad

Con la aplicación de las diluciones D1 y D2 la relación  $DBO_5/DQO$  apenas disminuye, poniendo de manifiesto la disminución de materia orgánica en términos de  $DQO_t$  y de  $DBO_5$  en la misma proporción, por efecto de la dilución con agua limpia, y no por su biodegradación en el reactor. A partir de la dilución D3, donde se alcanzan concentraciones de  $N-NH_x$  próximas a 1.500 mg/l, comienza un descenso pronunciado de la relación  $DBO_5/DQO$ , desde 0,43 el día 52, hasta un valor de 0,14 el día 66. La baja biodegradabilidad de la materia orgánica contenida en el reactor al final de este periodo indica la acumulación de materiales lentamente o incluso no biodegradables procedentes de las diferentes alimentaciones de sangre efectuadas de forma discontinua.

Se puede concluir que la disminución de la concentración de  $N-NH_x$  desde valores de inhibición de la metanogénesis situados en torno a 2.000 mg/l, hasta valores inferiores a 1.500 mg/l, permite una recuperación en la actividad metanogénica del sistema, que se ve aún más potenciada en niveles de  $N-NH_x$  comprendidos entre 1.100 y 1.250 mg/l.

Conforme a los resultados obtenidos con el aumento de la concentración del  $N-NH_x$  en el proceso y su posterior descenso por dilución, el valor en el que se inicia la inhibición metanogénica se sitúa próximo a 1.500 mg/l, situándose también en el entorno de este nivel la recuperación de su actividad.



### 7.5.3. Etapa 3: Operación a nitrógeno amoniacal constante

Una vez evaluadas las condiciones de inhibición del proceso de digestión anaerobia de sangre por nitrógeno amoniacal en régimen discontinuo, se pasó a evaluar su rendimiento con concentraciones de  $N-NH_x$  constantes, con un valor próximo a 1.000 mg/l, el cual se encuentra considerablemente por debajo del intervalo determinado como inhibitorio (entre 1.500 y 2.000 mg/l). Este periodo de estudio se extendió durante 30 días de operación (del 67 al 96).

Como ya se ha indicado en otras ocasiones, el volumen máximo de agua que se podía sacar del interior del reactor sin exponer al aire la biomasa anaerobia depositada sobre el relleno eran unos 200 l. Puesto que la concentración habitual de nitrógeno Kjeldhal total (NKT) en la sangre se situaba en unos 20 g/l, y el nivel objetivo en el reactor era de 1 g/l, se requería una dilución mínima de la sangre del 5%, es decir, que como máximo se podían introducir, a priori, 10 l de sangre concentrada en el reactor (10 l sangre/200 l).

Durante este periodo de operación se efectuaron 10 alimentaciones de sangre concentrada en días alternos.

En la Tabla 7-18 se recoge la información relativa a los días en los que se efectuaron las diferentes alimentaciones, así como las principales características físico-químicas de la sangre introducida.



Tabla 7-18. Características de la sangre alimentada en la etapa 3

<i>Día</i>	<i>DQO<sub>t</sub>(mg O<sub>2</sub>/l)</i>	<i>NKT (mg/l)</i>	<i>ST (mg/l)</i>	<i>SV (mg/l)</i>
67	80.000	7.615	61.316	56.717
68	143.200	16.130	108.950	99.690
70	211.600	23.630	161.000	151.662
71	115.800	12.430	85.336	77.998
74	126.300	14.000	96.542	88.529
75	201.000	22.065	150.800	141.149
76	234.700	23.750	164.136	153.960
78	143.160	15.830	109.816	100.590
82	74.700	8.420	59.444	54.696
83	98.000	10.260	70.856	65.258

Como se puede observar en los valores recogidos en la Tabla 7-18, la concentración de materia orgánica de la sangre empleada durante este periodo fue muy variable. Este factor fue debido a la imposibilidad de recoger y almacenar volúmenes elevados de sangre para su posterior empleo en esta etapa de estudio. El hecho de recoger la sangre en diferentes días de producción del matadero ocasionó que su concentración fuese variable, como consecuencia del diferente grado de dilución experimentado en la sala de sangrado. Esto ocasionó que a pesar de introducirse un volumen constante de 10 l de sangre en el reactor, la materia orgánica y nitrogenada aplicada fuese variable.

El contenido de materia orgánica en los sólidos totales de las muestras de sangre analizadas se situó entre el 91 y el 94%.

En la Figura 7-37 se muestra la evolución de las diferentes formas químicas del nitrógeno durante este periodo.

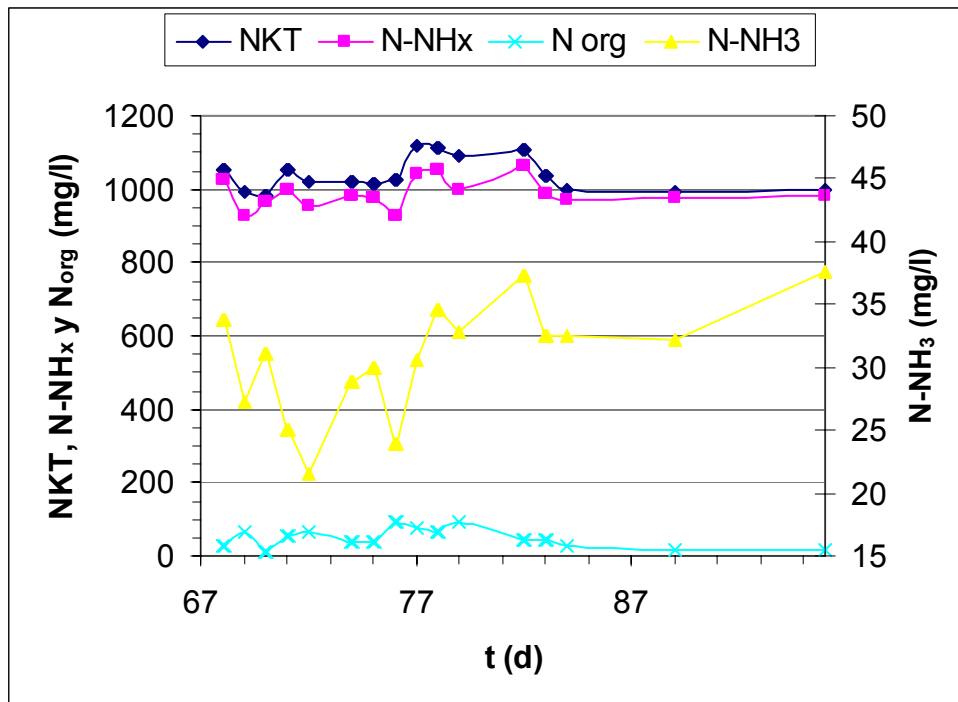


Figura 7-37. Evolución del nitrógeno durante la etapa 3

Durante esta etapa el  $\text{N-NH}_x$  en el reactor fluctuó en valores próximos a 1.000 mg/l (930 y 1.062 mg/l). El  $\text{N-NH}_x$  representó entre el 90 y el 98% del NKT, poniendo de manifiesto el elevado grado de hidrólisis de los materiales proteicos aportados al reactor.

En función del pH de operación y de la concentración de  $\text{N-NH}_x$ , el nivel de  $\text{N-NH}_3$  estuvo comprendido entre 21 y 37 mg/l, muy por debajo de los valores considerados como inhibitorios (Mc Carty y Mc Kinney, 1961; Braun et al., 1981; Koster y Lettinga, 1984; De Baere et al., 1984; Kayhanian, 1999 y Eldem et al., 2004)

En la Figura 7-38 se muestra la evolución de la relación de alcalinidad y del pH del reactor en esta etapa de estudio.

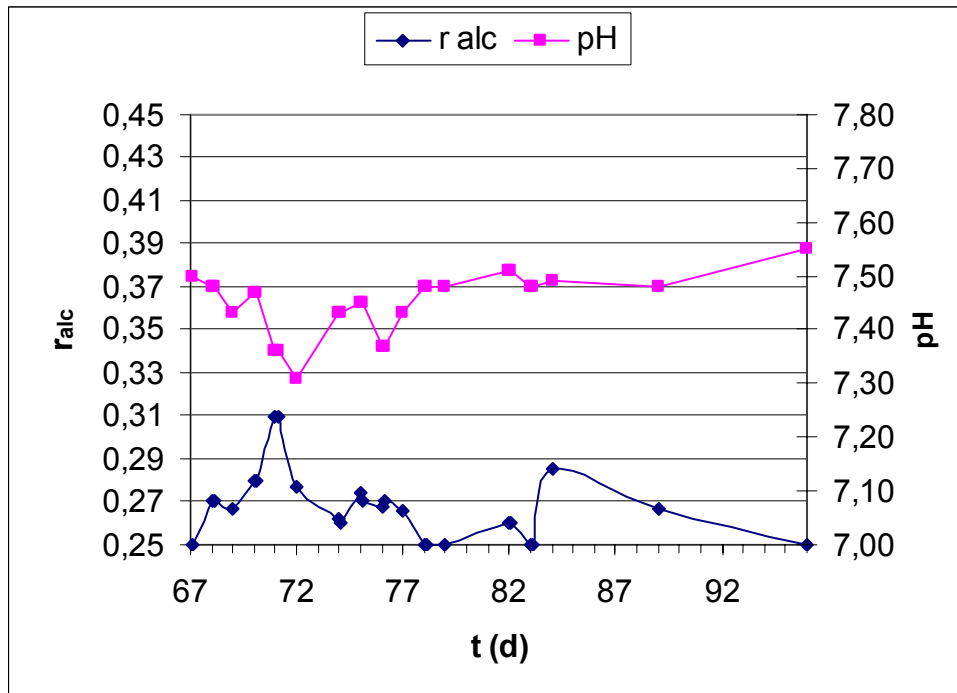


Figura 7-38. Evolución de la  $r_{alc}$  y del pH: días 67 al 96

Como se puede observar, la relación de alcalinidad se mantuvo siempre en valores óptimos, comprendidos entre 0,25 y 0,31, no evidenciándose ningún signo de acidificación. Esto indica que las cargas orgánicas aplicadas, próximas a 1 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, son perfectamente asumibles por el reactor, si bien la baja concentración de materia orgánica resultante limita de forma importante su velocidad de eliminación.

De la misma forma los valores de pH en el reactor se situaron dentro del intervalo óptimo de operación (6,5-7,5).

En la Figura 7-39 se muestra la evolución de la materia orgánica medida en forma de DQO<sub>t</sub> y del caudal de biogás a lo largo de esta etapa de estudio.

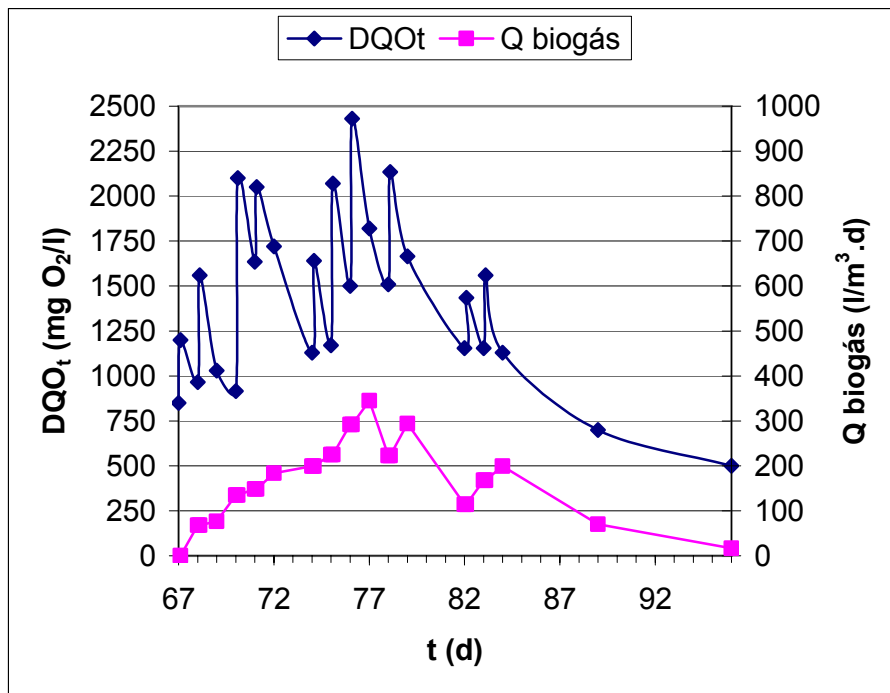


Figura 7-39. Evolución de la materia orgánica y del caudal de biogás

Cada incremento experimentado por la  $DQO_t$  en la Figura 7-39 se corresponde con la introducción de la alimentación (días 67, 68, 70, 71, 74, 75, 76, 78, 82 y 83).

Los diez primeros días de operación, entre el 67 y el 77, la producción de biogás experimenta un aumento progresivo, manifestando una reactivación de la etapa metanogénica tras las anteriores etapas de inhibición y recuperación experimentadas en el reactor. En este periodo (67 al 77), se introdujeron 7 alimentaciones en 11 días de operación. Entre los días 78 al 96 sólo se introducen 3 alimentaciones en el reactor en 19 días, coincidiendo además con la sangre más diluida, debido al empleo de mayores cantidades de agua en el matadero para la limpieza de la sala de sangrado, lo que provoca un claro descenso en la producción de biogás, al disminuir la concentración de sustrato en el medio.

La operación del reactor en este periodo con concentraciones de sustrato bajas (1.000-2.500 mg  $O_2/l$ ), se tradujo en bajas velocidades de biodegradación, indicativas de un valor elevado en la constante de saturación ( $K_S$ ).

Este modo de operación en discontinuo presenta el inconveniente añadido de la acumulación de aquellas sustancias orgánicas de la sangre más lentamente biodegradables en el interior del reactor, lo que puede interferir negativamente en la actividad de la biomasa.



La producción máxima de biogás en este periodo se situó en 350 l/d el día 77, con una concentración de sustrato de unos 2.500 mg O<sub>2</sub>/l. Este valor se sitúa próximo al obtenido en condiciones similares en el periodo de operación con nitrógeno amoniacal creciente, en donde el día 10 de operación se obtuvo una producción de biogás de 363 l/d, teniéndose una DQO de 3.000 mg O<sub>2</sub>/l y una concentración de N-NH<sub>x</sub> de 860 mg/l. Esto pone de manifiesto que a pesar de que el reactor haya experimentado una etapa de inhibición por N-NH<sub>x</sub> entre los días de operación 32 y 54, el día 77 vuelve a tener la misma capacidad metanogénica exhibida el día 10. De esta forma, el reactor es capaz de recuperar su actividad cuando se establecen de nuevo unas condiciones ambientales adecuadas para la biomasa, por lo que la inhibición por nitrógeno amoniacal en los niveles estudiados, es reversible, y no parece causar daños permanentes sobre las poblaciones metanogénicas, lo que está de acuerdo con las observaciones recogidas por otros autores (Koster y Lettinga, 1988).

En la Figura 7-40 se muestra la evolución de la velocidad de eliminación de materia orgánica ( $v_{elim}$ ) y la velocidad de metanización de materia orgánica ( $v_{gas}$ ) en el periodo en estudio.

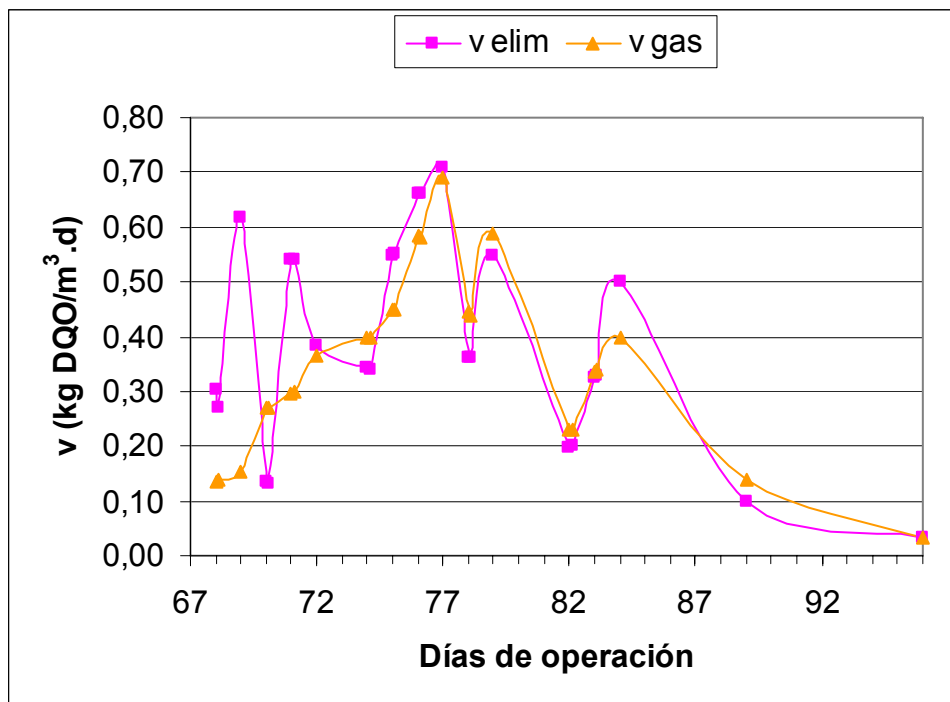


Figura 7-40. Evolución de la velocidad de eliminación y de gasificación

Como se puede observar en la Figura 7-40, el periodo de estudio se inicia con valores de eliminación de materia orgánica del medio superiores a los de materia orgánica metanizada, evidenciando una primera etapa de adsorción, retención y asimilación con el inicio de la





alimentación de sangre en el reactor el día 67. El reactor no recibía alimentación de sangre desde el día 31 de operación, por lo que parece lógico el retardo en la actividad biológica para asimilar el sustrato. A partir del día 72 de operación los valores de materia orgánica eliminada del medio y metanizada se aproximan, indicando una correcta activación de las diferentes etapas del proceso biológico anaerobio, y la completa degradación de la materia orgánica eliminada del medio hasta  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ . La velocidad de gasificación máxima se alcanza el día 77, con un valor de  $0,70 \text{ kg DQO/m}^3\cdot\text{d}$ , con una  $\text{DQO}_t$  de  $2.500 \text{ mg O}_2/\text{l}$ . En el periodo de operación a nitrógeno amoniacal creciente se alcanzaron velocidades de gasificación máximas comprendidas entre  $1,00$  y  $1,20 \text{ kg DQO/m}^3\cdot\text{d}$ , pero con concentraciones de materia orgánica superiores ( $4.000 - 4.500 \text{ mg O}_2/\text{l}$ ).

Como finalización de la Fase 3, se determinó el contenido de biomasa adherida en el reactor, con objeto de compararla con la existente al inicio de la Fase 3. Tras la extracción y el posterior análisis de un tubo testigo del material de relleno, conforme al método descrito en el apartado 4.6., se determinó una concentración de  $\text{SAT} = 4,05 \text{ g/m}^2$  y de  $\text{SAV} = 3,26 \text{ g/m}^2$ . Estos valores representan un incremento del 18% en los SAT y del 7% en los SAV a lo largo de esta fase de estudio. El grado de mineralización de los sólidos se incrementó desde el 12 hasta el 20%.

La cantidad de biomasa adherida (SAV) disponible en el reactor a la finalización de la Fase 3 era de tan sólo  $1,13 \text{ kg}$ , lo que pone de manifiesto la lenta colonización del material de relleno. La ausencia de un inóculo anaerobio inicial también es responsable de una mayor ralentización en el proceso de crecimiento y acumulación de biomasa adherida.

Durante los 96 días del periodo de estudio de la Fase 3, se introdujeron en el reactor un total de  $51 \text{ kg DQO}$ , obteniéndose una producción aparente de biomasa adherida de  $0,08 \text{ kg SAV}$ , por lo que el rendimiento aparente de biomasa adherida en el proceso se situó en  $0,0016 \text{ kg SAV/kg DQO}$ . Este rendimiento se sitúa unas 10 veces por debajo de los rendimientos mínimos asociados al crecimiento de las poblaciones metanogénicas, si bien falta por considerar en los cálculos, la cantidad de biomasa suspendida generada durante este periodo, la cual no fue posible cuantificar. El bajo desarrollo de biomasa adherida también puede ser consecuencia de las etapas de operación con un elevado estrés ambiental, generado con la aplicación de elevadas concentraciones de nitrógeno amoniacal, que incluso llegaron a bloquear la etapa de metanogénesis.



#### 7.5.4. Conclusiones

1. Un nivel de  $N-NH_x$  próximo a 1.500 mg/l, con 50 mg/l de  $N-NH_3$  ocasiona una ralentización en el proceso de digestión anaerobia de sangre de ave.
2. Un nivel de  $N-NH_x$  próximo a 2.000 mg/l, con 70 mg/l de  $N-NH_3$  ocasiona una inhibición severa del proceso de digestión anaerobia de sangre de ave.
3. La especie  $NH_3$  no parece ser la única responsable de la inhibición detectada en el proceso, teniendo un efecto combinado con la concentración de AGV generados y la concentración de la especie  $NH_4^+$ .
4. Los valores de inhibición encontrados en este estudio se aproximan a los encontrados por otros autores para poblaciones no aclimatadas (McCarty, 1964; Van Velsen, 1979; Koster y Lettinga, 1984; De Baere et al., 1984; Koster, 1986; Kayhanian, 1999; Eldem et al., 2004).
5. El rendimiento en metano de la sangre alcanzó un valor promedio de 48 l  $CH_4$ /l sangre, lo que representa un poder calorífico neto de 445 kcal/l sangre.
6. La dilución del contenido del reactor con agua limpia se presenta como una estrategia adecuada para la recuperación del proceso de digestión anaerobia tras su inhibición por nitrógeno amoniacal.
7. Con las diluciones aplicadas en el BAPF, la disminución de la concentración de  $N-NH_x$  desde el valor de inhibición detectado en torno a 2.000 mg/l, hasta valores inferiores a 1.500 mg/l, permite una recuperación de la actividad metanogénica en el BAPF, que se ve aún más potenciada cuando el nivel de  $N-NH_x$  se reduce hasta 1.100 – 1.250 mg/l. Todo parece indicar que es en el nivel en el que comienzan a detectarse los primeros signos de inhibición (unos 1.500 mg/l), donde también comienzan a detectarse los primeros signos de recuperación de la actividad metanogénica.
8. El BAPF es capaz de recuperar su actividad cuando se establecen de nuevo unas condiciones ambientales adecuadas para su biomasa, poniendo de manifiesto que la inhibición por nitrógeno amoniacal, en los niveles estudiados, es reversible y no parece causar daños permanentes sobre las poblaciones metanogénicas.
9. Una vez recuperada la actividad metanogénica en el BAPF, su operación discontinua para la digestión de sangre de ave en niveles de  $N-NH_x$  próximos a 1.000 mg/l,



garantiza una operación estable con la aplicación de una velocidad de carga orgánica (OLR) de hasta 1 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, manteniéndose la relación de alcalinidad en valores muy bajos, comprendidos entre 0,25 y 0,30, poniendo de manifiesto su capacidad potencial para tratar OLR mayores. Sin embargo, la operación discontinua del BAPF no permite la aplicación de mayores OLR manteniendo una concentración de 1.000 mg/l de N-NH<sub>x</sub>.

10. A la finalización de este estudio, el inventario de biomasa adherida en el reactor ascendía a 1,13 kg SAV, habiéndose incrementado en un 7% durante un periodo de operación de 96 días, en el que se trataron un total de 51 kg DQO, obteniéndose un rendimiento aparente de biomasa adherida de 0,0016 kg SAV/kg DQO.



## *7.6. Fase 4: Estudio de la influencia de la concentración de nitrógeno amoniacal sobre la digestión anaerobia de sangre de ave en régimen continuo*

Tal y como se ha podido comprobar a través de los estudios de digestión anaerobia de sangre efectuados en discontinuo, se detecta una inhibición de la metanogénesis con una concentración de nitrógeno amoniacal comprendida entre 1.500 y 2.000 mg/l. Teniendo en cuenta que la sangre contiene entre 15.000 y 20.000 mg/l de nitrógeno orgánico, la dilución mínima que se debería aplicar sobre la alimentación del reactor, para poder operar un proceso de digestión anaerobia estable, es de 1:10.

El objetivo principal de la operación en continuo era evaluar el rendimiento y evolución del proceso de digestión anaerobia de sangre diluida en diferentes proporciones. En este estudio se evaluaron los niveles de inhibición por nitrógeno amoniacal, y el grado de aclimatación de la biomasa a niveles crecientes de nitrógeno amoniacal. El tratamiento anaerobio de la sangre diluida también permite simular el tratamiento de un agua residual de matadero con un elevado contenido en sangre.

Para poder efectuar la operación del BAPF en continuo fue necesario instalar una línea de derivación en la conducción de transporte de la sangre del matadero, así como habilitar dos depósitos GRG de 1.000 l de capacidad cada uno, uno para el almacenamiento de sangre concentrada, y otro para la preparación de las diferentes diluciones de sangre que se emplearían como alimentación en continuo del reactor.

El depósito de almacenamiento de sangre concentrada contaba con una bomba sumergida que permitía agitar la sangre almacenada en el depósito hasta homogeneizarla, y posteriormente trasvasar el volumen de sangre deseado hasta el depósito de dilución. El depósito de dilución también contaba con una bomba sumergida en su interior, que con un funcionamiento continuo mantenía homogeneizada la alimentación del reactor. El reactor se alimentaba por medio de una bomba peristáltica de velocidad variable y funcionamiento temporizado, que permitía ajustar de forma precisa el caudal a tratar.

Puesto que las cargas orgánicas aplicadas inicialmente en el reactor en la operación continua eran bajas y esto suponía un incremento muy lento en la concentración de  $N-NH_x$  en el reactor, se empleó  $NH_4Cl$  en disolución como fuente externa de  $N-NH_x$ .



El BAPF se operó en régimen continuo durante 112 días, en los que se evaluó de forma diaria la carga orgánica aplicada (OLR), la relación de alcalinidad ( $r_{alc}$ ), la demanda química de oxígeno total del efluente ( $DQO_t$ ), la concentración de nitrógeno amoniacal ( $N-NH_x$ ) y el caudal de biogás ( $Q_{biogás}$ ).

En este estudio se distinguen tres periodos de operación:

Periodo	Operación	Días
A	Incremento de la concentración de $N-NH_x$	0-40
B	Operación a $N-NH_x$ constante	41-81
C	Disminución de la concentración de $N-NH_x$	82-112

### 7.6.1. Periodo A: incremento de la concentración de nitrógeno amoniacal

La estrategia seguida para el incremento de la concentración de nitrógeno amoniacal se muestra en la siguiente tabla:

Días	Dilución aplicada	Aporte de $NH_4Cl$
0-15	1:12 (85 l sangre / 1000 l)	No
16-40	1:10 (100 l sangre / 1000 l)	- Día 21 (1.000 g) - Día 39 (1.500 g)

La introducción de  $NH_4Cl$  del día 21 (1.000 g) incrementó la concentración de  $N-NH_x$  en el reactor desde 1.000 hasta 1.172 mg/l, mientras que la del día 39 (1.500 g), la incrementó desde 1.440 hasta 1.640 mg/l.

La  $DQO_t$  de la alimentación en este periodo estuvo comprendida entre 12.000 y 20.000 mg  $O_2$ /l, encontrándose en forma soluble entre el 60 y el 70%. El contenido de NKT estuvo comprendido entre 1.400 y 2.000 mg/l. El HRT en el reactor estuvo comprendido entre 7 y 11 días. En la Figura 7-41 se muestra la evolución de los diferentes parámetros de control del proceso en este periodo de estudio.

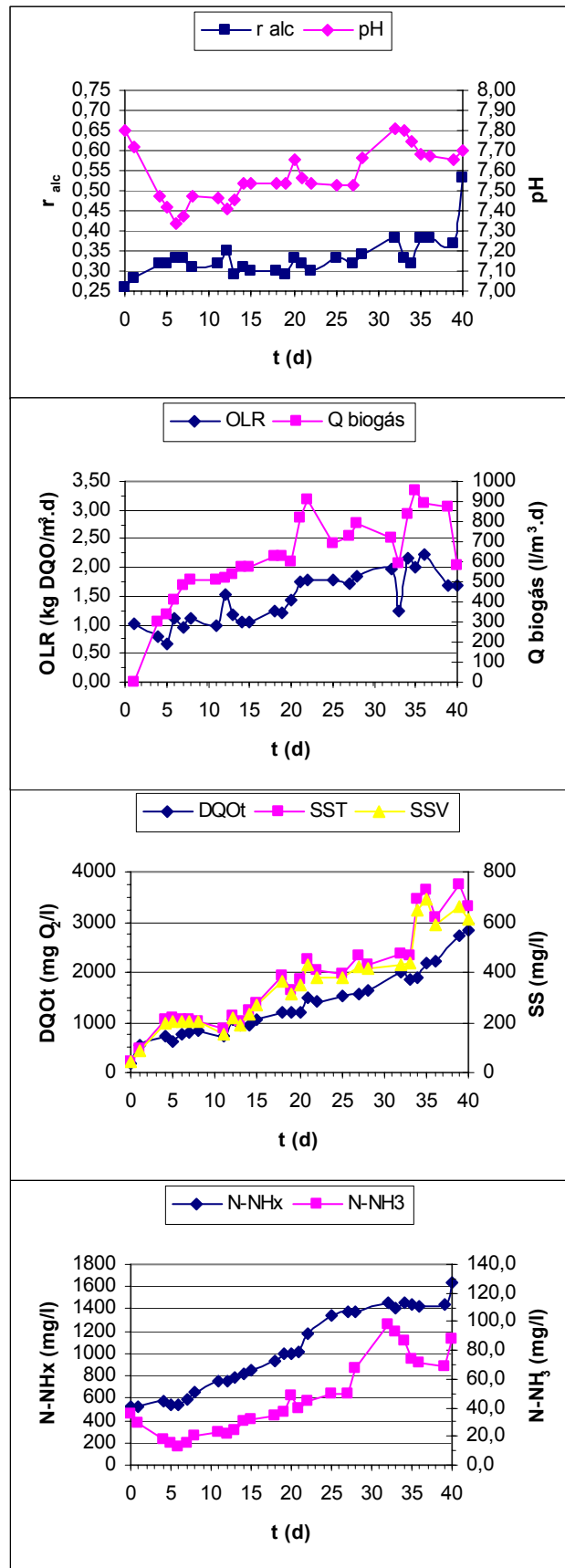


Figura 7-41. Evolución del proceso en el periodo A (días 0-40)



Durante este periodo de estudio el nitrógeno amoniacal se incrementó desde un valor inicial de 530 mg/l hasta una concentración final de 1.640 mg/l, mientras que la concentración de amoniaco libre se incrementó desde un valor de 35 mg/l hasta 88 mg/l.

El pH del reactor se mantuvo en valores comprendidos entre 7,35 y 7,80, debiéndose el incremento de su valor al progresivo aumento en la concentración de nitrógeno amoniacal. La relación de alcalinidad se mantuvo en valores moderados a lo largo del periodo de estudio, comprendidos entre 0,26 y 0,38, a pesar de doblarse la velocidad de carga orgánica, desde un valor inicial de 1 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, hasta un valor máximo de 2,25 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, poniendo de manifiesto una positiva evolución de la capacidad de tratamiento del reactor. Sin embargo, el día 40 de operación se observó un incremento muy importante en la relación de alcalinidad, que asciende desde 0,37 hasta 0,53, evidenciando una acumulación de ácidos grasos volátiles en el reactor. Este incremento de la  $r_{alc}$  estuvo asociado a la introducción de 1.500 g de NH<sub>4</sub>Cl en el reactor el día 39, y al consiguiente incremento, tanto del N-NH<sub>x</sub> desde un valor de 1.440 hasta 1.640 mg/l, como del N-NH<sub>3</sub> desde 69 hasta 88 mg/l. Estos incrementos ocasionaron que a pesar de aplicarse la misma velocidad de carga orgánica los días 39 y 40 (1,70 kg DQO/m<sup>3</sup>.d), y siendo ésta carga inferior a la aplicada en los días anteriores, la producción de biogás disminuyese bruscamente en un 33%, desde 870 hasta 580 l/m<sup>3</sup>.d, con el correspondiente incremento observado en la relación de alcalinidad. Este hecho pone de manifiesto una clara desestabilización del proceso de digestión cuando se supera el nivel de 1.500 mg/l de nitrógeno amoniacal, lo cual está de acuerdo con los resultados de inhibición de la etapa de metanogénesis por nitrógeno amoniacal, obtenidos en régimen discontinuo.

La producción diaria de biogás aumentó a lo largo de este periodo de estudio con el incremento de la carga orgánica aplicada, alcanzando una producción máxima de 958 l/m<sup>3</sup>.d el día 35, para una OLR aplicada de 2 kg DQO/m<sup>3</sup>.d.

La concentración de amoniaco alcanzada durante este periodo, no parece ser determinante por sí sola en la inhibición de la metanogénesis, puesto que a pesar de que los días de operación del 32 al 34 alcanza los valores más elevados del periodo, comprendidos entre 86 y 98 mg/l, con una concentración de N-NH<sub>x</sub> de unos 1.400 mg/l y una OLR de unos 2 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, en estos días no se observó ninguna desestabilización importante en el reactor en términos de alcalinidad o de producción de biogás. Este hecho pone de manifiesto, tal y como ya se concluyó en los estudios de inhibición en régimen discontinuo, que los procesos de desestabilización e inhibición en el reactor por nitrógeno amoniacal no están sólo asociados a



la concentración de la especie  $\text{NH}_3$ , teniendo también un papel determinante la concentración de AGV (Angelidaki y Ahring, 1993 y Angelidaki et al., 1993) y la concentración de la especie  $\text{NH}_4^+$ . Sin embargo, la elevada concentración de  $\text{NH}_3$  en esos días (33 y 34) sí tuvo un impacto importante sobre la concentración de sólidos suspendidos en el efluente, ocasionando un incremento próximo al 50%, ascendiendo desde 462 a 690 mg/l de SST, poniendo de manifiesto un desprendimiento de biomasa adherida y/o la flotación de la biomasa suspendida. Posteriormente, entre los días 35 y 39, con el mantenimiento de una concentración de  $\text{N-NH}_x$  de 1.400 mg/l, y valores de  $\text{N-NH}_3$  próximos a 70 mg/l, la concentración de SST del efluente se mantiene en valores elevados, comprendidos entre 620 y 750 mg/l, pudiendo ocasionar, en parte, una pérdida de biomasa activa del reactor.

La calidad del efluente obtenido en el reactor disminuyó a lo largo de este periodo de estudio, pasándose de una concentración de 530 a 2.850 mg  $\text{O}_2$ /l, como consecuencia del incremento en la carga orgánica aplicada y una mayor salida de sólidos en suspensión.

La flotación de biomasa anaerobia ya ha sido observada en trabajos de investigación con reactores anaerobios que tratan aguas residuales de matadero con un elevado contenido en sangre (Fuchs et al., 2003 y Ruiz et al., 1997), tanto en sistemas de biomasa suspendida (UASB) como adherida (FA). En estos estudios la flotación se vincula a la acumulación de materiales de la alimentación en el reactor, ocasionando una disminución progresiva de la capacidad de tratamiento y, finalmente, el fallo del sistema.

En la Figura 7-42 se muestra la evolución de la velocidad de eliminación y de gasificación, junto a la velocidad de carga orgánica aplicada en el reactor durante este periodo de estudio.



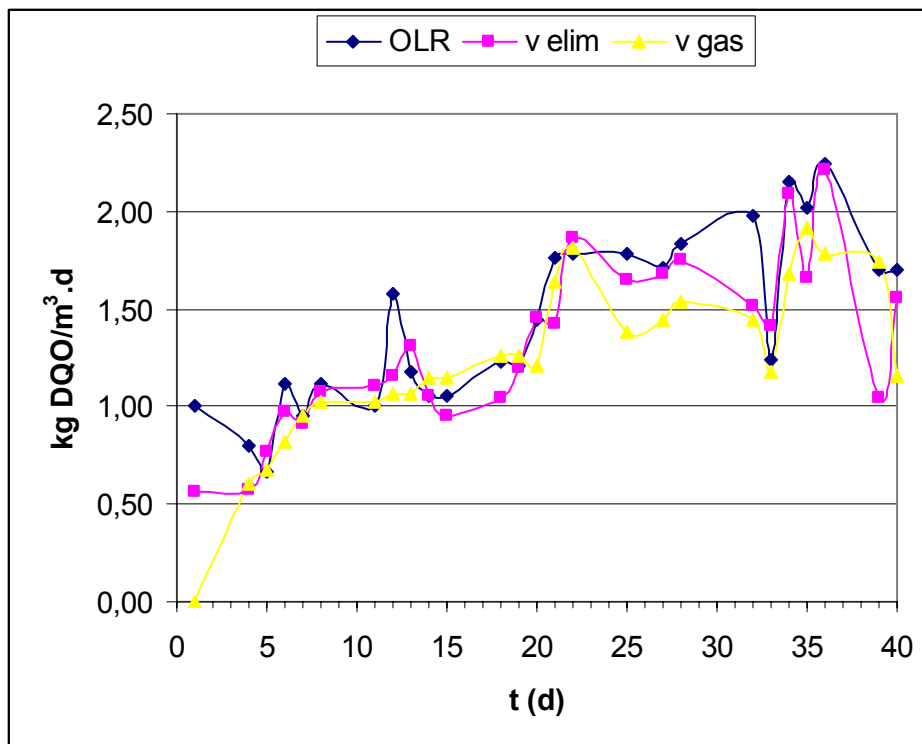


Figura 7-42. Evolución de la v elim y v gas en el periodo A (días 0-40)

Como se observa en la Figura 7-42, las velocidades de eliminación y de gasificación de materia orgánica alcanzan valores próximos durante el periodo de estudio, mostrando una misma evolución. El periodo comienza con un desfase el día 1 entre ambas velocidades, como consecuencia de la necesaria activación del proceso, tras un periodo de 15 días sin alimentación. Posteriormente la velocidad de gasificación fue ligeramente inferior a la de eliminación, como consecuencia de otros procesos de eliminación de materia orgánica ya comentados anteriormente, como la adsorción y retención de sólidos, la flotación y la síntesis de biomasa anaerobia. También se observan en momentos puntuales velocidades de gasificación superiores a las de eliminación, manifestando la biodegradación de materiales orgánicos previamente retenidos en el reactor. La velocidad de gasificación máxima de este periodo fue de 1,92 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, mientras que la velocidad de eliminación máxima fue de 2,22 kg DQO/m<sup>3</sup>.d.



### 7.6.2. Periodo B: operación a N-NH<sub>x</sub> constante

Tras alcanzarse el día 40 una concentración de nitrógeno amoniacal de 1.640 mg/l, y producirse una desestabilización en el proceso, se pasó a un segundo periodo de operación con una concentración constante de nitrógeno amoniacal por encima de 1.500 mg/l, para estudiar la aclimatación de la biomasa metanogénica a esos niveles y la evolución global del proceso en los diferentes parámetros de control.

La DQO total de la alimentación se mantuvo en valores comprendidos entre 15.050 y 18.200 mgO<sub>2</sub>/l. La DQO soluble de la alimentación estuvo comprendida entre el 71 y el 74% de la DQO total. El contenido de NKT estuvo comprendido entre 1.715 y 1.824 mg/l.

En este periodo de operación tuvo lugar una parada de la alimentación y de la recirculación y calefacción del reactor entre los días 61 y 69, como consecuencia de una avería simultánea de la bomba de alimentación y de recirculación. En este periodo de tiempo la temperatura del reactor descendió desde 35 hasta 28°C.

En la Figura 7-43 se muestra la evolución de los diferentes parámetros de control del proceso en este periodo de estudio.

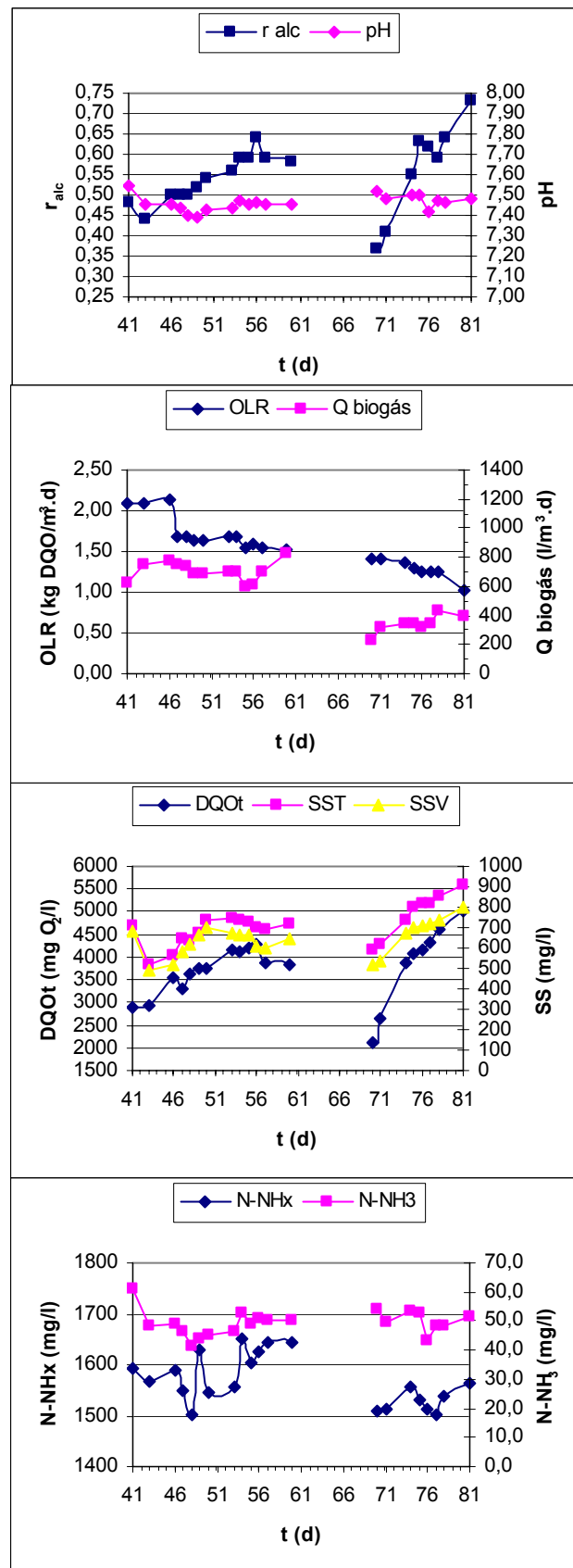


Figura 7-43. Evolución del proceso en el periodo B (días 41-81)



La concentración de nitrógeno amoniacal en este periodo se mantuvo entre 1.500 y 1.650 mg/l, mientras que la concentración de amoníaco libre estuvo comprendida entre 41 y 54 mg/l.

Entre los días 41 y 46 se aplicaron velocidades de carga orgánica superiores a 2 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, aumentando la producción de biogas desde 619 hasta 775 l/m<sup>3</sup>.d, manteniéndose la relación de alcalinidad por debajo de 0,50. Entre los días 47 y 60 se mantuvieron velocidades de carga orgánica comprendidas entre 1,53 y 1,70 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, alcanzándose una producción estable de biogás próxima a 700 l/m<sup>3</sup>.d. Esta producción de biogás es similar a la obtenida para la misma carga en el periodo A (días 0-40), donde la concentración de nitrógeno amoniacal era de unos 1.400 mg/l. Este hecho pone de manifiesto que el reactor puede operar con una producción estable de biogás con concentraciones de nitrógeno amoniacal de hasta 1.650 mg/l, y que tras una primera disminución en la producción de biogás observada al incrementarse bruscamente el nitrógeno amoniacal desde 1.450 hasta 1.650 mg/l, el reactor recupera capacidad de metanización. Sin embargo, este hecho no estabiliza el reactor en términos de alcalinidad, manteniéndose la relación de alcalinidad en valores elevados, comprendidos entre 0,50 y 0,64, indicando una continua acumulación de ácidos grasos volátiles en el reactor, que también se manifiestan en un incremento continuado de la DQO del efluente obtenido, que pasa de un valor próximo a 3.000 hasta uno superior a 4.000 mg O<sub>2</sub>/l. Este incremento en la DQO del efluente también está asociada al incremento en la concentración de sólidos volátiles en suspensión, siendo probablemente indicativo de un defecto en la retención de biomasa en el reactor.

La producción máxima de biogás en este periodo tuvo lugar el día 60, con 830 l/m<sup>3</sup>.d para una velocidad de carga orgánica de 1,53 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, situándose próxima a las producciones obtenidas en el periodo A.

Tras la obligada parada del reactor por avería entre los días 61 y 69, la DQO del efluente se redujo desde 4.000 hasta 2.000 mg O<sub>2</sub>/l, aumentando de nuevo con el arranque del proceso, hasta alcanzar un valor máximo de 5.024 mg O<sub>2</sub>/l el día 81. Entre los días 70 y 81 se redujo la velocidad de carga orgánica desde 1,40 hasta 1,02 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, y sin embargo la relación de alcalinidad se incrementó en esos días de operación, desde 0,37 hasta 0,73, manifestando una disminución en la capacidad de metanización del reactor, y la consiguiente acumulación de ácidos grasos volátiles. La producción de biogás disminuyó hasta valores próximos a 335 l/m<sup>3</sup>.d.

La parada del reactor, junto con el descenso de temperatura y la ausencia de recirculación y alimentación tuvo un impacto negativo sobre su capacidad de depuración. Tras la parada del reactor también se puso de manifiesto un importante aumento en la concentración de sólidos en suspensión en el efluente, a pesar de rebajarse la carga orgánica, evidenciando una pérdida neta de biomasa en el reactor. El día 81 la concentración de sólidos suspendidos totales en el efluente del reactor superaba los 900 mg/l.

Si se compara este efecto de la parada del reactor con los resultados obtenidos en el Capítulo 5 (Planta Milanera), se puede concluir que los efectos de la parada del reactor sobre un proceso maduro, con una biopelícula bien establecida, son mucho menores que cuando se encuentra en pleno desarrollo y además afectada negativamente por factores ambientales adversos. Sin embargo, el efecto de una disminución brusca de la temperatura tuvo un impacto negativo sobre ambos reactores (Planta Milanera y Planta Abadesa), constituyendo un factor operacional crítico para la estabilidad de este tipo de procesos.

En la Figura 7-44 se muestra la evolución de la velocidad de eliminación y de gasificación en este periodo, frente a la velocidad de carga orgánica aplicada.

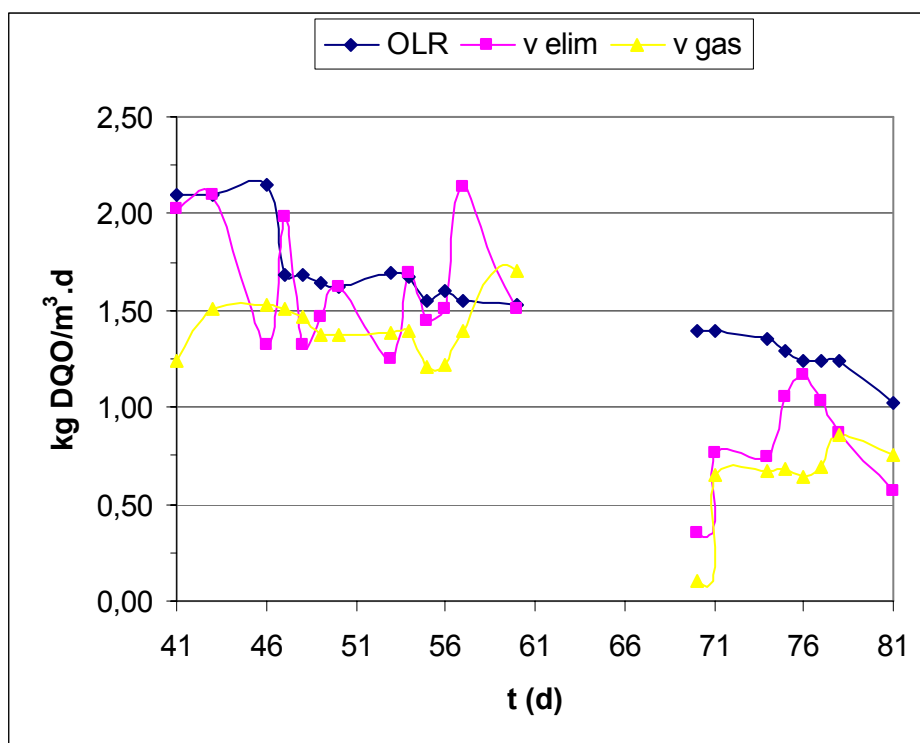


Figura 7-44. Evolución de la  $v_{elim}$  y  $v_{gas}$  en el periodo B (días 41-81)



Como se puede observar en el gráfico, la velocidad de eliminación fue casi siempre superior a la de gasificación, manifestando otras vías de eliminación de materia orgánica discutidas con anterioridad.

Entre los días 41 y 46 con una OLR superior a 2 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, se manifiesta una recuperación de la velocidad de gasificación, desde 1,00 kg DQO/m<sup>3</sup>.d del día 40 de operación, hasta un valor superior a 1,50 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, lo que indica una aclimatación de la biomasa al nivel de nitrógeno amoniacal impuesto, de 1.650 mg/l. En estos días (41-46) se alcanza una capacidad de metanización del 70% de la carga orgánica aplicada. Entre los días 46 y 60, con la disminución de la velocidad de carga a niveles de 1,55 a 1,65 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, se llega a metanizar entre el 80 y el 90% de la carga aplicada. Tras la parada del reactor, tal y como ya se ha indicado a través de otras variables de operación, la capacidad de metanización se ve considerablemente disminuida, alcanzando entre los días 71 y 77, el 45 y el 55% de la carga aplicada, que se reduce en esos días para facilitar la recuperación de la relación de alcalinidad, que permanece en niveles elevados (0,55-0,63), a pesar de la baja velocidad de carga orgánica aplicada. Al final de este periodo (día 81), con una velocidad de carga orgánica de 1 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, se metaniza de nuevo un 76%, a pesar de que en esos días la relación de alcalinidad alcanza su valor máximo desde el inicio de la operación en continuo del BAPF, alcanzando un valor de 0,73.

Se observó que el empeoramiento en el rendimiento del proceso de operación en continuo del BAPF estaba en parte asociado al incremento de sólidos en suspensión en el efluente, lo que puede ser indicativo de una pérdida neta de biomasa activa del reactor. La mayor salida de sólidos en suspensión con el efluente se encuentra asociada al incremento en el nivel de nitrógeno amoniacal por encima de 1.500 mg/l, y también con la parada del reactor. En los estudios de inhibición con la operación discontinua del reactor, el nivel de 1.500 mg/l de nitrógeno amoniacal ya ocasionaba una pérdida parcial de la actividad metanogénica, si bien no se detectó una inhibición severa hasta los 2.000 mg/l. La operación del BAPF en continuo con niveles de nitrógeno amoniacal próximos a 1.500 mg/l pone de manifiesto una pérdida neta de biomasa en el reactor. Se puede afirmar que desde un punto de vista operativo, la operación continua del reactor se encuentra comprometida para niveles de nitrógeno amoniacal próximos a 1.500 mg/l, al menos en el periodo de arranque y formación de una biopelícula madura. En este sentido, la operación estable del BAPF Milanera en esos niveles de nitrógeno amoniacal puede estar asociado a la existencia de una biopelícula madura y una



mayor cantidad de biomasa acumulada en el reactor. La mayor salida de sólidos del reactor también pone de manifiesto una menor capacidad de retención del relleno fabricado con tubos de 40 mm de diámetro, frente al de tubos de 24 mm. El mayor diámetro de los tubos de relleno evita eficazmente las obstrucciones, pero a su vez dificulta más su colonización, necesitando de un periodo de tiempo mayor para el arranque y estabilización del proceso.

### 7.6.3. Periodo C: disminución de la concentración de nitrógeno amoniacal

Puesto que la disminución de la velocidad de carga orgánica durante el periodo B no consiguió mejorar el proceso en términos de alcalinidad, se optó por rebajar también el nivel de nitrógeno amoniacal en el reactor.

En este periodo de operación se disminuyó la concentración de la alimentación a una dilución 1:15 de la sangre concentrada, teniéndose una DQO total en la alimentación comprendida entre 8.500 y 11.000 mg O<sub>2</sub>/l. La concentración de NKT en la alimentación se situó entre 850 y 1.200 mg/l.

En la Figura 7-45 se muestra la evolución de los diferentes parámetros de control del proceso.

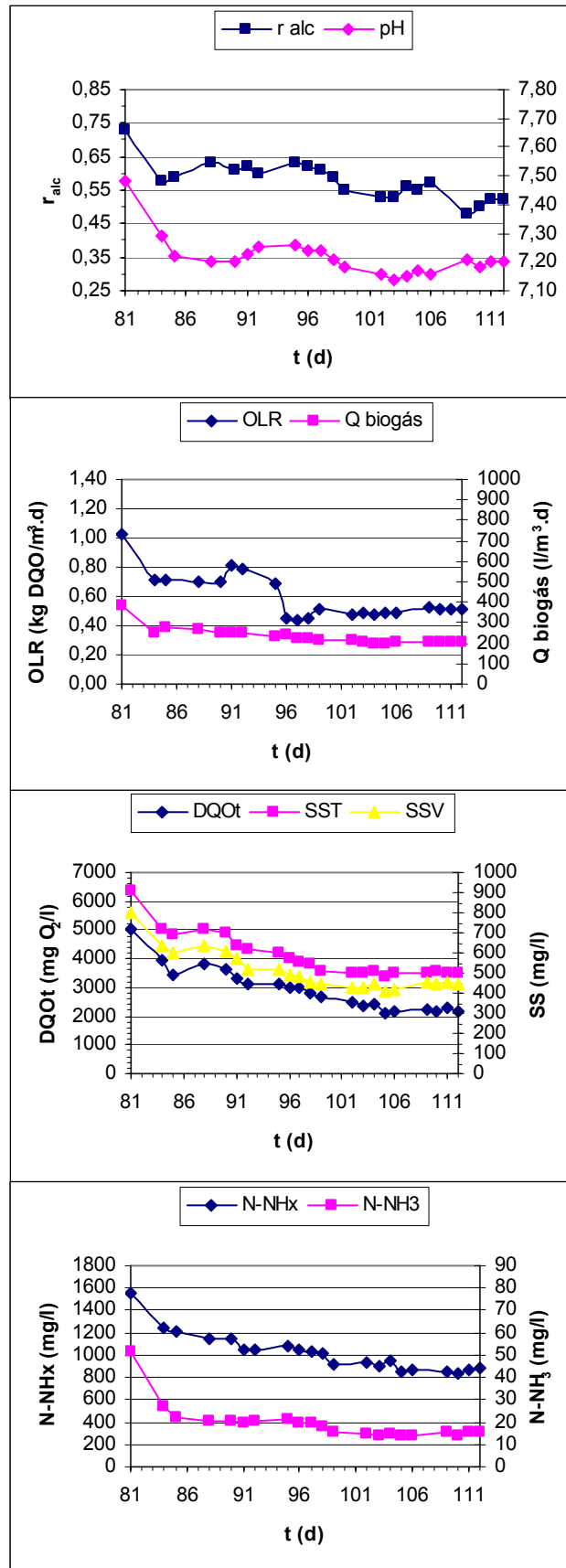


Figura 7-45. Evolución del proceso en el periodo C (82-112)





En este periodo de estudio la relación de alcalinidad no mejoró significativamente, puesto que a pesar de la disminución de la velocidad de carga orgánica desde 1,0 hasta 0,5 kg DQO/m<sup>3</sup>.d y de la concentración de nitrógeno amoniacal desde 1.560 hasta unos 850 mg/l, al final del periodo todavía se situaba en valores próximos a 0,50. Al inicio del periodo de operación en continuo (días 0-40), con concentraciones similares de nitrógeno amoniacal (800-1.200 mg/l) y cargas orgánicas superiores a 1 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, la relación de alcalinidad se mantenía en valores inferiores a 0,35, lo que pone de manifiesto un claro empeoramiento del rendimiento del proceso a lo largo de este estudio de operación en continuo. La disminución en la concentración de nitrógeno amoniacal en este periodo produjo un descenso en el pH, hasta valores situados entre 7,10 y 7,20.

La DQO del efluente disminuyó con la rebaja de la carga aplicada, alcanzando un valor final de unos 2.000 mg O<sub>2</sub>/l para una OLR de 0,5 kg DQO/m<sup>3</sup>.d y una concentración de nitrógeno amoniacal de unos 850 mg/l. Al final del periodo se alcanzaron unas producciones de biogás estables de unos 200 l/m<sup>3</sup>.d.

La concentración de sólidos suspendidos totales en el efluente se mantuvo en valores elevados incluso con las cargas orgánicas más bajas, situándose al final del periodo en unos 500 mg/l, de los que aproximadamente el 90% eran orgánicos.

En la Figura 7-46 se muestra la evolución de la velocidad de eliminación y de gasificación en este periodo, frente a la velocidad de carga orgánica aplicada.

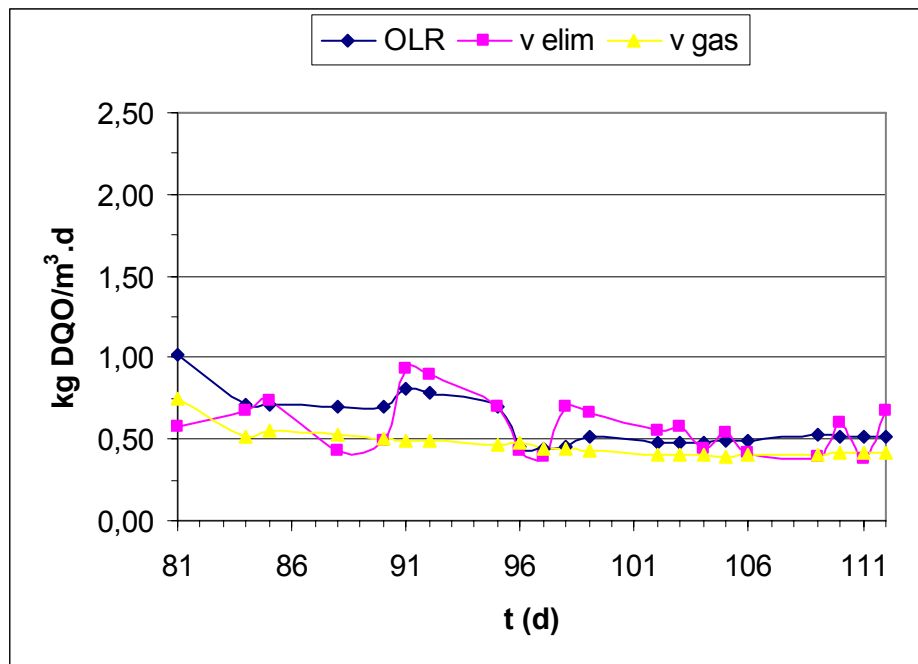


Figura 7-46. Evolución de la v elim y v gas en el periodo C (días 82-112)

En este periodo de estudio, la velocidad de eliminación se mantuvo de nuevo habitualmente por encima de la velocidad de gasificación. La velocidad de gasificación alcanza entre el 70 y el 75% de la OLR aplicada.

#### 7.6.4. Conclusiones

1. Una concentración de 1.640 mg/l de N-NH<sub>x</sub> y 88 mg/l de N-NH<sub>3</sub> da lugar a una inhibición parcial en el proceso de digestión anaerobia de sangre en régimen continuo. Estos valores se aproximan a los resultados obtenidos en el estudio de inhibición del proceso en régimen discontinuo.
2. La operación en continuo del BAPF con un nivel de N-NH<sub>x</sub> de 1.440 mg/l y de N-NH<sub>3</sub> comprendido entre 86 y 98 mg/l ocasiona un elevado incremento en la concentración de SST del efluente, que parece estar vinculado al desprendimiento de biomasa adherida y/o flotación de biomasa suspendida.
3. Es viable la operación del BAPF en régimen continuo con niveles de N-NH<sub>x</sub> comprendidos entre 1.500 y 1.650 mg/l, y de N-NH<sub>3</sub> comprendidos entre 41 y 54 mg/l, pudiéndose obtener una producción de biogás similar a la obtenida con niveles inferiores de nitrógeno. El principal inconveniente del proceso radica en que se mantienen unos valores elevados de la relación de alcalinidad, comprendidos entre



- 0,50 y 0,64, que ponen de manifiesto la existencia de desequilibrios entre la producción y consumo de AGV, haciendo el sistema más vulnerable y propenso a la acidificación. En estas condiciones de operación también se detecta una excesiva salida de sólidos volátiles en el efluente, que parece estar vinculado al arrastre de biomasa anaerobia.
4. La parada del reactor como consecuencia de una avería, y especialmente, la disminución de su temperatura desde 35 hasta 28°C, tuvo un impacto muy negativo sobre su capacidad de depuración, aumentando aún más la salida de SST en el efluente, que llegan a alcanzar una concentración de 900 mg/l.
  5. La disminución del N-NH<sub>x</sub> hasta un valor próximo a 800 mg/l y de la OLR hasta un valor de 0,5 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, apenas logró mejorar el proceso en términos de la relación de alcalinidad, que se mantuvo en valores próximos a 0,50. En estas condiciones la salida de sólidos en el efluente continuó siendo muy elevada, con valores próximos a 500 mg/l.
  6. El empeoramiento observado en el proceso anaerobio operado en continuo, parece estar asociado en parte al incremento del nitrógeno amoniacal por encima de los 1.500 mg/l, si bien la elevada concentración de sólidos suspendidos volátiles en el efluente, aún a pesar de su disminución en la alimentación del reactor, pone de manifiesto un problema de retención de biomasa en el sistema. La salida de biomasa en el efluente es un fenómeno que ha sido observado ya por otros investigadores, en la operación de reactores anaerobios con aguas residuales de matadero con un elevado contenido en sangre (Fuchs et al., 2003 y Ruiz et al., 1997), vinculándose a la acumulación de materia orgánica de la alimentación en el interior del reactor, como consecuencia de la elevada fracción particulada existente en la sangre, así como a la presencia de aceites y grasas.
  7. La salida de biomasa anaerobia del reactor también puede estar relacionada con las condiciones hidráulicas del sistema y el material de relleno empleado, si bien la velocidad ascensional impuesta en el reactor, con un valor máximo de 1 m/h, se encuentra dentro de las aplicadas en este tipo de reactores (Suraruksa et al., 2003 y Defour et al., 1994).



## **8. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN MBR SUMERGIDO AEROBIO A ESCALA PILOTO**



## *8.1. Criterios de selección de la configuración de MBR*

Como ya se indicó en el apartado 3.5.5, los MBR tienen dos configuraciones principales, la externa y la sumergida. Cada configuración presenta una serie de ventajas e inconvenientes, que se encuentran recogidas en el apartado 3.5.6.

La configuración que presenta un mayor número de ventajas, entre las que destacan, su simplicidad de operación, su potencial aplicación a plantas depuradoras convencionales ya existentes y unos menores requerimientos energéticos en su operación, es la configuración sumergida. La configuración externa puede presentar un mayor potencial de aplicación para los sistemas MBR anaerobios, debido a que la creación de una turbulencia adecuada para la filtración de las membranas sumergidas es más compleja y además la concentración máxima de biomasa admisible es inferior a la de los sistemas externos.

La configuración sumergida permite operar con presiones transmembrana bajas, lo que repercute favorablemente en los costes del proceso, debido tanto a un ahorro importante en los costes energéticos de la filtración, como a un menor consumo de reactivos químicos, debido a que el menor ensuciamiento de la membrana permite reducir las necesidades de su limpieza química.

La configuración sumergida es la más empleada en el tratamiento de aguas residuales urbanas, mientras que en el tratamiento de aguas residuales industriales hay un mayor equilibrio entre ambas configuraciones, si bien la configuración sumergida es la que presenta un mayor potencial de crecimiento. En cualquier caso la aplicación industrial de los MBR es todavía escasa en España, constituyendo una tecnología a desarrollar e implantar en el futuro.

En base al mayor número de ventajas que presenta, se optó por la construcción de un MBR sumergido interno a escala piloto para el tratamiento avanzado del efluente anaerobio obtenido en el tratamiento de aguas residuales de matadero con elevado contenido en sangre. El objetivo principal del tratamiento en un sistema MBR es obtener un efluente de calidad suficiente para el vertido a cauce público, incluso en aquellas zonas clasificadas como sensibles, aunque tampoco es descartable la reutilización del agua obtenida en aplicaciones sanitariamente seguras (RD 1620/2007 de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de aguas depuradas).



## 8.2. Características del módulo de membrana experimental

La disponibilidad de membranas sumergidas en el mercado para la realización de estudios a escala piloto es muy limitada.

La mayoría de grandes fabricantes como Zenon<sup>®</sup> (fibras huecas) y Kubota<sup>®</sup> (membranas planas) no suministran sueltos los módulos de membrana necesarios para un dimensionado a escala piloto, y sólo los comercializan montados en sus plantas piloto prediseñadas. Estos MBR piloto comerciales admiten pocas modificaciones y además presentan precios muy elevados, lo que hizo descartar su adquisición.

La empresa Porous Fibers<sup>®</sup> fabrica en España membranas de fibras huecas y comercializa módulos de un tamaño adecuado para aplicaciones a escala piloto, pudiéndose además escoger la superficie de membrana instalada en el módulo. El nombre comercial de la membrana empleada en sistemas MBR es Micronet R<sup>®</sup>, la cual está fabricada con refuerzo interior de poliamida y piel filtrante de fluoruro de polivinilideno (PVDF). En la Tabla 8-1 se muestran las principales características de esta membrana de fibra hueca, y en la Figura 8-1 se muestran las dimensiones del módulo piloto de fibras huecas Micronet R<sup>®</sup> seleccionado.

Tabla 8-1. Características de la membrana Micronet R<sup>®</sup>

Tamaño nominal de poro (micras)	0,40
Volumen libre de poros en la fibra	65%
Diámetro exterior de la fibra (mm)	2,40
Diámetro interior de la fibra (mm)	1,10
Permeabilidad agua osmotizada (l/h.m <sup>2</sup> .bar)	200
Presión transmembrana máxima (bar)	0,55
Presión máxima contralavado (bar)	2,50

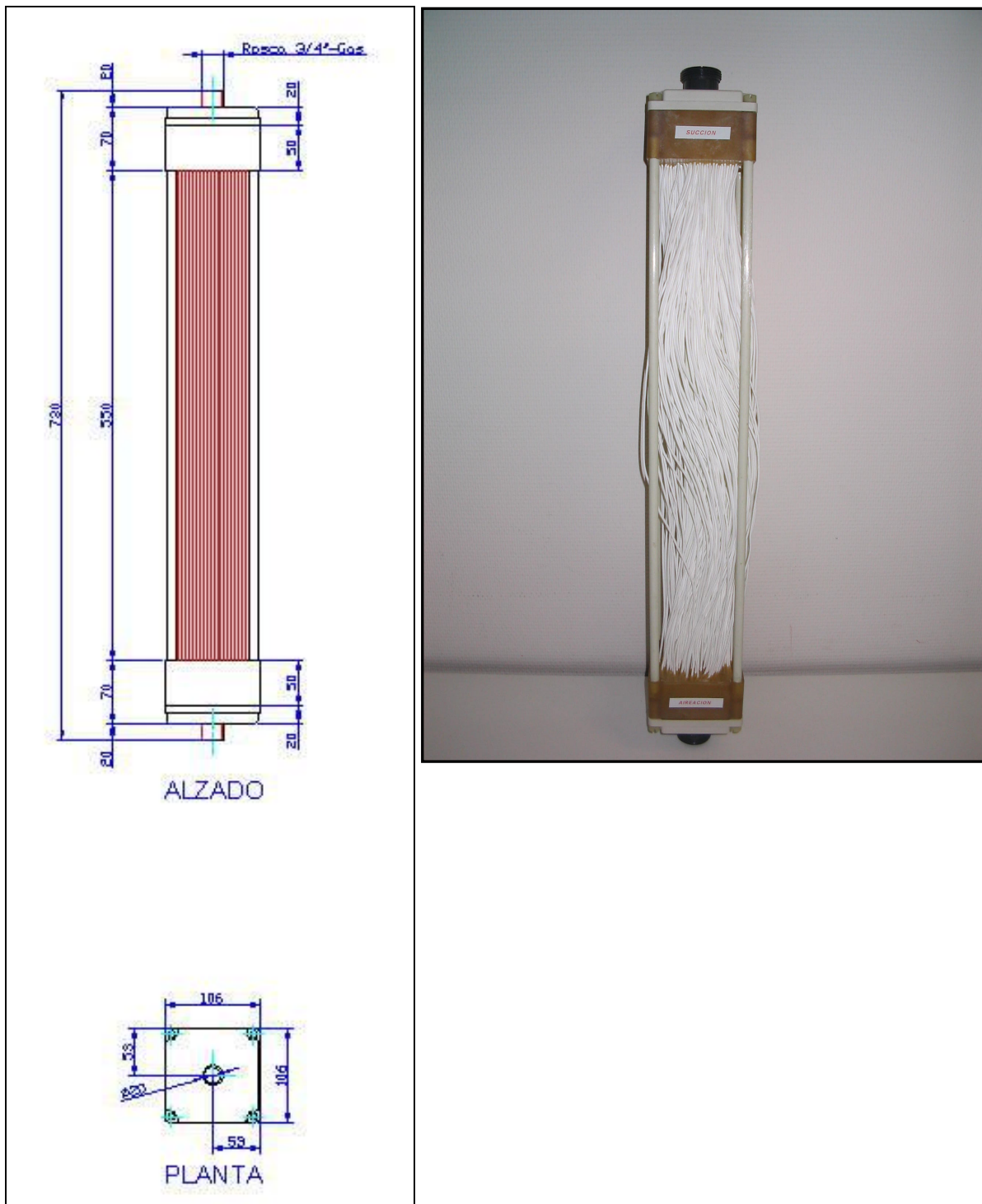


Figura 8-1. Dimensiones (mm) e imagen del módulo piloto de fibras huecas

La superficie total de membrana en el módulo seleccionado es de  $1 \text{ m}^2$ . La aireación interna del módulo con burbuja gruesa (*scouring*) se efectúa a través de cinco tubos de polietileno de 2 mm de diámetro interno instalados en la parte inferior del módulo, entre las fibras. Este



burbujeo grueso permite un mejor desprendimiento de aquellos sólidos que se puedan acumular entre las fibras durante la operación de filtración.

La operación de las membranas de fibras huecas requiere alternar ciclos de filtración con ciclos de contralavado, cuya función es limitar una deposición excesiva de sólidos sobre las membranas. Este modo de operación permite obtener flujos de permeado estables y alargar el periodo de tiempo entre las operaciones de limpieza química. Los ciclos de operación propuestos por el fabricante de las membranas son 30 minutos de filtración y 30 segundos de contralavado. El contralavado se efectúa con el propio permeado de la membrana, que se recoge en un tanque a tal efecto.

### 8.3. Dimensionado biológico del MBR

El dimensionado del reactor se hizo en base a la capacidad de filtración teórica del módulo piloto de fibras huecas y a las características del efluente anaerobio a tratar.

Conforme a las especificaciones del fabricante, la densidad de flujo nominal de este tipo de membranas es de 20 l/h.m<sup>2</sup>, por lo que la capacidad de filtración del módulo se estimó en 20 l/h ó 480 l/d.

Puesto que las características del efluente anaerobio son dependientes de la concentración de sangre y la carga aplicada, para el dimensionado del MBR se consideraron los valores máximos previsibles, que se encuentran recogidos en la Tabla 8-2:

Tabla 8-2. Características del efluente anaerobio

Parámetro	Valor (mg/l)
DQO <sub>t</sub>	6.500
DQO <sub>s</sub>	3.500
DBO <sub>5,t</sub>	2.000
DBO <sub>5,s</sub>	1.250
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.500
SST	2.400
SSV	2.300
AP	1.680





El proceso biológico se diseñó en base a las constantes cinéticas que se recogen en la Tabla 8-3 y en la Tabla 8-4, extraídas de Metcalf y Eddy, 1999:

Tabla 8-3. Coeficientes cinéticos para bacterias heterótrofas a 20°C

<b>Coefficiente</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valor</b>
$\mu_m$	g SSV/g SSV.d	6,0
$K_s$	g DQO <sub>b</sub> /m <sup>3</sup>	20,0
Y	g SSV/g DQO <sub>b</sub>	0,40
$K_d$	g SSV/g SSV.d	0,12
$f_d$	adimensional	0,15

Tabla 8-4. Coeficientes cinéticos para bacterias nitrificantes a 20°C

<b>Coefficiente</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valor</b>
$\mu_m$	g SSV/g SSV.d	0,75
$K_N$	g N-NH <sub>x</sub> /m <sup>3</sup>	0,74
$K_O$	g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	0,50
Y	g SSV/g N-NH <sub>x</sub>	0,12
$K_d$	g SSV/g SSV.d	0,08
$f_d$	adimensional	0,15

La temperatura de diseño del proceso fue de 25°C, en base a la temperatura esperada para el efluente anaerobio almacenado, aplicándose el coeficiente de corrección de temperatura necesario sobre los coeficientes cinéticos a 20°C empleados.

Para el desarrollo de bacterias nitrificantes se consideró una concentración de oxígeno disuelto en el reactor de 2 mg/l, resultando un tiempo de retención celular mínimo de 2,3 d. Aplicando un factor de seguridad de 3,5 veces el  $SRT_{min}$ , el SRT de diseño del MBR se situó en 8 días. Para una concentración de sólidos suspendidos en el licor de mezcla de 10.000 mg/l, el volumen de reactor necesario se estimó en 980 l.



En la Tabla 8-5 se muestran de forma resumida los principales parámetros de operación conforme a la modelización matemática del proceso biológico aerobio efectuada:

Tabla 8-5. Parámetros de diseño del MBR

<b>Parámetro diseño</b>	<b>Valor</b>
V útil reactor (m <sup>3</sup> )	0,98
SRT (d)	8,00
HRT (d)	2,00
F/M (kg DBO/kg SSVLM.d)	0,11
OLR (kg DBO/m <sup>3</sup> .d)	0,97
OLR (kg DQO/m <sup>3</sup> .d)	3,12
NLR (kg N/m <sup>3</sup> .d)	0,74
Demanda oxígeno (kg O <sub>2</sub> /d)	3,70
Aireación requerida (Nm <sup>3</sup> /h)	7,20
Purga licor mezcla (m <sup>3</sup> /d)	0,12

La relación alimento/microorganismo (F/M) obtenida para el proceso se encuentra en la parte baja del intervalo de operación propuesto para procesos de nitrificación de una sola etapa, que se sitúa entre 0,10 y 0,25 kg DBO/kg SSVLM.d, al igual que el tiempo de retención celular, donde el intervalo recomendado se sitúa entre 8 y 20 días (Metcalf y Eddy, 1999).

La velocidad de carga orgánica (OLR), con un valor de 3,12 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, y la velocidad de carga nitrogenada (NLR), con un valor de 0,74 kg N/m<sup>3</sup>.d, se sitúan netamente por encima de los valores empleados en los procesos convencionales de nitrificación/desnitrificación, desarrollados en sistemas de fangos activados, donde la OLR se limita a 1-2 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, mientras que la NLR se limita a tan sólo 0,10 kg N/m<sup>3</sup>.d (Oyanedel, et al., 2003). La oxidación biológica de la elevada carga nitrogenada constituye una de las principales dificultades del tratamiento avanzado del efluente anaerobio obtenido en el tratamiento de aguas residuales con elevados contenidos proteicos, constituyendo un factor innovador y particular de este trabajo.

#### 8.4. Características del MBR a escala piloto

El MBR piloto en configuración sumergida interna se construyó con un depósito cilíndrico fabricado en poliéster reforzado con fibra de vidrio (PRFV) de 6 mm de espesor. El depósito tiene unas dimensiones de 1.000 mm de diámetro y 1.500 mm de altura, lo que le otorga un volumen total de 1,18 m<sup>3</sup>. El depósito cuenta con un rebosadero de emergencia de 2" situado a 150 mm de la parte superior, por lo que el volumen efectivo del reactor es de 1,06 m<sup>3</sup>. A 80 mm de la parte inferior el depósito cuenta con una tubería de 2" para la purga y vaciado del reactor. Dada la elevada agitación que provoca la aireación del reactor, el depósito cuenta en la parte superior con un "tranquilizador" en el que se encuentran instaladas las varillas de control de nivel del agua en el reactor.



Fotografía 8-1. Control de nivel con *tranquilizador*

El efluente anaerobio se almacena en un depósito intermedio de 300 l, desde donde se alimenta el MBR por medio de una bomba sumergida, marca Royal de 350W, acoplada a un tubo de PVC flexible de 1". El exceso de efluente anaerobio se descarga por rebose en el sumidero de la planta piloto mediante una tubería de PVC de 1 ½".

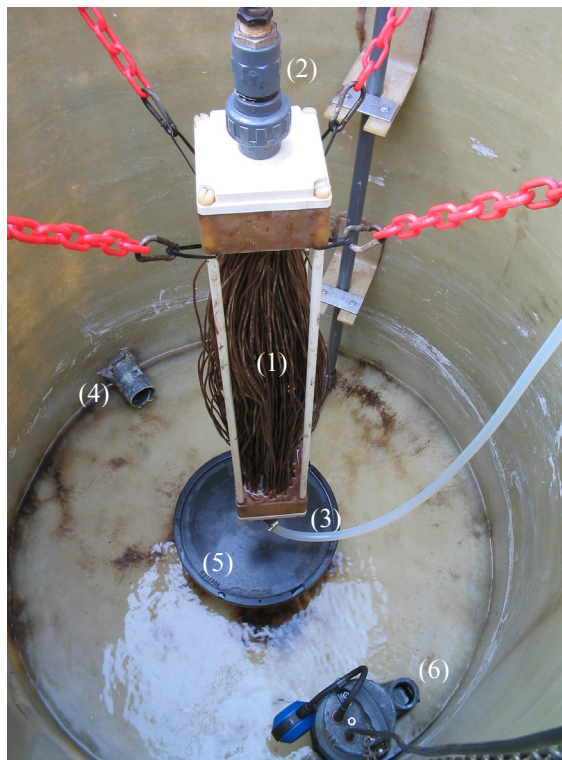
La aireación del reactor y del módulo de membranas se efectúa mediante una soplante de canal lateral, marca Hailea, de 600 W de potencia. La línea de aire está construida en PVC de ¾" (16 atm), y cuenta con un rotámetro marca Tecfluid (0-13 Nm<sup>3</sup>/h), calibrado a 0,2 bar y 30°C y una válvula de aguja para la regulación del caudal. La línea de aire también cuenta con una electroválvula Danfoss NC de presión diferencial cero que deriva una parte del aire

aportado por la soplante, al módulo de fibras huecas, para su limpieza con burbuja gruesa durante los contralavados de la membrana.

La aireación del reactor se efectúa mediante un difusor de disco, marca Roediger, de 31 cm de diámetro y provisto de una membrana de EPDM, con un caudal de trabajo de 1-10 Nm<sup>3</sup>/h.

Para la realización de estudios del comportamiento hidráulico de la membrana sin introducción de aire de agitación, se instaló en el reactor una bomba sumergida, Prinze Vórtex A10, con una potencia de 600W, que proporcionaba la agitación necesaria al módulo de fibras huecas.

El módulo de fibras huecas se encuentra suspendido en el reactor mediante cuatro cadenas plásticas y cuenta con acoplamientos de tuerca-unión de 3/4" para la línea de aireación y filtración/contralavado. La tubería de aireación del módulo es de silicona (16/12 mm) y está provista de una pinza Hoffman para la regulación del caudal de aireación gruesa aportada al módulo en los contralavados. La tubería de filtración/contralavado también es de silicona pero con un espesor de pared más elevado (16/8 mm), con el fin de evitar su deformación con el vacío aplicado en la operación de la membrana. La selección de tubería flexible de silicona se basó en facilitar la extracción del módulo del reactor para efectuar las limpiezas químicas.



Fotografía 8-2. Interior del MBR

En la Fotografía 8-2 se muestra el módulo de fibras huecas (1) suspendido en el reactor mediante cadenas plásticas, con dos conducciones acopladas, la superior (2) para la succión del permeado, y la inferior (3) para la introducción de aire de limpieza (burbuja gruesa o *scouring*). En la parte inferior del reactor se observa la tubería de purga (4), el difusor de membrana en el centro (5) y la bomba sumergida empleada para la agitación del reactor en la operación sin aire (6).

Puesto que el efluente anaerobio alimentado al sistema MBR contenía elevadas concentraciones de nitrógeno amoniacal y el proceso de nitrificación biológica requería del aporte de alcalinidad externa, fue necesario instalar un sistema de control de pH mediante la dosificación de ácido/base para mantener valores constantes y adecuados del pH durante su operación (1). De la misma forma, la elevada aireación del sistema hacía necesaria la dosificación de antiespumante, especialmente en el arranque del proceso (2). Estas conducciones se pueden apreciar en el MBR en funcionamiento (Fotografía 8-3).



Fotografía 8-3. Detalle del MBR en funcionamiento

La línea de salida del permeado, por la que también se realiza el contralavado, cuenta con un vacuómetro de glicerina con un fondo de escala adecuado y una bomba peristáltica Cole Parmer Masterflex L/S Easy-Load II 6-600 rpm provista de un tubo Masterflex de Norprene® (6404-18), por ser el material que reúne mejores condiciones para la operación a vacío. Para la acumulación del permeado que se debe emplear en el contralavado, éste se almacena en un

depósito de plástico de 20 l, provisto de un rebose con tubería de PVC flexible de 1", que descarga el agua tratada en el sumidero instalado en la planta piloto.

En la Figura 8-2 se muestra un diagrama de la instalación del MBR piloto:

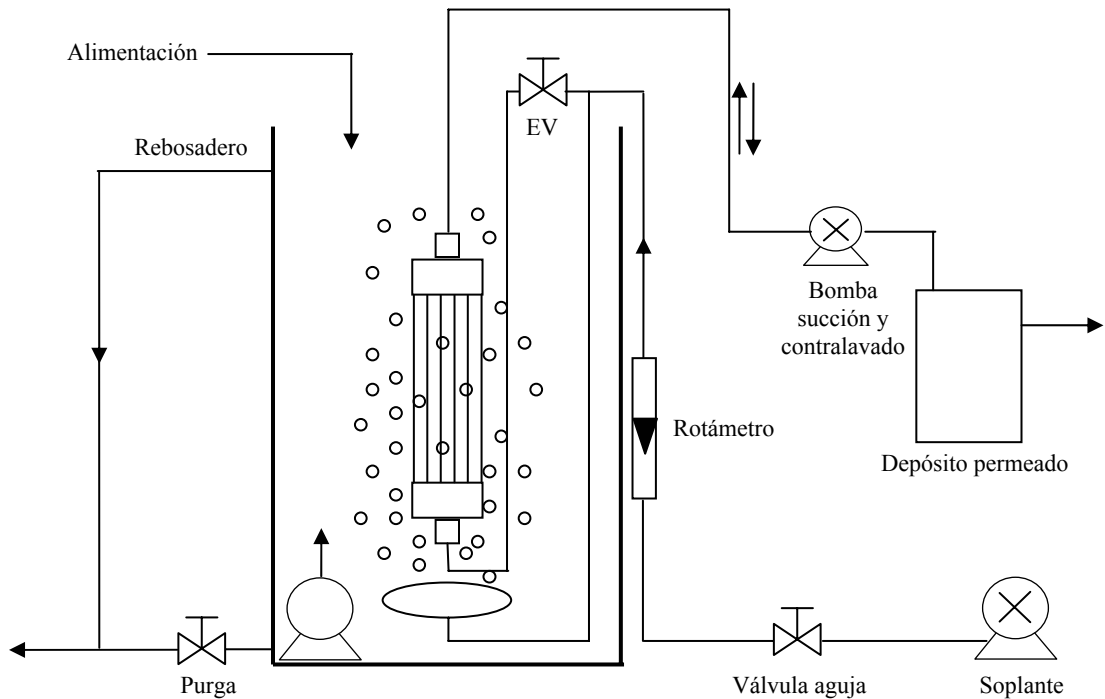


Figura 8-2. Diagrama del MBR piloto

En la Fotografía 8-4 se muestra una vista general de la planta piloto completa, con los dos reactores piloto y los diferentes elementos auxiliares.



Fotografía 8-4. Vista global de la planta piloto



## 8.5. Automatización y control del proceso

En los siguientes apartados se muestran las estrategias de control empleadas en la operación del MBR:

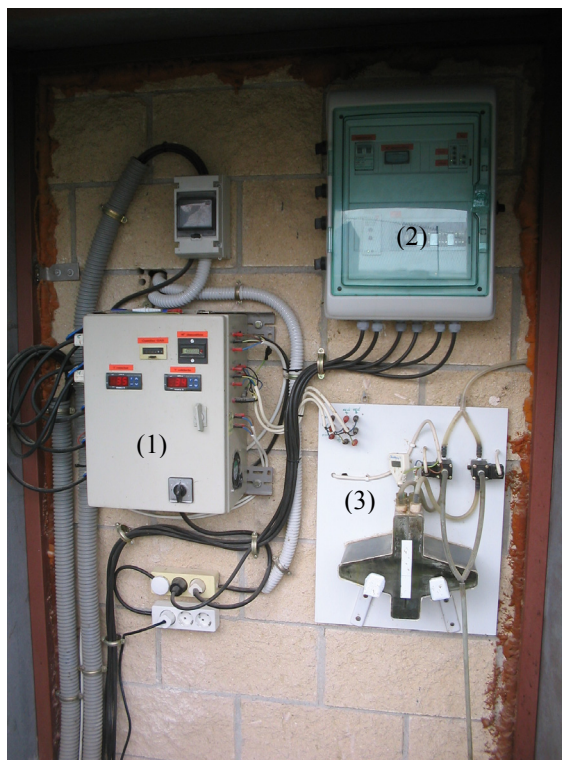
- *Alimentación del reactor:* se efectúa en base al nivel de agua en el reactor, mediante un sensor conductivo de nivel que actúa sobre la bomba sumergida de alimentación. Cada pulso de alimentación, delimitado por una señal de mínimo y una de máximo en el nivel del tanque, equivale a 40 l de efluente anaerobio. El contador de pulsos digital instalado en el cuadro eléctrico permite calcular el caudal de agua tratado diariamente en el MBR.
- *Aireación:* la soplante funciona de forma continua y el caudal de aire aportado se regula de forma manual. La operación de burbujeo grueso (*scouring*) sobre el módulo de membrana se efectúa durante el contralavado de forma temporizada, conforme a los ciclos de filtración/contralavado seleccionados en el temporizador cíclico.
- *Filtración/contralavado:* el funcionamiento reversible de la bomba peristáltica instalada en la línea de permeado permite efectuar la operación de filtración y contralavado con una única bomba, lo que simplifica el circuito y disminuye los tiempos muertos. El principal inconveniente de esta configuración es que no permite independizar la velocidad de giro de la bomba en la operación de filtración de la de contralavado. La bomba peristáltica empleada contaba con un controlador de velocidad y de sentido de giro de accionamiento manual. El interruptor de tres posiciones del controlador de la bomba (giro antihorario/paro/giro horario), se sustituyó por un accionamiento eléctrico mediante relés, que permitía automatizar su funcionamiento. La velocidad de giro de la bomba se seleccionaba de forma manual. La duración de los ciclos de filtración y contralavado se seleccionaban mediante un temporizador cíclico asimétrico. Mediante dos retardadores de arranque, se efectuaba una parada de la bomba durante algunos segundos, en los cambios de operación de filtración a contralavado y viceversa. Estas paradas de la bomba permiten la relajación de la membrana entre los cambios de operación de presión a vacío y viceversa, aumentando su tiempo de vida y mejorando el rendimiento de la limpieza en el contralavado.

- *Control del pH:* se efectuaba mediante una bomba dosificadora de pistón-membrana con control de pH, marca Dosim FMS-pH. En función del pH del reactor se dosificaba HCl diluido o una disolución de NaOH. También se instaló una bomba dosificadora de antiespumante que era temporizada en función de la producción de espumas observada.

Los elementos de control y automatización del MBR se integraron en un cuadro eléctrico:

- Interruptor magnetotérmico general
- Contador digital de pulsos
- Interruptores de tres posiciones (marcha/paro/automático)
- Temporizador cíclico asimétrico Carlo Gavazzi DCB51
- Retardador de arranque Carlo Gavazzi
- Controlador de nivel Carlo Gavazzi S196166

En la Fotografía 8-5 se muestra el interior de la caseta de control de la planta piloto, con la caja eléctrica de control del reactor anaerobio (1), la de control del MBR (2) y el gasómetro (3).



Fotografía 8-5. Interior de la caseta de control







## **9. ESTUDIO DE LA OPERACIÓN COMBINADA DEL REACTOR ANAEROBIO DE PELÍCULA FIJA (BAPF) CON EL REACTOR BIOLÓGICO DE MEMBRANA (MBR) EN ESCALA PILOTO**



## 9.1. Introducción

El tratamiento anaerobio del agua residual cuenta con las ventajas ya enumeradas que presentan estos procesos, pero también con sus inconvenientes, entre los que se encuentra la baja calidad del efluente obtenido. El tratamiento anaerobio de aguas residuales de matadero con un elevado contenido en sangre genera efluentes de calidad insuficiente para su vertido directo a cauce público, siendo especialmente problemático, en este caso, su contenido nitrogenado, que puede incluso llegar a limitar su vertido en redes de saneamiento municipal. Si se sustituye el tratamiento anaerobio de este tipo de aguas, por una única etapa aerobia, los costes de depuración se multiplican, tanto en los volúmenes de reactor necesarios, como en los requerimientos de aire para el proceso y los costes de gestión de los fangos en exceso.

El inconveniente que presenta el tratamiento anaerobio, en lo que a la calidad del efluente obtenido se refiere, queda resuelto con la aplicación de una posterior etapa de tratamiento aerobio. La combinación de un pretratamiento anaerobio de alta carga con una posterior etapa de afinado aerobio, se presenta como un proceso idóneo desde el punto de vista técnico-económico. La eliminación por vía anaerobia de una fracción mayoritaria de la carga orgánica, disminuye considerablemente los costes del posterior tratamiento aerobio, cuya función se limita a un afinado final antes del vertido, tanto para la eliminación de materia orgánica como nitrogenada.

Los elevados niveles de nitrógeno amoniacal presentes en el efluente anaerobio de los sistemas que tratan aguas residuales de naturaleza proteica, exigen de un tratamiento biológico de nitrificación/desnitrificación antes de su vertido final.

El  $N-NH_x$  no sólo actúa como un inhibidor de los procesos anaerobios, sino que en concentraciones elevadas también puede afectar a las poblaciones aerobias nitrificantes, tal y como se indica en detalle en el apartado 3.4.4. Las concentraciones elevadas de  $N-NH_x$ , especialmente en su forma no ionizada  $NH_3$ , afectan tanto a las poblaciones *AOB* (*Ammonium Oxidizing Bacteria*), como a las poblaciones *NOB* (*Nitrite Oxidizing Bacteria*), pudiendo llegar a ocasionar una completa inhibición del proceso de nitrificación.

Otro efecto negativo que presenta una elevada concentración de  $N-NH_x$  sobre la biomasa aerobia es que disminuye su decantabilidad, pudiendo afectar gravemente a la etapa de separación en el decantador secundario, con la consiguiente salida de sólidos en el efluente. Este efecto es debido a que el  $NH_3$  disminuye tanto la hidrofobicidad celular, como la



producción de exopolisacáridos, dificultando la formación de agregados bacterianos adecuados (Yang et al., 2004 y Harris y Mitchel, 1973). La hidrofobicidad celular y la segregación de exopolisacáridos presentan un papel muy importante en los procesos de biofloculación, así como en la formación de biopelículas y gránulos, tanto en condiciones aerobias como anaerobias (Tay et al., 2001; Bossier y Verstraete, 1996 y Schmidt y Ahring, 1996).

La principal limitación de la nitrificación biológica estriba en la baja velocidad de crecimiento y la sensibilidad a los factores ambientales de las poblaciones bacterianas responsables del proceso, lo que hace necesario operar el proceso con elevadas edades celulares (SRT), que además deben aumentar a medida que disminuye la temperatura del proceso, lo cual es problemático en las regiones con climas fríos. En los sistemas aerobios convencionales, la operación con un SRT elevado se traduce en la necesidad de un reactor de mayor volumen, y por lo tanto, una mayor superficie y un mayor coste en su construcción. Además, cualquier deficiencia en la decantabilidad del fango puede llegar a ocasionar el colapso del proceso de nitrificación, en caso de no alcanzarse el SRT mínimo necesario.

Estos inconvenientes, inherentes al proceso de nitrificación biológica, se ven potenciados en el caso del tratamiento de efluentes anaerobios con un elevado contenido orgánico y nitrogenado, por lo que si se tienen en cuenta todos los factores que afectan al tratamiento aerobio de afinado, junto a las exigentes normativas de vertido en las zonas declaradas como sensibles, el tratamiento avanzado en reactores biológicos de membrana (MBR) se presenta como una tecnología que puede dar respuesta a todos los requerimientos exigidos al vertido. Las ventajas y desventajas de este tipo de sistemas ya se expusieron en el apartado 3.5.4, destacando la completa retención de la biomasa formada, lo que permite un perfecto control del SRT y poder operar con valores muy elevados de éste, lo que favorece el desarrollo de microorganismos de crecimiento lento, como los implicados en la nitrificación.

Para efectuar el estudio de viabilidad del afinado final del efluente anaerobio se optó por la construcción de un MBR sumergido interno a escala piloto, que permitiese trasladar de forma más simple los resultados obtenidos a la escala industrial.

En este estudio se evaluó el rendimiento de eliminación de materia orgánica del proceso, así como la eliminación de nitrógeno amoniacal. También se evaluó la acumulación y crecimiento de biomasa en el MBR operando con SRT elevados, así como el rendimiento hidráulico de la membrana en diferentes condiciones de operación.



En el estudio efectuado para el tratamiento de aguas residuales de matadero de elevado contenido en sangre mediante la combinación de dos sistemas piloto, uno anaerobio de película fija y otro aerobio de membrana, se muestran los rendimientos de ambos sistemas y las estrategias operativas empleadas.

## 9.2. *Objetivos*

- Evaluar la estabilidad del proceso anaerobio y su evolución en la capacidad de carga orgánica.
- Evaluar el rendimiento de eliminación de materia orgánica en cada sistema y en su conjunto.
- Evaluar el rendimiento de eliminación de nitrógeno amoniacal en el sistema MBR.
- Determinar los ciclos de filtración y contralavado más adecuados, mediante la realización de estudios de filtración de las membranas, bajo diferentes condiciones de operación.
- Determinar las condiciones de operación más adecuadas para la limpieza química de las membranas.
- Determinar las condiciones óptimas de operación del MBR fundamentalmente en lo que respecta a los ciclos de operación de la membrana y la frecuencia necesaria de las limpiezas químicas.

## 9.3. *Operación del BAPF durante su combinación con el MBR*

### 9.3.1. Periodo de operación previo a su combinación

Tras los estudios efectuados en la operación continua del BAPF a diferentes concentraciones de nitrógeno amoniacal (apartado 7.7.), el reactor se operó con una baja velocidad de carga orgánica de 0,6 kg DQO/m<sup>3</sup>.d y con una concentración de nitrógeno amoniacal comprendida entre 950 y 1.000 mg/l, con el objeto de mantener su actividad biológica durante los 22 días de operación que transcurrieron hasta su acoplamiento con el sistema MBR. La concentración de sangre en la alimentación del BAPF fue del 5% en volumen, lo que otorgaba una DQO a la alimentación de 9.000 mg O<sub>2</sub>/l. Durante este periodo se pudo completar la instalación del MBR piloto.



El comportamiento del BAPF tras los estudios de inhibición por nitrógeno amoniacal en su operación en continuo, y previo a su acoplamiento con el MBR se muestra en la Figura 9-1 y en la Figura 9-2

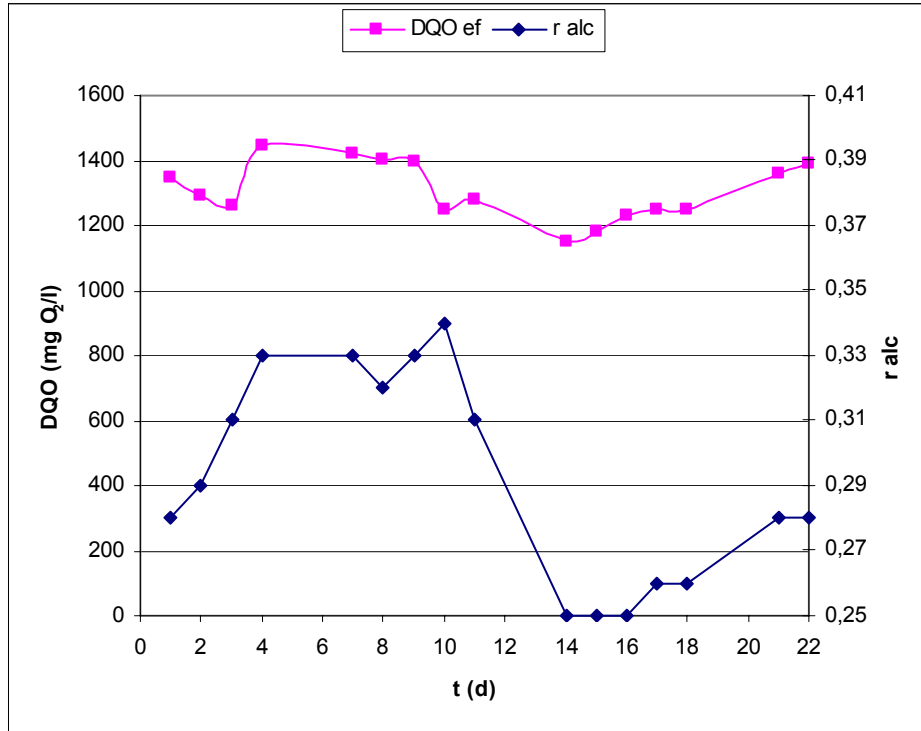


Figura 9-1. Evolución del BAPF previo a su combinación con el MBR

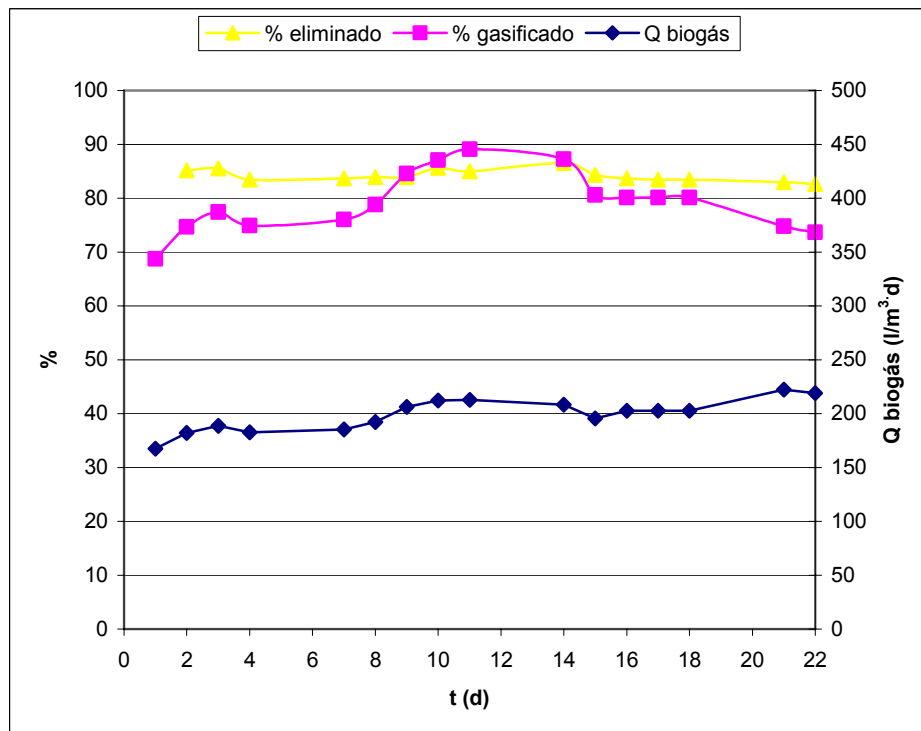


Figura 9-2. Rendimiento del BAPF previo a su combinación con el MBR



El reactor mostró un comportamiento estable bajo las condiciones de operación impuestas en este periodo, obteniéndose un efluente con una DQO comprendida entre 1.200 y 1.400 mgO<sub>2</sub>/l, y una relación de alcalinidad estable y adecuada, de entre 0,25 y 0,34. La producción de biogás aumentó a lo largo del periodo, desde 170 hasta 220 l/m<sup>3</sup>.d, lo que otorgó un rendimiento de eliminación de materia orgánica comprendido entre el 80 y el 85%, junto a un rendimiento de metanización comprendido entre el 70 y el 90%. Tras este periodo de mantenimiento del BAPF en condiciones estables, dio comienzo su operación combinada con el sistema MBR.

### 9.3.2. Operación en serie del BAPF con el MBR

El funcionamiento del BAPF y el MBR en serie se evaluó durante un periodo de 197 días. La estrategia de operación del BAPF durante su combinación con el MBR, se basó en efectuar diluciones de la sangre procedente del matadero comprendidas entre un 5 y un 10%, en función de su concentración de nitrógeno, con objeto de mantener la concentración de nitrógeno amoniacal en el BAPF en valores comprendidos entre 800 y 1.200 mg/l. Entre los días 175 y 185 de operación se operó con valores más elevados del nitrógeno amoniacal, comprendidos entre 1.200 y 1.400 mg/l, con el fin de aumentar la carga nitrogenada aportada posteriormente al MBR, y así evaluar su capacidad de nitrificación en las condiciones más adversas. Durante este estudio la concentración de nitrógeno amoniacal en el BAPF nunca superó el valor de 1.500 mg/l, valor en el que conforme a los estudios previos, comienzan a detectarse problemas de inhibición metanogénica en el sistema.

En la Figura 9-3 se muestra la velocidad de carga orgánica (OLR) aplicada en el BAPF, y la evolución de la relación de alcalinidad ( $r_{alc}$ ) a lo largo de los 197 días de estudio.

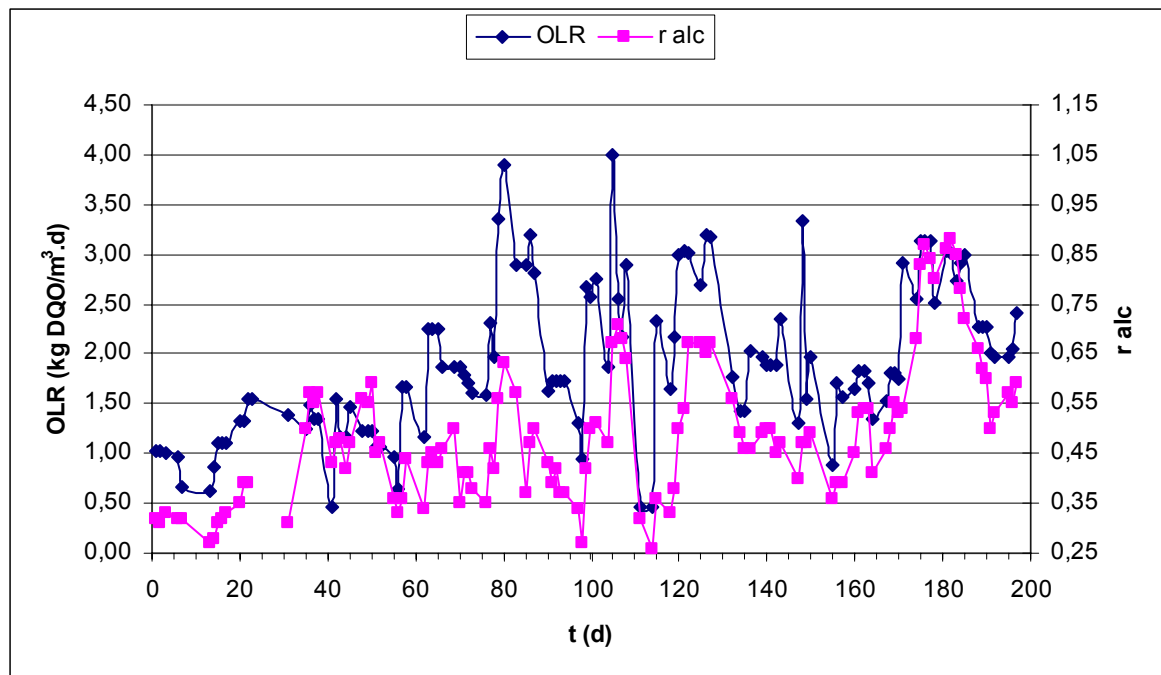


Figura 9-3. Evolución de la  $r_{alc}$  con la OLR aplicada en el sistema

La velocidad de carga orgánica del BAPF estuvo comprendida entre 0,5 y 4,0 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, con valores del HRT comprendidos entre 4 y 6 días, si bien la máxima velocidad de carga orgánica aplicada de forma sostenida fue de 3 kg DQO/m<sup>3</sup>.d.

El BAPF mostró un comportamiento estable y una evolución favorable durante este periodo de operación, aún a pesar de haber sido sometida la biomasa anaerobia, en las fases previas a este estudio, a diferentes condiciones ambientales adversas, como sobrecargas orgánicas o concentraciones elevadas de nitrógeno amoniacal, que incluso llegaron a colapsar por completo el proceso de digestión.

A pesar de tener una operación estable en términos de carga orgánica y de nitrógeno amoniacal durante los 197 días de este estudio, la evolución del reactor en términos de capacidad de carga orgánica no fue todo lo positiva que se podía esperar y, al final del periodo, entre los días 170 y 185, con velocidades de carga orgánica próximas a 3 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, el reactor ya mostraba síntomas claros de acidificación, elevándose la relación de alcalinidad desde 0,55 hasta 0,85. Este hecho puso en evidencia un defecto en la retención de biomasa anaerobia en el reactor, que se manifestaba con una salida excesiva de sólidos suspendidos volátiles en el efluente, que a lo largo de este periodo se situó entre 700 y 1.000 mg/l.





Aunque es conocido que los sistemas de biomasa adherida requieren de periodos de tiempo más largos para la formación de una biopelícula madura, el aumento del diámetro de los tubos que conforman el material de relleno y su disposición estrictamente vertical parecen dificultar la colonización y el desarrollo bacteriano sobre el material de relleno, si se compara con los resultados obtenidos con el material de relleno empleado en la Planta Milanera. De la misma forma, los procesos de transferencia de materia entre el agua residual y la biopelícula pueden verse afectados, al ver aumentada su distancia en los canales ordenados del relleno. En términos de capacidad de carga, el material de relleno empleado en la planta piloto Milanera mostró unos resultados mejores, teniendo una mayor capacidad de retención de biomasa y comportándose como un filtro más eficaz, pero que sin embargo, a la larga, también presentó el inconveniente de atascos en el relleno y formación de caminos preferentes. La disposición ligeramente curvada del relleno de la Planta Milanera, frente a la estrictamente vertical de la Planta Abadesa, también influye en su capacidad de retención de biomasa. La solución óptima pasa por seleccionar un diámetro de tubo intermedio, que otorgue un equilibrio en la capacidad de retención del relleno ordenado.

En la Figura 9-4 se muestra la concentración de materia orgánica en la alimentación y en el efluente del BAPF, así como la concentración de nitrógeno amoniacal a lo largo del periodo de estudio. Como se puede observar, la DQO de la alimentación del BAPF estuvo comprendida entre 7.000 y 18.000 mg O<sub>2</sub>/l durante el periodo de estudio, si bien el intervalo de concentración habitual estuvo comprendido entre 8.000 y 12.000 mg O<sub>2</sub>/l. La DQO del efluente anaerobio obtenido estuvo comprendida entre 2.000 y 4.000 mg O<sub>2</sub>/l con la salvedad de los días 170 a 185, en los que el aumento de carga orgánica elevó la DQO del efluente anaerobio a valores comprendidos entre 6.000 y 8.000 mg O<sub>2</sub>/l, incrementándose también la concentración de N-NH<sub>x</sub>, que de forma habitual tenía concentraciones comprendidas entre 800 y 1.200 mg/l.

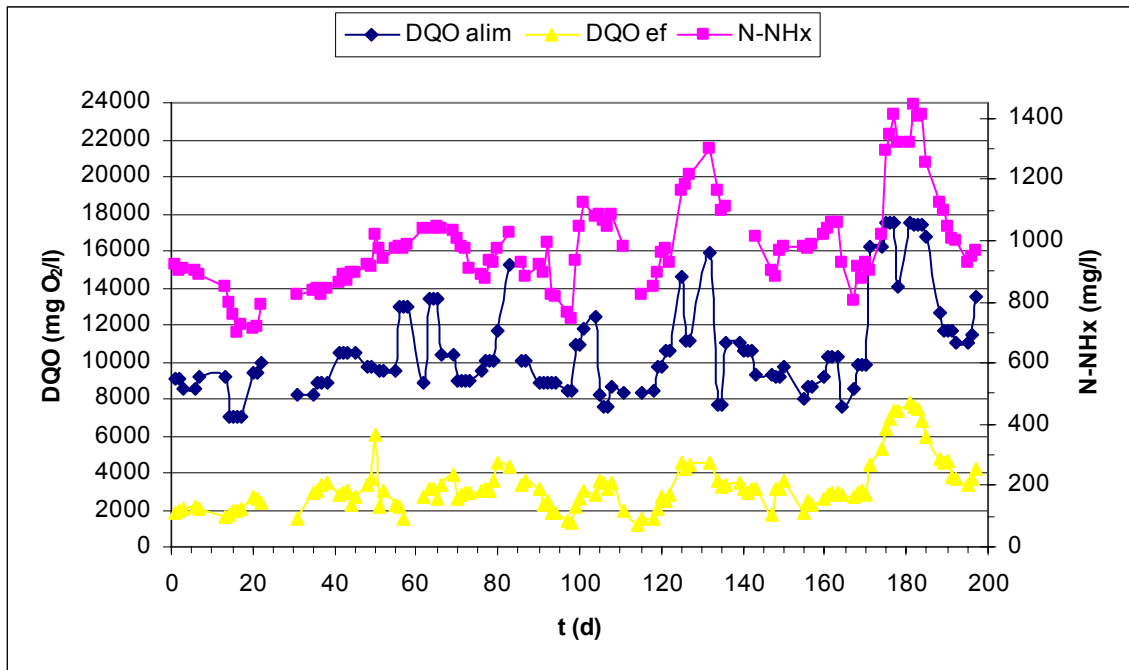


Figura 9-4. Evolución de la DQO de entrada y salida del BAPF junto al nitrógeno amoniacal

En la Figura 9-5 se muestra el rendimiento de depuración del BAPF frente a la velocidad de carga orgánica aplicada.

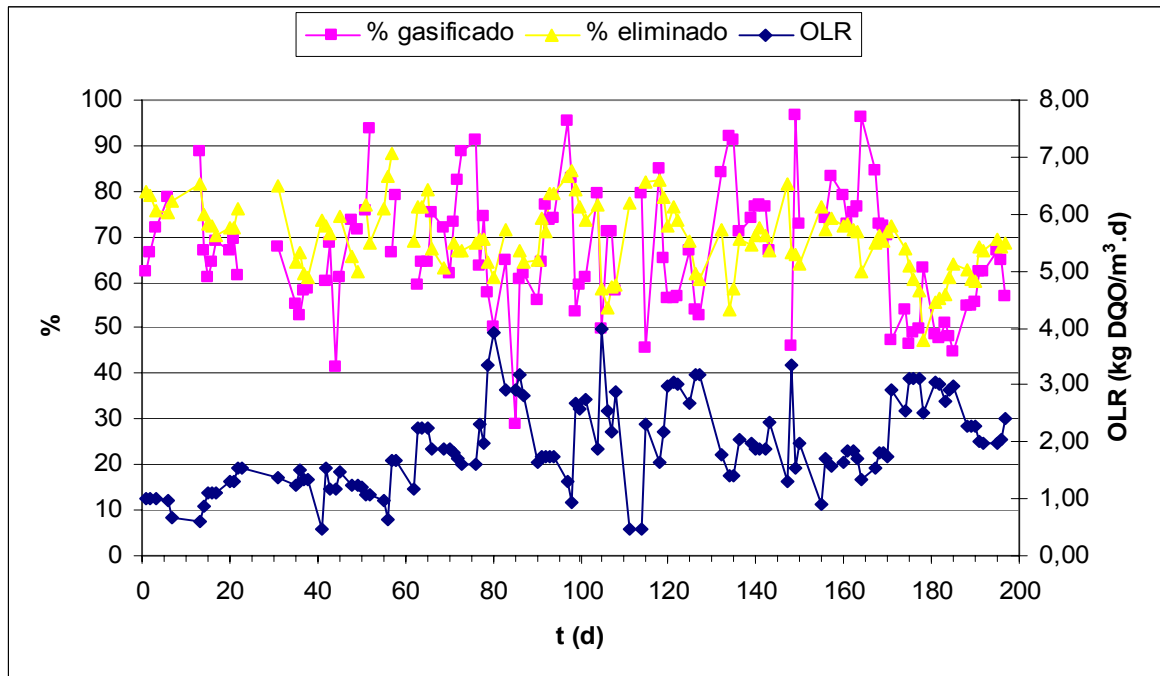


Figura 9-5. Rendimiento de eliminación del BAPF frente a la OLR aplicada

El rendimiento de depuración entre alimentación y efluente (% eliminado), se mantuvo a lo largo de todo el periodo de estudio en valores comprendidos entre el 50 y el 80%. El

rendimiento de depuración calculado a partir del biogás generado (% gasificado), también se mantuvo habitualmente entre el 50 y el 90%, mostrando una correlación adecuada con el valor calculado por balance de materia, poniendo de manifiesto que la eliminación de materia orgánica por procesos físicos, como la flotación o la adsorción sobre el material de relleno, era minoritaria durante este periodo de estudio.

En la Figura 9-6 se muestra la producción de biogás en el reactor frente a la velocidad de carga orgánica aplicada.

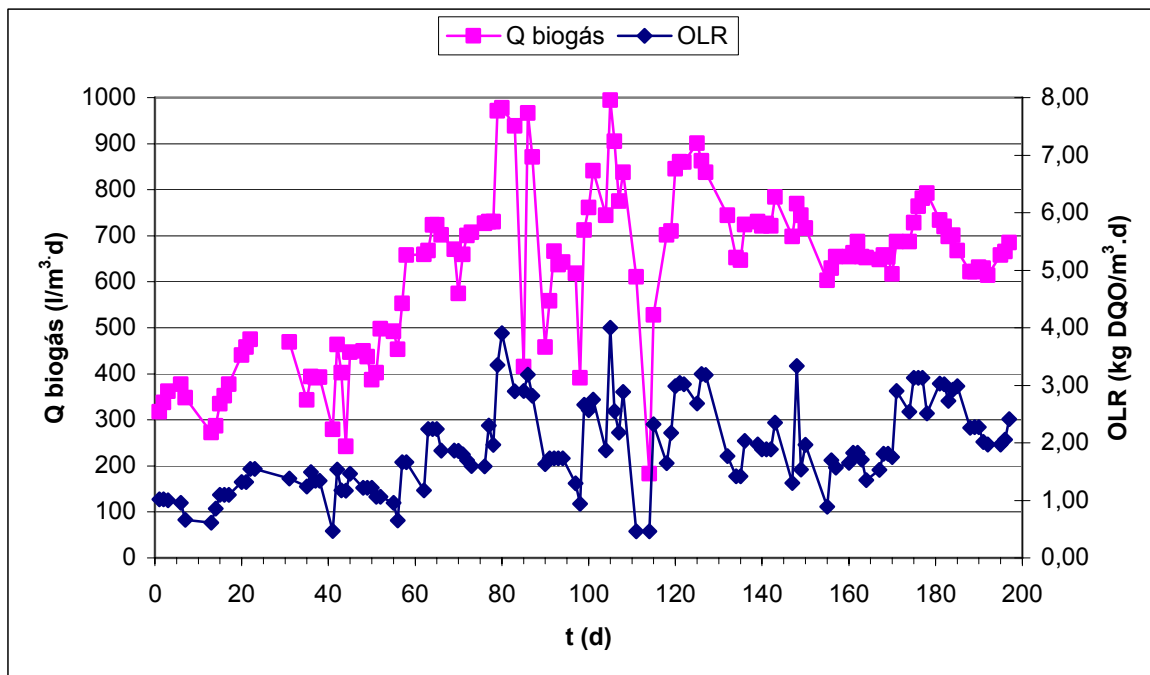


Figura 9-6. Producción de biogás en el BAPF

Durante los primeros 85 días de operación se observa un aumento progresivo en la producción de biogás a medida que se incrementa la OLR aplicada, estabilizándose al final del periodo en valores comprendidos entre 600 y 800 l/m<sup>3</sup>.d. En este periodo de estudio, la producción de biogás estuvo fundamentalmente ligada a la OLR aplicada, y así, las mayores producciones de biogás se obtuvieron con OLR próximas a 3 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, entre los días 79 y 87 (870 a 980 l/m<sup>3</sup>.d), y entre los días 120 y 127 (840-900 l/m<sup>3</sup>.d), manteniéndose la relación de alcalinidad en estos periodos por debajo de 0,65. Al final del periodo de estudio, entre los días 175 y 185, a pesar de aplicarse una velocidad de carga orgánica similar, la producción de biogás fue inferior (667-781 l/m<sup>3</sup>.d), lo que se tradujo en un incremento de la relación de alcalinidad hasta un valor de 0,88 el día 182. Esta disminución en la capacidad de gasificación del reactor pone de manifiesto los problemas de retención de biomasa en el sistema.



## 9.4. Operación del MBR

### 9.4.1. Estudios de filtración de la membrana

Se efectuaron dos estudios del rendimiento de filtración de la membrana bajo diferentes condiciones de operación. El primero de ellos se efectuó de forma previa a la instalación del sistema de aireación, con el objetivo de evaluar el comportamiento que tendrían las fibras huecas en un MBR anóxico o anaerobio con agitación hidráulica. En el segundo estudio se empleó aire como medio de agitación del licor de mezcla.

En los estudios de filtración se evaluó la evolución de la densidad de flujo ( $J$ ) y del vacío aplicado (presión transmembrana o TMP) frente al tiempo. A partir de estos datos experimentales se puede calcular tanto la permeabilidad de la membrana ( $K$ ) como la resistencia hidráulica ( $R$ ).

La permeabilidad de la membrana ( $K$ ) se calcula a partir de la expresión:

$$K = \frac{J}{TMP}$$

donde:

$K$  es la permeabilidad de la membrana ( $l/h.m^2.bar$ )

$J$  es la densidad de flujo ( $l/h.m^2$ )

$TMP$  es la presión transmembrana o vacío aplicado (bar).

La resistencia hidráulica ( $R$ ) se determina a partir de la Ley de Darcy:

$$R = \frac{\Delta P}{J \cdot \mu}$$

donde:

$R$  es la resistencia hidráulica ( $m^{-1}$ )

$\Delta P$  es la presión transmembrana o TMP (Pa)

$J$  es la densidad de flujo (m/s)

$\mu$  es la viscosidad del fluido (kg/m.s)



Para operar con las unidades habituales de la presión transmembrana (bar) y de la densidad de flujo ( $l/h.m^2$ ), se emplea la siguiente expresión:

$$R = 3,6 \cdot 10^{11} \cdot \frac{\Delta P}{J \cdot \mu}$$

donde:

$R$  es la resistencia hidráulica ( $m^{-1}$ )

$\Delta P$  es la presión transmembrana o TMP (bar)

$J$  es la densidad de flujo ( $l/h.m^2$ )

$\mu$  es la viscosidad del fluido ( $kg/m.s$ )

#### 9.4.1.1. Estudios de filtración sin aireación

El interés de la operación de las membranas de fibras huecas sin aire radica en las ventajas que presenta el acoplamiento de un reactor anaerobio a un sistema de microfiltración por membrana, puesto que permite la obtención de un permeado completamente cristalino, con una ausencia total de sólidos. La operación de microfiltración permite reducir la DQO del efluente anaerobio a su DQO soluble y también permite recircular los sólidos retenidos al reactor anaerobio, lo que puede tener un impacto positivo en el proceso anaerobio, al incrementarse tanto el SRT como el tiempo de residencia de los sólidos orgánicos más lentamente biodegradables.

El acoplamiento del BAPF a un sistema de microfiltración del efluente anaerobio permitiría reducir la DQO del vertido hasta en un valor máximo del 70%.

El acoplamiento de un sistema de microfiltración a reactores anaerobios, es especialmente interesante en el caso de que éstos presenten problemas de retención de biomasa o la presencia de materiales sólidos lentamente biodegradables, conformando un sistema MBR anaerobio (AnMBR) de tipología sumergida externa. La evaluación en profundidad del acoplamiento de estos sistemas no forma parte de los objetivos de este trabajo, evaluándose únicamente la capacidad de filtración que presentan las fibras huecas en ausencia de aire y con los sólidos presentes en el efluente anaerobio, como parte de futuros trabajos de investigación.

Aunque la combinación del BAPF con una etapa de microfiltración por membranas permitiese mejorar el rendimiento de eliminación de materia orgánica y la calidad del efluente obtenido, en ningún caso constituiría una etapa de tratamiento definitiva, puesto que no permite la eliminación de nitrógeno bajo condiciones anaerobias, por lo que el interés de su combinación con sistemas de membrana pasa inevitablemente por la aplicación de un proceso aerobio.

Para la realización de los estudios hidráulicos sin aireación, el MBR se llenó con 800 l de efluente anaerobio y 200 l de sangre diluida al 5%, alcanzando una concentración de sólidos en suspensión de 1.200 mg/l, con una temperatura de operación de 20°C. La agitación de las fibras se efectuaba hidráulicamente mediante la actuación de una bomba sumergida, que aportaba un caudal de recirculación en la cuba del MBR de unos 15 m<sup>3</sup>/h. La impulsión de la bomba estaba orientada hacia la zona del módulo de membranas y la elevada recirculación consigue movilizar todo el volumen del MBR (Fotografía 9-1).



Fotografía 9-1. Agitación del MBR mediante bomba sumergida

Los tiempos de operación estándar marcados por el fabricante de las membranas eran de 30 minutos de filtración y 30 segundos de contralavado, si bien estos tiempos estaban dirigidos a su operación con aire en el tratamiento de aguas residuales urbanas. En esas condiciones el valor nominal de flujo de las membranas se sitúa en 20 l/h.m<sup>2</sup>, con un caudal de contralavado de 2,5 veces el caudal de filtración. El empleo de las fibras huecas en

procesos de depuración industriales es todavía muy limitado, por lo que no existen referencias de operación de estos procesos ni sobre cuáles son sus condiciones óptimas de filtración.

### Evaluación de diferentes ciclos de operación

Para el arranque de la filtración se optó por unos tiempos de operación más conservadores que los considerados por el fabricante, con un tiempo de filtración menor y un contralavado mayor (15 minutos de filtración y 1 minuto de contralavado). El caudal de contralavado se situó en 0,7 l/min (42 l/h.m<sup>2</sup>). En la Figura 9-7 se muestra la densidad de flujo y el vacío aplicado con este ciclo de operación.

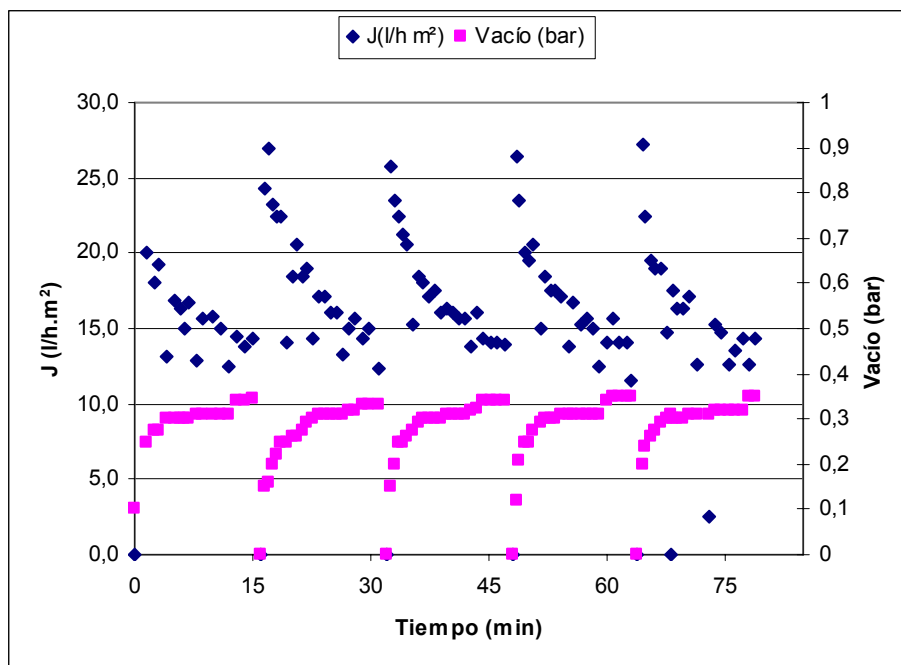


Figura 9-7. Ciclos sin aire de 15 min filtración / 1 min contralavado

En la Figura 9-7 se puede observar como la densidad de flujo (J) desciende de forma considerable con el tiempo de filtración, desde unos 25 l/h.m<sup>2</sup> que se obtienen justo después de realizar el contralavado, hasta unos 13 l/h.m<sup>2</sup>, por lo que las membranas disminuyen un 50% su J inicial en 15 minutos de filtración. El tiempo de contralavado de 1 minuto es suficiente para devolver a la membrana a su estado inicial, obteniéndose curvas de filtración reproducibles en el periodo evaluado. El primer ciclo presenta una mayor dispersión en los valores de la densidad de flujo, debido a que se trata del arranque de la membrana, y a que por lo tanto requiere de un tiempo para la formación de los depósitos sobre la membrana y la

correspondiente estabilización del flujo. El vacío aplicado, y por lo tanto la presión transmembrana, aumenta con el tiempo de filtración, debido a que la velocidad de la bomba peristáltica empleada para la succión se mantiene constante, mientras que la superficie libre de filtrado se reduce a medida que se depositan sólidos sobre la superficie de la membrana. Al final de cada ciclo, el vacío se mantiene constante en un valor próximo a 0,35 bar.

Posteriormente se evaluó el comportamiento de la membrana ante ciclos de filtración más largos, próximos a los propuestos por el fabricante, manteniendo 1 minuto de contralavado. Se efectuaron ciclos de filtración de 20, 30 y 40 minutos de duración, efectuándose entre los diferentes ensayos una limpieza externa de la membrana con agua limpia, así como un contralavado de 10 minutos de duración a un caudal de 25 l/h con el objetivo de recuperar la capacidad de filtración de la membrana.

La aplicación de tiempos de filtración más largos podría incrementar la densidad de flujo neta (volumen permeado menos volumen consumido en contralavado), pero en cualquier caso va a depender del efecto que tenga sobre la  $J$  la prolongación de la etapa de filtración. En la Figura 9-8, Figura 9-9 y Figura 9-10 se muestra la evolución de la densidad de flujo y el vacío aplicado en los diferentes ciclos de operación.

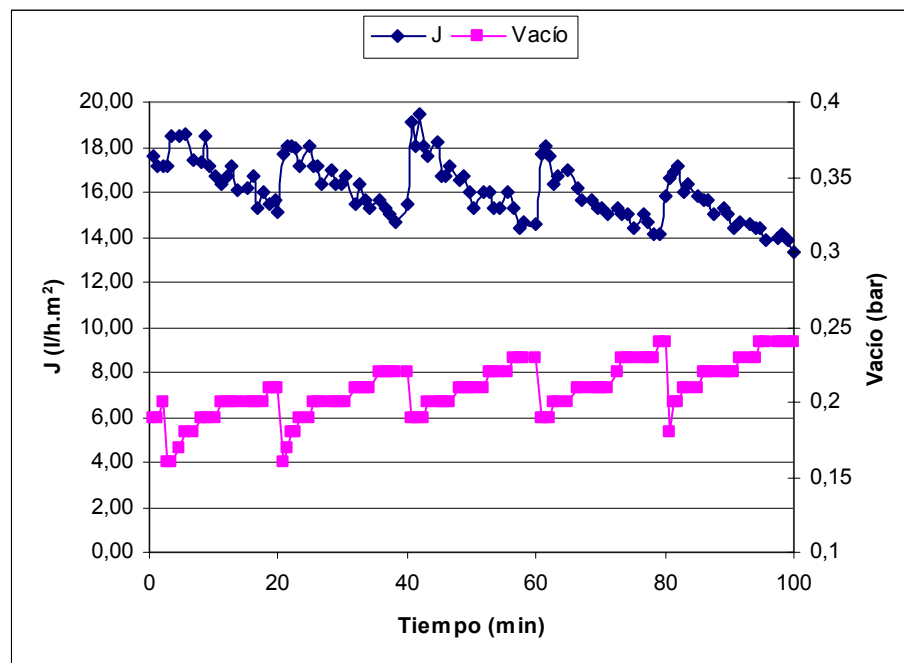


Figura 9-8. Ciclos sin aire de 20 min filtración / 1 min contralavado

Como se puede observar en la Figura 9-8, el incremento del tiempo de filtración hasta 20 minutos ocasiona una disminución progresiva en la densidad de flujo obtenida en los



diferentes ciclos, a la vez que se incrementa la presión transmembrana como consecuencia del ensuciamiento. Desde unas densidades de flujo iniciales de  $19 \text{ l/h.m}^2$ , y después de 4 ciclos de operación, la densidad de flujo se reduce a  $17 \text{ l/h.m}^2$ . Como consecuencia, el volumen de permeado obtenido en cada ciclo de 20 minutos se reduce desde los 5,63 l obtenidos en el primero, a los 5,00 l obtenidos en el quinto, lo que representa una disminución del 11%.

En este mismo ensayo se incrementó el tiempo de contralavado a 90 segundos, pero apenas mejoró la permeabilidad de la membrana, obteniéndose mejores resultados con un tiempo de contralavado de 120 segundos. Sin embargo, alargar los tiempos de filtración a costa de incrementar el de contralavado no aporta ninguna ventaja operativa, puesto que no aumenta el flujo neto.

El incremento de los tiempos de filtración a 30 y 40 minutos evidencia una mayor disminución en la densidad de flujo, y la membrana no recupera su permeabilidad inicial, como se puede observar en la Figura 9-9 y en la Figura 9-10.

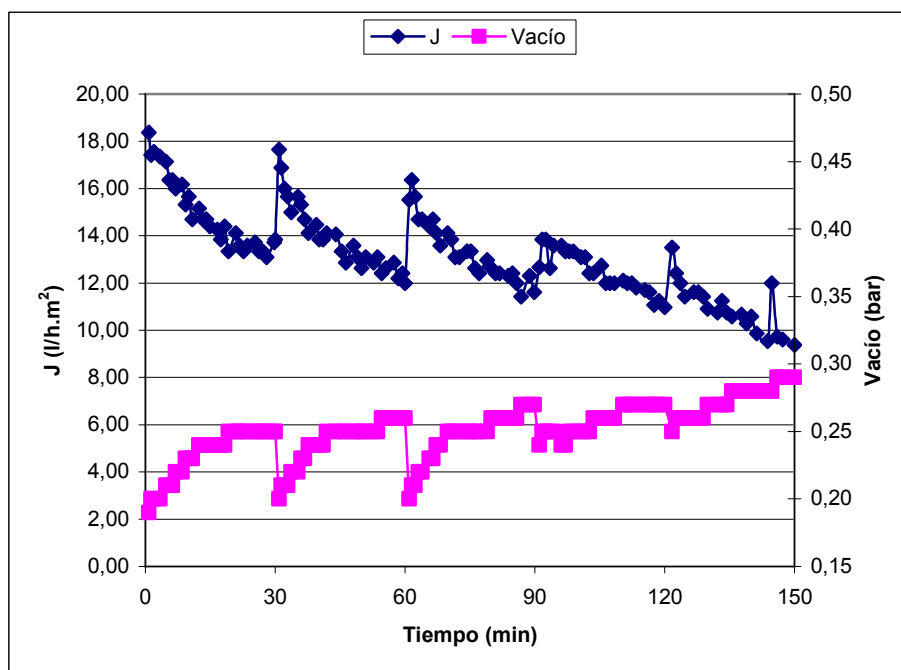


Figura 9-9. Ciclos sin aire de 30 min filtración / 1 min contralavado

Con los ciclos de filtración de 30 minutos, propuestos por el fabricante de las membranas, la densidad de flujo disminuye de forma muy importante, a pesar de que el tiempo de contralavado aplicado, y por lo tanto, el volumen de permeado, es el doble del recomendado. Al final del estudio las J se sitúan en valores inferiores a los  $10 \text{ l/h.m}^2$ . El volumen de

permeado obtenido en el primer ciclo fue de 7,45 l frente a los 5,46 l obtenidos en el quinto ciclo, lo que representa una disminución del flujo del 27%.

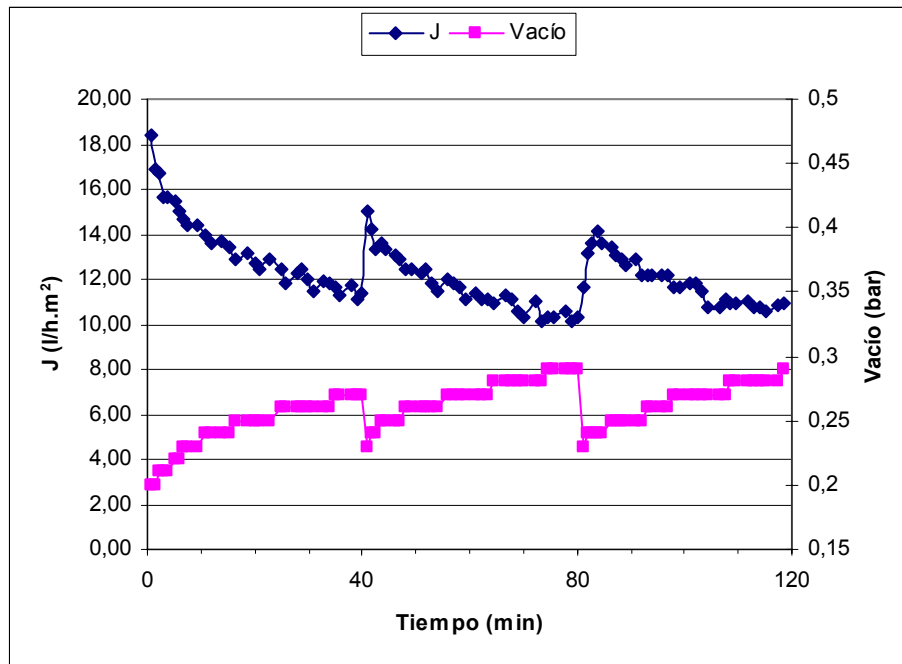


Figura 9-10. Ciclos sin aire de 40 min filtración / 1 min contralavado

La aplicación de un tiempo de filtración de 40 minutos disminuye aún más la capacidad de filtración de la membrana, que ya no recupera su permeabilidad inicial, observándose una disminución de la densidad de flujo inicial ( $J_0$ ) de cada ciclo.

La naturaleza del agua residual tratada y de los sólidos contenidos en ella, operando con agitación hidráulica de las membranas y contralavado para su recuperación, aconsejan operar con unos tiempos de filtración máximos comprendidos entre 15 y 20 minutos, que son inferiores al recomendado por el fabricante.

### Limpieza química de la membrana

Tras realizarse el estudio de filtración sin aire con los diferentes ciclos de operación, y puesto que los contralavados intensos aplicados y la limpieza externa de las fibras con agua no permitían recuperar la permeabilidad inicial de las membranas, se optó por efectuar una limpieza química. La limpieza mediante baño químico se realizaba en un depósito plástico de 200 l de volumen útil que permitía sumergir completamente el módulo de membrana. La concentración de hipoclorito sódico ( $\text{NaClO}$ ) en el baño químico debía estar comprendida entre 250 y 500 ppm, que constituye el límite operativo de resistencia del refuerzo de las

fibras (poliamida) al cloro (el PVDF de la piel ofrece una resistencia mayor). Posteriormente el pH resultante de la disolución, comprendido entre 10,0 y 10,5 se reduce con HCl hasta un pH aproximado de 6,5, que constituye un valor adecuado para los materiales de las membranas y la formación de la especie HClO. Una vez preparada la disolución se introduce en ella el módulo de membranas, y se hace pasar la solución de limpieza a través de las membranas conforme a la operación habitual de filtración, mediante una densidad de flujo de unos  $5 \text{ l/h.m}^2$ , recirculándose al tanque de limpieza durante 4-6 horas.

La primera limpieza del módulo de membranas se efectuó con las condiciones menos agresivas, 250 ppm de hipoclorito a pH 6,5 durante 4 horas. Tras la limpieza química la densidad de flujo de las membranas con agua limpia se incrementó desde 14 hasta  $22 \text{ l/h.m}^2$ , con un vacío aplicado de 0,15 bar.

#### Estudio de filtración en continuo

Se efectuó una filtración ininterrumpida durante un periodo de 7 horas con objeto de determinar si es posible alcanzar una densidad de flujo estable ( $J_{\text{estable}}$ ) sin necesidad de realizar etapas de contralavado, así como evaluar la velocidad de ensuciamiento de la membrana bajo las condiciones de operación establecidas (sin aireación, con  $1.200 \text{ mg/l}$  de SST y una temperatura de  $20^\circ\text{C}$ ). La Figura 9-11 recoge los valores obtenidos para la densidad de flujo y el vacío aplicado durante el tiempo de filtración.

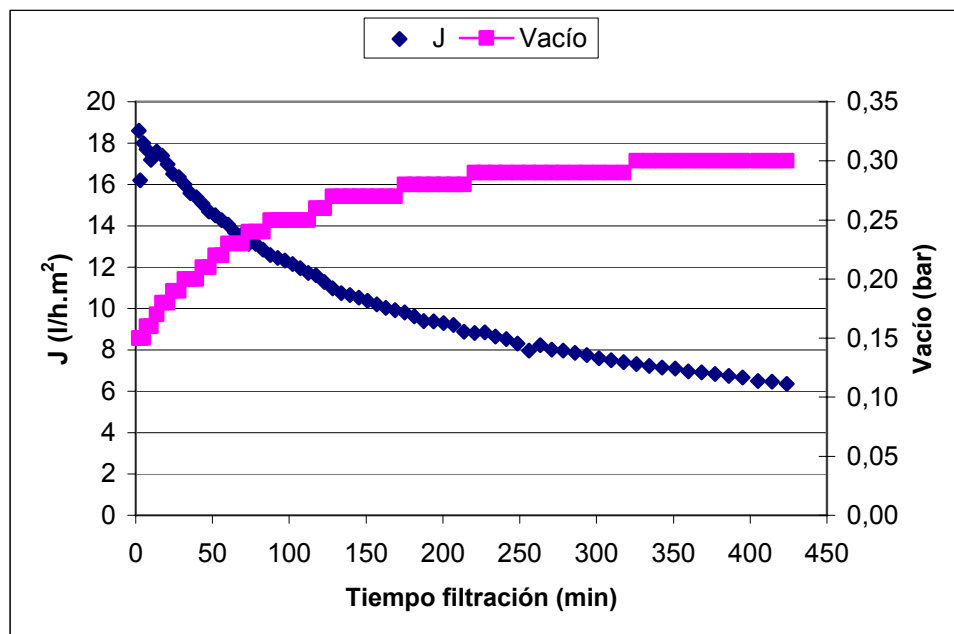


Figura 9-11. Filtración en continuo sin aireación

Durante las 7 horas de filtración en continuo la densidad de flujo no dejó de disminuir, poniendo de manifiesto que bajo esas condiciones de operación no se llegan a igualar las velocidades de deposición y desprendimiento de sólidos sobre la membrana, por lo que no se alcanza un valor estable de la densidad de flujo durante el periodo evaluado, que al final del estudio se sitúa en unos  $6 \text{ l/h.m}^2$ , un 33% de su valor inicial.

La Figura 9-12 recoge la evolución de la resistencia hidráulica  $R$  frente al tiempo de filtración:

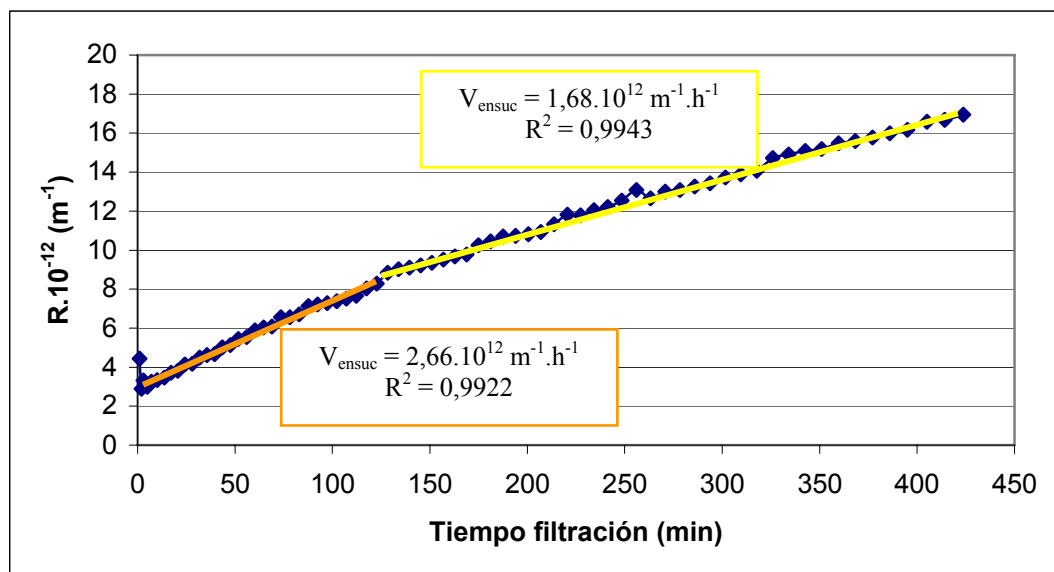


Figura 9-12. Evolución de la resistencia durante la filtración continua sin aireación

El gráfico de resistencia frente al tiempo se ajusta a un modelo lineal, en el que el incremento de la resistencia es directamente proporcional al tiempo, y el ajuste de los datos por mínimos cuadrados permite obtener una velocidad de ensuciamiento ( $V_{\text{ensuc}}$ ), durante los 130 primeros minutos de filtración, de  $2,66 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , mientras que entre los 130 y los 424 minutos de filtración, la velocidad de ensuciamiento disminuye, siendo  $1,68 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .

En la Figura 9-13 se representa la resistencia hidráulica  $R$  frente al volumen filtrado:

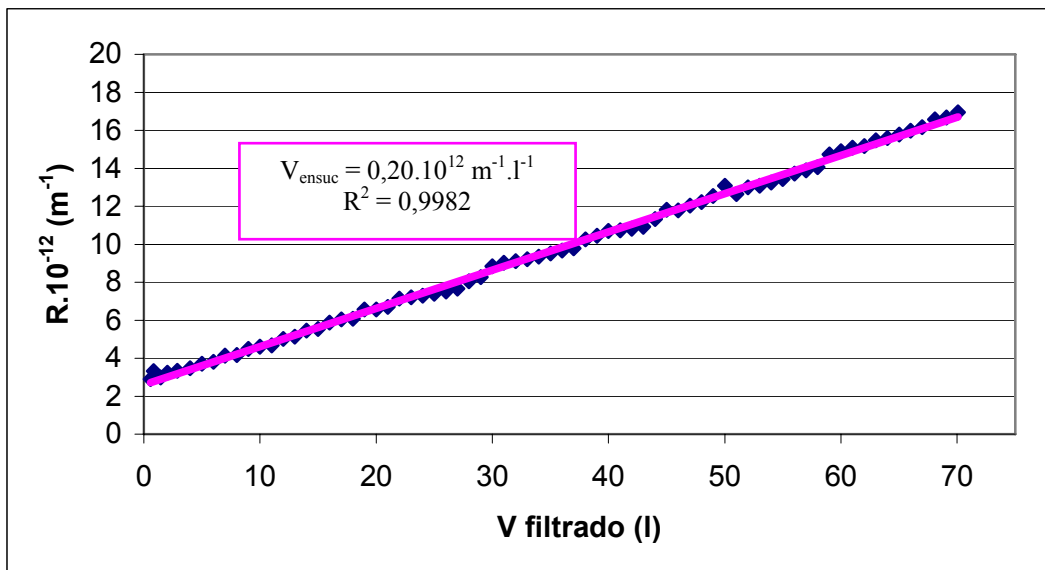


Figura 9-13. Evolución de la resistencia frente al volumen filtrado

La resistencia se incrementa de forma proporcional al volumen filtrado, ocasionando un ensuciamiento constante sobre la membrana de  $0,20 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$ .

#### 9.4.1.2. Estudios de filtración con aireación

Tras la realización de los estudios hidráulicos sin aireación, el MBR se inoculó para su arranque con 150 l de fangos activados procedentes de un matadero local. El inóculo se recogió en la recirculación de fangos del decantador secundario, con una concentración de SST = 5.890 mg/l y SSV = 5.270 mg/l. La concentración inicial de sólidos (SSTLM) en el MBR aerobio se situó en 900 mg/l, y tras un periodo de operación de 57 días alcanzó un valor de 5 g/l. En ese momento se efectuó un nuevo aporte externo de fangos aerobios espesados, procedentes del mismo matadero local que el inóculo inicial, aprovechando la realización de una parada de mantenimiento del MBR, con lo que se logró alcanzar una concentración de 8 g/l, que ya se sitúa dentro del intervalo habitual de operación de estos sistemas (8-10 g/l).

Una vez alcanzada la concentración objetivo de sólidos, se realizaron una serie de estudios de filtración, cuyo objetivo era determinar el ciclo de filtración/contralavado más adecuado para las condiciones de operación establecidas, consistentes en una agitación de las fibras por aire y una concentración más elevada de sólidos en suspensión. El desarrollo de la biomasa aerobia en el reactor modificó la naturaleza de los sólidos, con respecto al estudio efectuado sin aire. Los sólidos presentes en el MBR durante los estudios sin aireación eran únicamente restos de biomasa anaerobia procedente del BAPF y restos de la materia orgánica sólida no



degradada contenida en la sangre de alimentación. En los estudios con aireación, sin embargo, los sólidos contenidos en el MBR son fundamentalmente biomasa aerobia, aunque también contiene restos de biomasa anaerobia y otros restos sólidos no biodegradables presentes en la alimentación (pequeños fragmentos de pluma, pienso, etc).

Los estudios hidráulicos con aireación se dividieron en:

1. Determinación de la resistencia de la membrana ( $R_m$ ) inicial con agua limpia
2. Optimización de los ciclos de operación
  - 2 a) Optimización del tiempo de filtración
  - 2 b) Optimización del tiempo de contralavado

### 1. Determinación de $R_m$ inicial con agua limpia

En primer lugar se evaluaron las tasas de flujo de las membranas con agua limpia a diferentes presiones transmembrana (TMP), para obtener una referencia de su permeabilidad y resistencia. Estos valores de referencia permitirán evaluar posteriormente la eficacia de las diferentes limpiezas químicas sobre la capacidad de recuperación de permeabilidad de la membrana. En la Tabla 9-1 se recogen las densidades de flujo obtenidas con agua limpia a 20 °C en función del vacío aplicado.

Tabla 9-1. Caracterización del módulo de fibras huecas con agua limpia a 20°C

Vacío (bar)	J (l/h.m <sup>2</sup> )
0,07	4,5
0,11	7,3
0,19	12,6
0,23	15,2
0,26	17,0
0,27	17,7
0,31	20,2

Por ajuste lineal del vacío aplicado (Pa) frente a  $J \cdot \mu$  (kg/s<sup>2</sup>), se obtiene un valor de resistencia de la membrana ( $R_m$ ) en agua limpia a 20°C de  $5,5 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ . De la misma forma,

representando la  $J$  frente al vacío aplicado, se obtiene una permeabilidad de la membrana ( $K$ ) de  $65,4 \text{ l/h.m}^2\text{.bar}$ .

## 2. Optimización de los ciclos de operación

Los estudios hidráulicos con aire se realizaron con una concentración de sólidos suspendidos en el licor de mezcla (SSTLM) de  $8.000 \text{ mg/l}$ , y con un caudal de aire constante aplicado a través del difusor de burbuja fina del reactor de  $4 \text{ m}^3/\text{h}$ , a una temperatura de  $20^\circ\text{C}$ . Durante la operación de contralavado de las membranas se activaba la aireación interna del módulo de fibras huecas, que permite aplicar un burbujeo grueso directo sobre las membranas (*scouring*), conforme a las recomendaciones del fabricante recogidas en la hoja de especificaciones entregada junto con el módulo de membrana.

Después de cada ensayo de filtración la membrana se sometía a un contralavado intenso de 2 minutos de duración con un flujo de contralavado de  $40 \text{ l/h.m}^2$ , junto con la aireación interna del módulo, con el objetivo de recuperar su capacidad de filtración.

### 2.a. Optimización del tiempo de filtración

En primer lugar se evaluó la eficacia del contralavado estándar indicado por el fabricante de las membranas (30 segundos de contralavado) sobre diferentes periodos de filtración, con una aireación continua del licor de mezcla.

Se ensayaron 6 tiempos de filtración (4, 6, 8, 10, 12 y 18 minutos) con un periodo de contralavado constante de 30 segundos ( $J_{\text{contralavado}} = 28,8 \text{ l/h.m}^2$ ), empleando  $0,24 \text{ l}$  de permeado.

En los siguientes gráficos (Figura 9-14 a Figura 9-19) se muestra la evolución de la densidad de flujo y del vacío aplicado para los diferentes ciclos de operación propuestos.

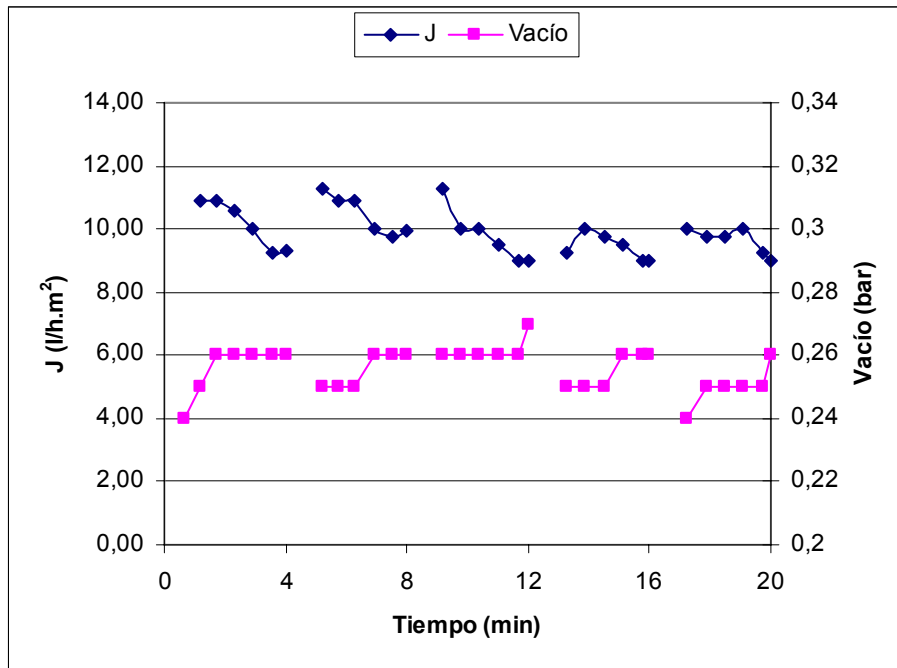


Figura 9-14. Caracterización hidráulica con aireación (Filtración 4 min/Contralavado 30 s)

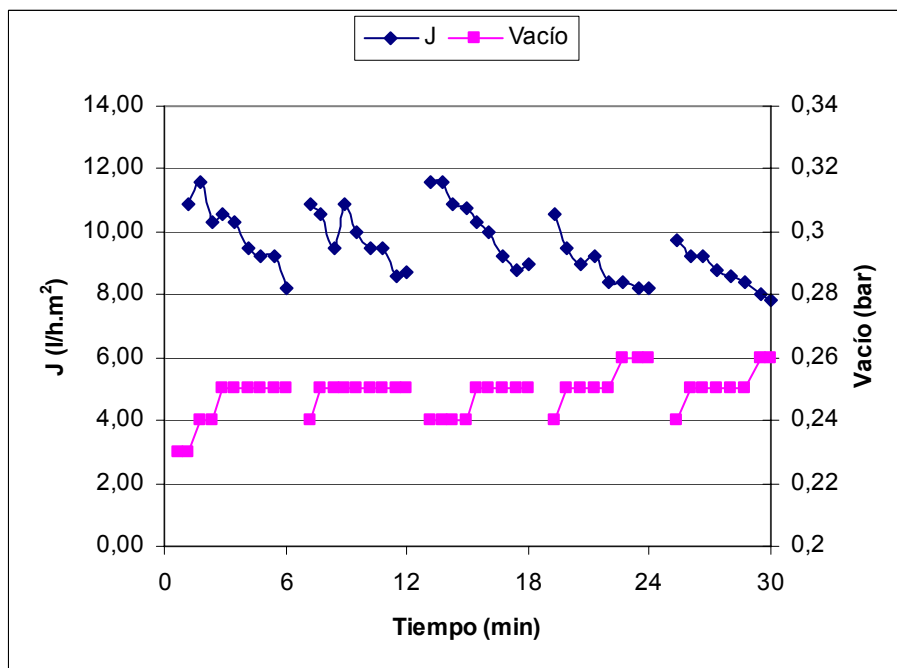


Figura 9-15. Caracterización hidráulica con aireación (Filtración 6 min/Contralavado 30 s)



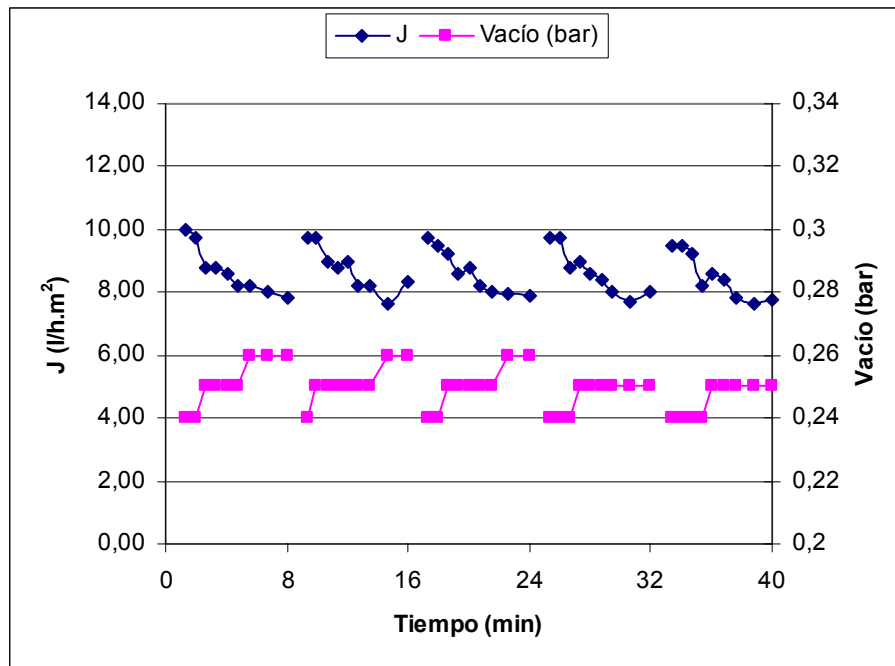


Figura 9-16. Caracterización hidráulica con aireación (Filtración 8 min/Contralavado 30 s)

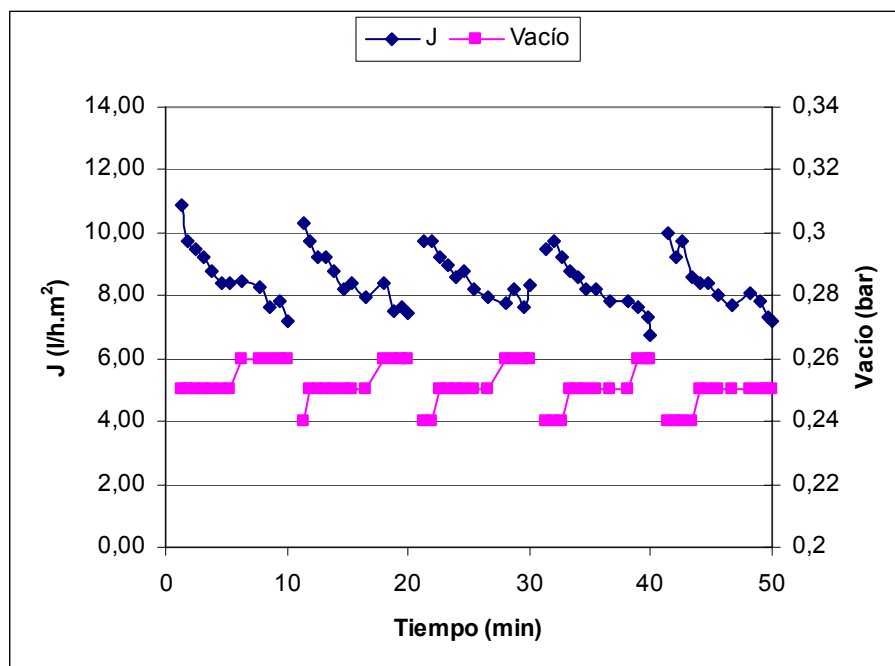


Figura 9-17. Caracterización hidráulica con aireación (Filtración 10 min/Contralavado 30 s)

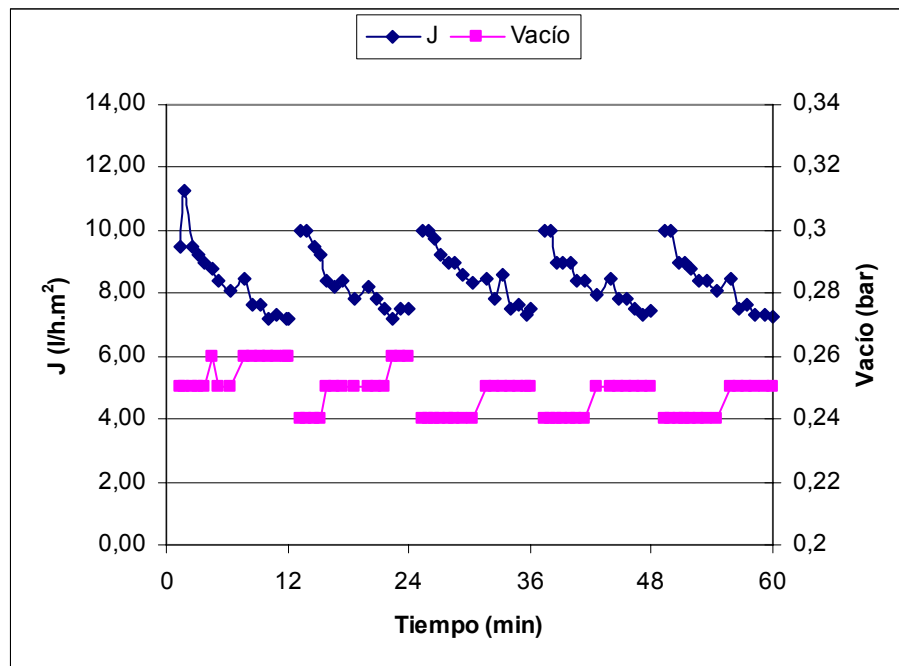


Figura 9-18. Caracterización hidráulica con aireación (Filtración 12 min/Contralavado 30 s)

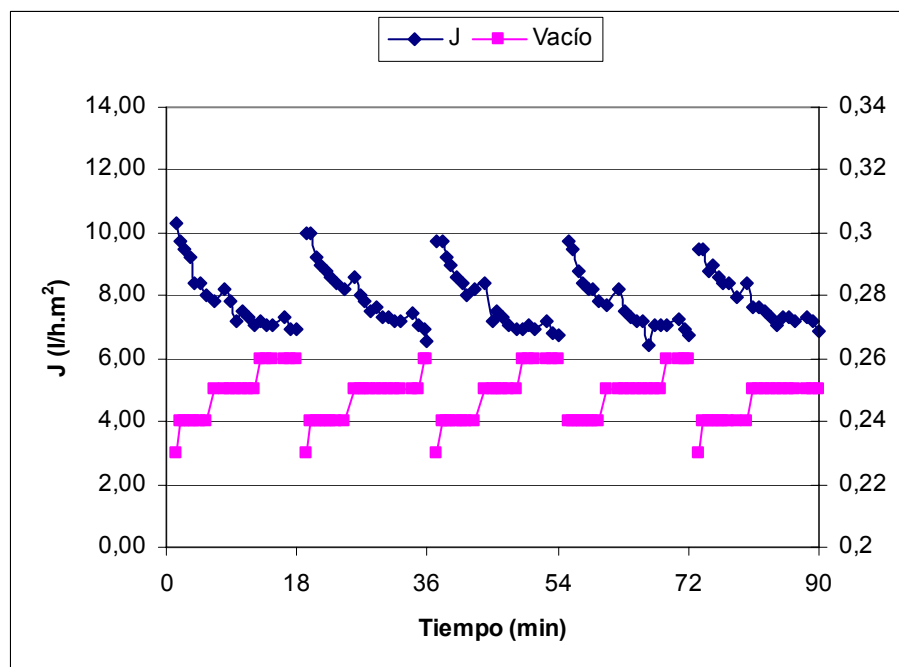


Figura 9-19. Caracterización hidráulica con aireación (Filtración 18 min/Contralavado 30 s)

En todos los ciclos evaluados, el vacío aplicado se situó de forma estable entre 0,24 y 0,26 bar.



La Tabla 9-2 recoge la densidad de flujo obtenida (total y neta) para cada tiempo de filtración en el primer y en el quinto ciclo, junto al volumen de permeado (%) consumido en el contralavado y la resistencia a la finalización del primer y del quinto ciclo.

Tabla 9-2. Caracterización hidráulica con aireación: densidad de flujo, consumo de permeado en función del tiempo de filtración aplicado y resistencia a la finalización del ciclo

t filtración (min)		J ciclo (l/h.m <sup>2</sup> )	J neta (l/h.m <sup>2</sup> )	% permeado consumido	R . 10 <sup>-12</sup> (m <sup>-1</sup> )
4	Ciclo 1	10,80	6,40	33,3	10,0
	Ciclo 5	10,35	6,00	34,7	10,4
6	Ciclo 1	10,20	7,20	23,5	10,9
	Ciclo 5	9,20	6,27	26,0	11,7
8	Ciclo 1	8,85	6,63	20,3	11,9
	Ciclo 5	8,70	6,49	20,6	12,0
10	Ciclo 1	8,88	7,08	16,2	12,2
	Ciclo 5	8,58	6,80	16,7	12,5
12	Ciclo 1	8,60	7,10	13,9	12,7
	Ciclo 5	8,60	7,10	13,9	12,8
18	Ciclo 1	8,00	7,00	10,0	13,5
	Ciclo 5	8,00	7,00	10,0	13,8

En la Figura 9-20 se muestra la densidad de flujo neta obtenida al final de cada ensayo con los diferentes ciclos de filtración, para un tiempo de contralavado constante de 30 segundos.

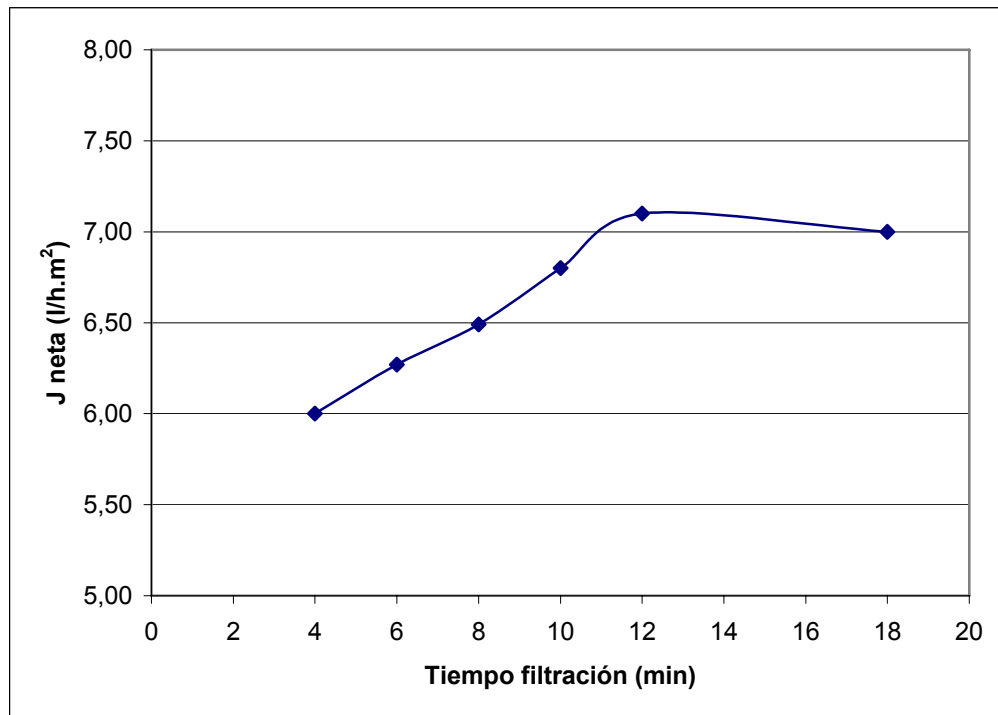


Figura 9-20. Caracterización hidráulica con aireación: evolución de la densidad de flujo neta con el tiempo de filtración

Como se puede observar en la Figura 9-20, el incremento del tiempo de filtración permite obtener densidades de flujo netas más elevadas, alcanzándose un valor máximo en este parámetro con periodos de filtración comprendidos entre 12 y 18 minutos. El consumo de permeado asociado a un tiempo de contralavado de 30 segundos, junto a la disminución que experimenta la densidad de flujo al inicio de cada ciclo de filtración, hacen que la membrana alcance un rendimiento hidráulico máximo con la aplicación de los tiempos de filtración ensayados más elevados, sin superar los 18 minutos.

Con el ciclo de filtración de 12 minutos, la densidad de flujo inicial ( $J_0$ ) tras cada contralavado se recupera hasta  $10 \text{ l/h.m}^2$  (Figura 9-18). Sin embargo, la aplicación de un tiempo de filtración de 18 minutos, a pesar de que la densidad de flujo al final de cada ciclo ( $J_f$ ) se mantiene en  $6,7 \text{ l/h.m}^2$ , ocasiona que las  $J_0$  disminuyan después de cada ciclo, y que la resistencia aumente más entre el primer y el quinto ciclo, considerándose más adecuada la aplicación de un tiempo de filtración de 12 minutos.

### 2.b. Optimización del tiempo de contralavado

Puesto que el volumen de permeado consumido en el contralavado se hace menos significativo a medida que se incrementa el periodo de filtración, la operación con periodos de filtración más cortos (densidades de flujo más altas) sólo tendría ventajas si se consiguiese rebajar el consumo de permeado en el contralavado aplicado, sin que esto afectase negativamente al ensuciamiento de la membrana. Para comprobar la eficacia del contralavado con un menor consumo de permeado, se ensayó un ciclo corto de filtración de 6 minutos combinado con 6, 12, 18 y 24 segundos de contralavado, frente a los 30 segundos empleados en los ensayos iniciales de optimización del tiempo de filtración. En los siguientes gráficos (Figura 9-24 a Figura 9-21) se muestran los resultados obtenidos.

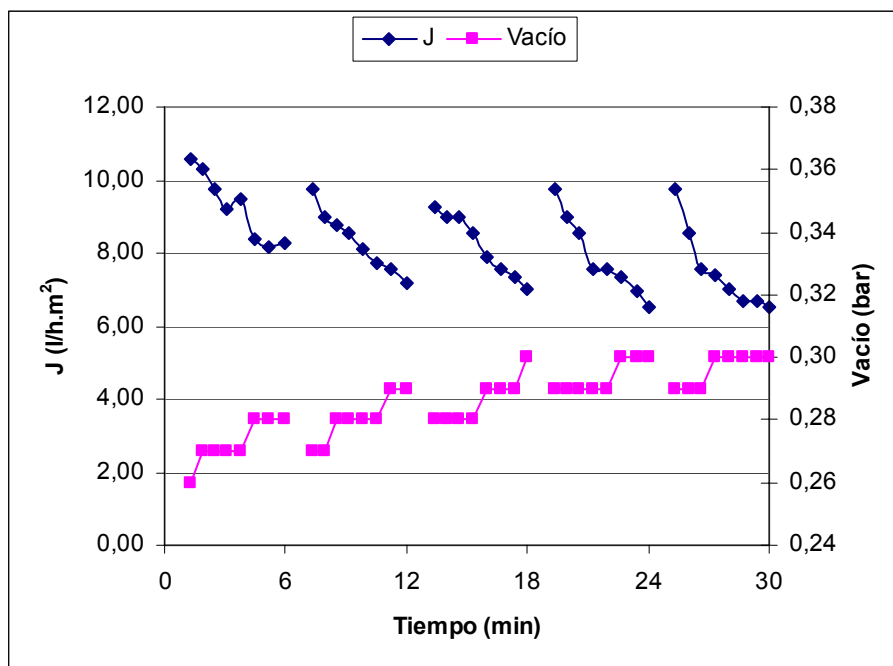


Figura 9-21. Caracterización hidráulica con aireación (Filtración 6 min/Contralavado 6 s)

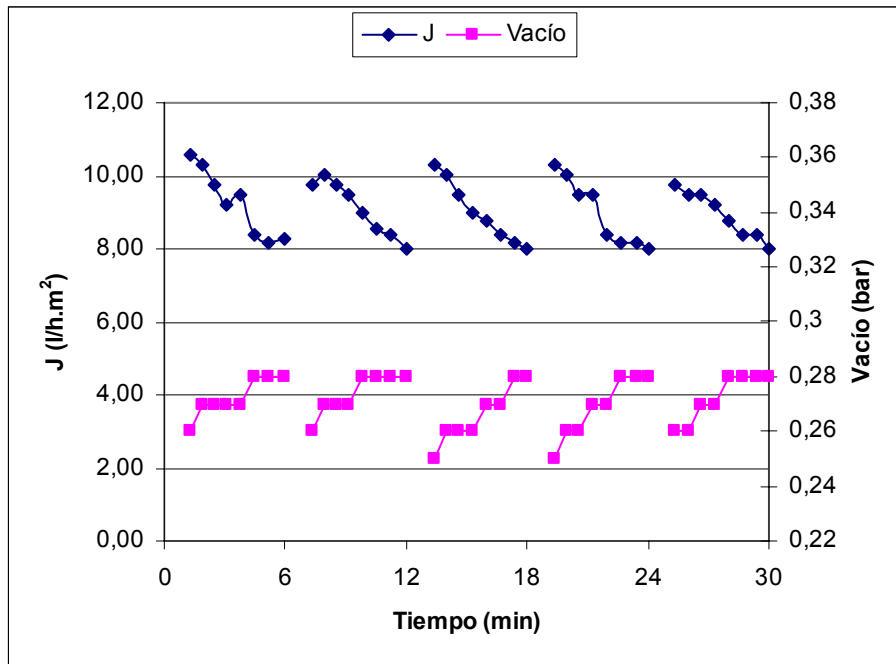


Figura 9-22. Caracterización hidráulica con aireación (Filtración 6 min/Contralavado 12 s)

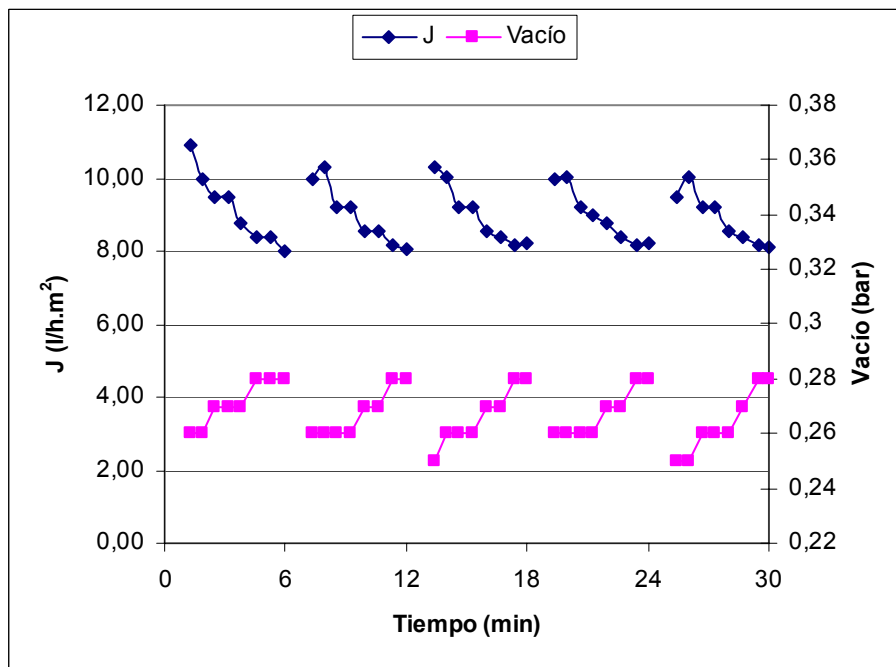


Figura 9-23. Caracterización hidráulica con aireación (Filtración 6 min/Contralavado 18 s)

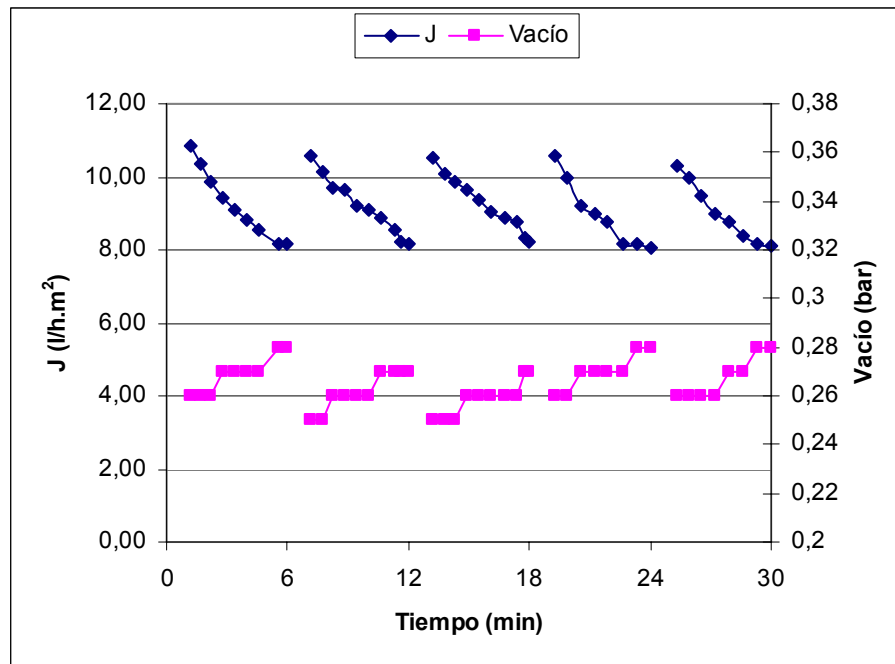


Figura 9-24. Caracterización hidráulica con aireación (Filtración 6 min/Contralavado 24 s)

Como se puede observar en la Figura 9-22, Figura 9-23 y Figura 9-24, la aplicación de tiempos de contralavado de 12, 18 y 24 segundos a un ciclo de filtración de 6 minutos, permiten mantener la permeabilidad de la membrana, que aunque experimenta una disminución progresiva en los valores de la densidad de flujo inicial ( $J_0$ ), permiten mantener estables los valores de la densidad de flujo final ( $J_f$ ), poniendo de manifiesto un ligero ensuciamiento de la membrana en estos ciclos de operación. La resistencia se mantiene estable a lo largo de la aplicación de estos ciclos de operación en valores comprendidos entre  $12,3 \cdot 10^{12}$  y  $12,6 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ .

Sin embargo, tal y como puede apreciarse en la Figura 9-21, la aplicación de un tiempo de contralavado de 6 segundos se muestra insuficiente para mantener la permeabilidad de la membrana, que ve reducidos tanto los valores de  $J_0$  como los de  $J_f$ , manifestando un ensuciamiento más intenso en la membrana. En estas condiciones de operación, el vacío aplicado experimenta un incremento progresivo a lo largo del ensayo, hasta alcanzar un valor de 0,30 bar, que no se alcanza en ninguno de los otros ciclos ensayados. La resistencia se incrementa a lo largo de la aplicación de este ciclo de operación, pasando de un valor inicial de  $12,3 \cdot 10^{12}$  a  $16,6 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ .



La Tabla 9-3 recoge la densidad de flujo obtenida (total y neta) para cada tiempo de contralavado en el primer y en el quinto ciclo, junto al volumen de permeado (%) consumido y la resistencia a la finalización del primer y del quinto ciclo.

Tabla 9-3. Caracterización hidráulica con aireación: densidad de flujo y consumo de permeado en función del tiempo de contralavado aplicado y resistencia a la finalización del ciclo

<b>t contralavado (s)</b>		<b>J ciclo (l/h.m<sup>2</sup>)</b>	<b>J neta (l/h.m<sup>2</sup>)</b>	<b>% permeado consumido</b>	<b>R . 10<sup>-12</sup> (m<sup>-1</sup>)</b>
6	Ciclo 1	9,60	8,95	5,2	12,3
	Ciclo 5	7,80	7,18	6,4	16,6
12	Ciclo 1	9,60	8,42	9,3	12,3
	Ciclo 5	9,30	8,13	9,6	12,6
18	Ciclo 1	9,50	7,71	14,7	12,4
	Ciclo 5	9,30	7,52	15,0	12,5
24	Ciclo 1	10,60	8,15	17,9	12,4
	Ciclo 5	9,40	7,03	20,2	12,4

En la Figura 9-25 se muestra la densidad de flujo neta obtenida al final de cada ensayo con los diferentes tiempos de contralavado, para un tiempo de filtración constante de 6 minutos.



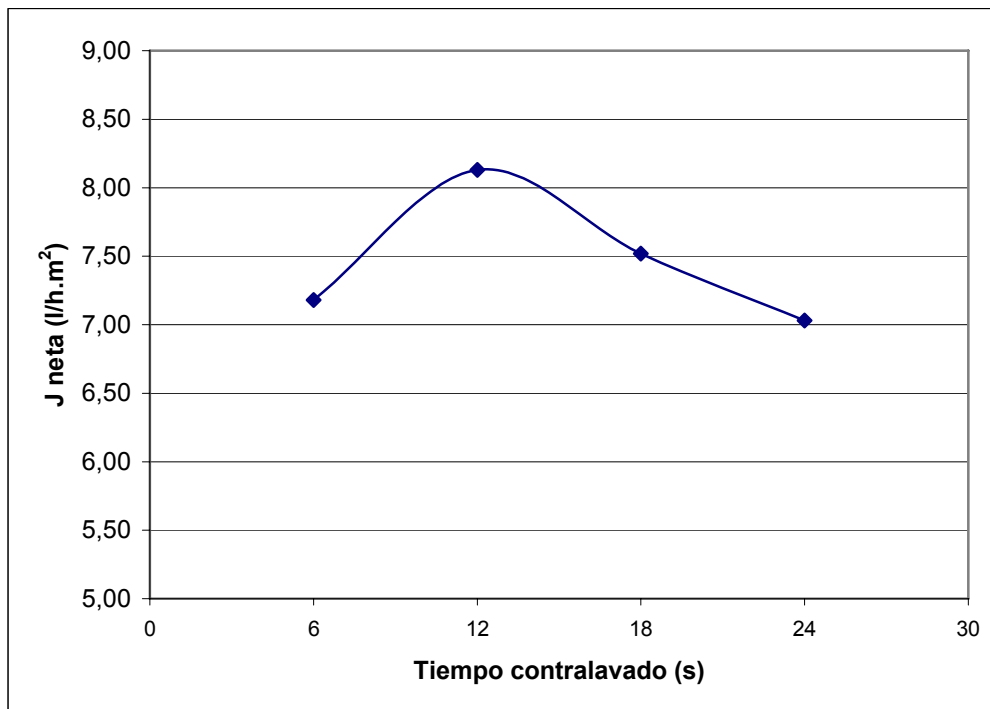


Figura 9-25. Caracterización hidráulica con aireación: evolución de la densidad de flujo neta con el tiempo de contralavado

En base a la densidad de flujo neta obtenida (Tabla 9-3 y Figura 9-25), el valor mínimo más adecuado para el contralavado se sitúa en 12 segundos, para un ciclo de filtración de 6 minutos. Con la aplicación de estos tiempos de operación, la densidad de flujo neta alcanza un valor de  $8,13 \text{ l/h.m}^2$ , frente a un mínimo de  $7,03 \text{ l/h.m}^2$  obtenidos con la aplicación de un contralavado de 24 segundos.

En el estudio de optimización de los tiempos de filtración, la aplicación de un ciclo de 6 minutos filtración/30 segundos contralavado, no era una combinación óptima desde el punto de vista de la  $J_{\text{neta}}$  obtenida al final de ensayo ( $6,27 \text{ l/h.m}^2$ ), puesto que quedaba muy por debajo de los  $7,0\text{-}7,1 \text{ l/h.m}^2$  alcanzados con un tiempo de filtración de 12-18 minutos. Sin embargo, la reducción del tiempo de contralavado permite mejorar el rendimiento hidráulico neto asociado al ciclo de filtración de 6 minutos, que con 12 segundos de contralavado consigue incrementar la  $J_{\text{neta}}$  hasta un valor máximo de  $8,13 \text{ l/h.m}^2$ , consumiendo tan sólo un 10% del permeado obtenido. Este valor de la densidad de flujo neta, supone mejorar en un 14% el rendimiento hidráulico neto alcanzado con el ciclo de operación de 12-18 minutos de filtración y 30 segundos de contralavado, constituyendo un ciclo óptimo de operación.



La operación del MBR con tiempos de filtración bajos está condicionada a disminuir también el tiempo de contralavado hasta aquel valor que permite mantener estable la operación de filtración de la membrana. En los ensayos efectuados, para un ciclo de filtración de 6 minutos, el tiempo de contralavado mínimo aplicable, dentro de los valores que permite temporizar el automatismo eléctrico, es de 12 segundos, constituyendo un ciclo de operación óptimo desde el punto de vista del rendimiento hidráulico neto de las membranas.

#### 9.4.2. Comportamiento hidráulico de las membranas durante la puesta en marcha y posterior operación del MBR

Durante la puesta en marcha y posterior operación del sistema MBR para el estudio de su rendimiento de depuración, las membranas operaron en continuo con tres ciclos de filtración/contralavado distintos, asociados a dos fases de operación del sistema:

- Fase I: puesta en marcha y acumulación neta de biomasa aerobia. Operación a 24 minutos de filtración y 1 minuto de contralavado.
- Fase II: operación con concentraciones de biomasa de 8-10 g/l.
  - Fase II-a: operación a 12 minutos de filtración y 30 segundos de contralavado.
  - Fase II-b: operación a 6 minutos de filtración y 12 segundos de contralavado

##### 9.4.2.1. Fase I: operación a 24 minutos de filtración y 1 minuto de contralavado

Durante la puesta en marcha del MBR se operó con un ciclo de filtración/contralavado próximo al propuesto por el fabricante de las membranas. Se operó con este ciclo durante un periodo de 57 días, en los que se promovió la acumulación de biomasa en el reactor, no efectuándose ninguna purga de sólidos (retención total), lo que incrementó la concentración de los sólidos suspendidos totales del licor de mezcla (SSTLM) desde 900 hasta 4.800 mg/l. En la Figura 9-26 se muestra la evolución de la densidad de flujo neta ( $J_{\text{neta}}$ ) y del vacío aplicado a la membrana, así como la evolución de los sólidos en suspensión en el licor de mezcla.

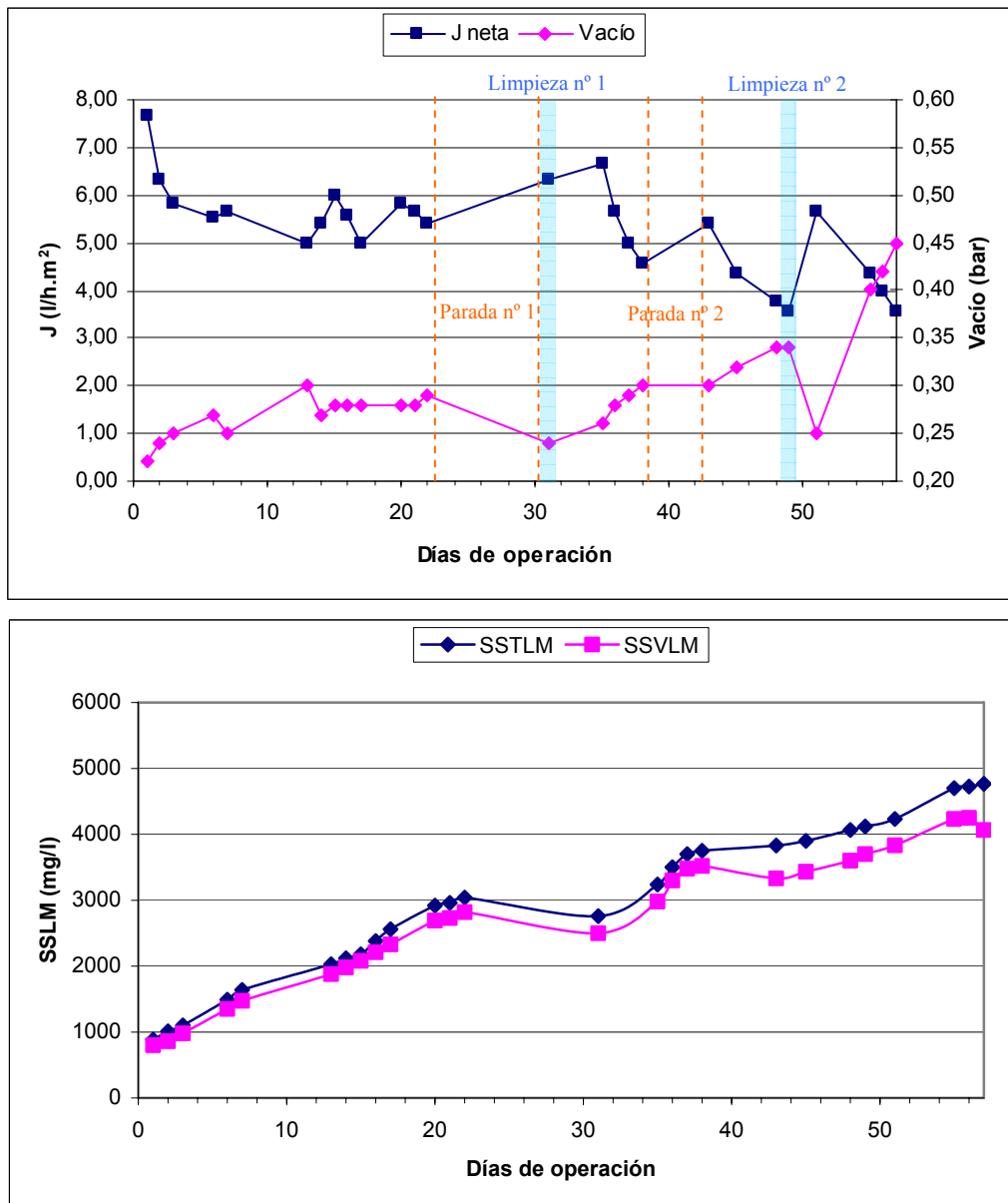


Figura 9-26. Fase I: ciclo 24 min filtración/1 min de contralavado

La densidad de flujo neta disminuyó desde un valor inicial de 7,67 l/h.m<sup>2</sup> hasta un valor mínimo de 3,54 l/h.m<sup>2</sup> al final del periodo, aplicando una velocidad constante de la bomba.

El día 31 de operación, tras un periodo de parada del MBR por problemas de congelación en las líneas de agua (Parada nº 1), se efectuó una suave limpieza química con 250 ppm de NaClO durante 4 horas (Limpieza nº 1), pero la densidad de flujo neta sólo se recuperó hasta un valor de 6,67 l/h.m<sup>2</sup>, con una resistencia de  $11,9 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ . A partir del día 31 la densidad de flujo neta vuelve a caer en 7 días hasta un valor de 4,58 l/h.m<sup>2</sup>, alcanzándose una resistencia de  $18,6 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ . Una parada de cinco días del MBR (Parada nº 2) ocasionada por unos



problemas con el automatismo eléctrico (días 38-43), hace que la membrana recupere algo de permeabilidad por la ausencia de filtración y la aireación aplicada para mantener condiciones aerobias en el reactor, aumentando la densidad de flujo neta hasta 5,42 l/h.m<sup>2</sup> y una resistencia de 16,3.10<sup>12</sup> m<sup>-1</sup>, para volver a disminuir en los días siguientes (43-49), hasta un valor mínimo de 3,54 l/h.m<sup>2</sup>, donde se alcanza una resistencia de 25,7.10<sup>12</sup> m<sup>-1</sup>. El incremento de la densidad de flujo tras la parada de la filtración también se observó en la Parada nº 1 (desde 5,42 hasta 6,33 l/h.m<sup>2</sup>)

El día 50 se efectuó otra limpieza química (Limpieza nº 2), con 350 ppm de NaClO durante 5 horas, pero de nuevo la densidad de flujo neta sólo recuperó hasta un valor de 5,67 l/h.m<sup>2</sup>, con una resistencia de 13,1.10<sup>12</sup> m<sup>-1</sup>. La eficacia de la limpieza química resultó ser baja para el tipo de ensuciamiento de la membrana, puesto que la filtración con agua limpia a 20°C, con la velocidad de succión habitual, obtuvo una J de 9,5 l/h.m<sup>2</sup>, frente a los 12,6 l/h.m<sup>2</sup> del ensayo de control, lo que supone una pérdida del 25% de la capacidad de filtración inicial de la membrana, consecuencia de la mala filtrabilidad de los fangos, que provocaban ensuciamientos severos en la membrana bajo esas condiciones de operación. El elevado grado de disgregación de la biomasa, con una concentración inferior a la habitual en este tipo de sistemas, junto a su deficiente floculación y naturaleza viscosa, ocasionaba un elevado grado de ensuciamiento en las membranas, que veían disminuida su permeabilidad inicial.

Tras efectuarse la Limpieza nº 2, la membrana vuelve a ensuciarse rápidamente en los 7 días posteriores, disminuyendo de nuevo la densidad de flujo hasta 3,54 l/h.m<sup>2</sup>. El vacío aplicado se incrementó de forma importante al final del periodo, alcanzando un valor máximo de 0,45 bar, poniendo de manifiesto el severo ensuciamiento de la membrana, que alcanza una resistencia máxima de 34,1.10<sup>12</sup> m<sup>-1</sup>.

#### 9.4.2.2. Fase II-a: operación a 12 minutos de filtración y 30 segundos de contralavado

Como consecuencia del severo ensuciamiento y la baja densidad de flujo obtenida con el primer ciclo de operación, y tomando como base los resultados obtenidos en los estudios de filtración realizados durante el periodo comprendido entre los días 57 y 77, se optó por rebajar tanto el periodo de filtración como el de contralavado, con el objetivo de intentar mantener una densidad de flujo constante, así como disminuir la frecuencia de la limpieza química de las membranas.

Se adoptó el ciclo de operación de 12 minutos de filtración y 30 segundos de contralavado, que demostró ser adecuado en los estudios previos de filtración realizados (Apartado 9.4.1.2), donde permitía alcanzar densidades de flujo netas superiores a  $7 \text{ l/h.m}^2$ . Se operó con este ciclo durante 62 días, en los que la concentración de sólidos en suspensión en el licor de mezcla se mantuvo entre 8.000 y 10.500 mg/l.

En la Figura 9-27 se muestra la evolución de la densidad de flujo neta y del vacío aplicado durante este periodo de operación, así como la evolución de los sólidos en suspensión en el licor de mezcla.

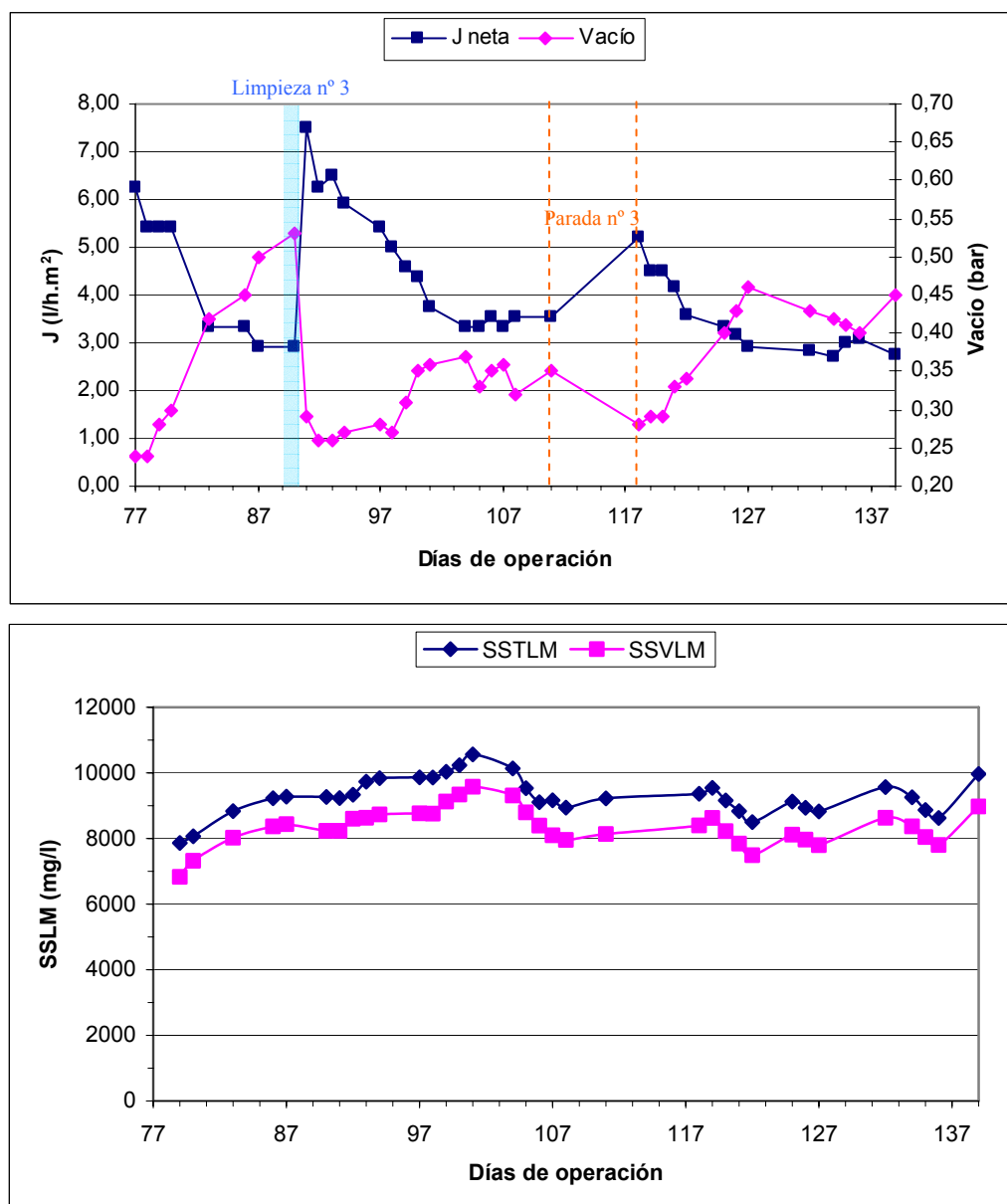


Figura 9-27. Fase II-a: ciclo 10 min filtración/24 s de contralavado



Aunque este ciclo de operación permite mantener una densidad de flujo neta constante durante los tres primeros días (78-80), ésta vuelve a caer de forma brusca coincidiendo con un aumento de la carga y de los sólidos introducidos en el MBR, que ocasionó un incremento de los sólidos en suspensión del reactor hasta un valor de 9.000 mg/l.

Entre los días 83 y 90 la densidad de flujo disminuye hasta alcanzar un valor mínimo absoluto de 2,92 l/h.m<sup>2</sup>, con un incremento importante en el vacío aplicado, que se situó en 0,53 bar, lo que situó la resistencia en un valor máximo de 46,5.10<sup>12</sup> m<sup>-1</sup>.

Con el fin de recuperar la densidad de flujo, el día 90 de operación se efectuó una limpieza química (Limpieza n° 3) con los valores límite recomendados por el fabricante (500 ppm de NaClO durante 6 horas), recuperándose la densidad de flujo neta en el MBR hasta un valor de 7,5 l/h.m<sup>2</sup>, con la aplicación de un vacío de 0,25 bar, lo que supuso rebajar la resistencia hasta un valor mínimo de 10,4.10<sup>12</sup> m<sup>-1</sup>.

Determinando, para su caracterización y comparación con estados previos, la capacidad de filtración de la membrana en agua limpia a 20°C, ésta alcanzó un valor de 10,1 l/h.m<sup>2</sup>, lo que supuso un incremento del 6% respecto a la limpieza química n° 2, aunque todavía muy por debajo de los 12,6 l/h.m<sup>2</sup> del ensayo de control, lo que supone una pérdida del 20% en la capacidad inicial de filtración de la membrana. Aún bajo las condiciones de limpieza química más agresivas admitidas por las membranas, éstas no recuperaban su permeabilidad inicial.

En los días posteriores a la limpieza (90-101), la densidad de flujo disminuye progresivamente, a la vez que se alcanza un valor máximo de los sólidos en suspensión de 10.500 mg/l el día 101, en el que se efectúa la primera purga del reactor. El objetivo de las purgas de licor de mezcla del reactor era mantener la concentración de sólidos en suspensión del licor de mezcla dentro del intervalo habitual (8-10 g/l), a la vez que asegurar una edad celular suficientemente elevada para el desarrollo de bacterias nitrificantes.

Entre los días 111-117 tuvo lugar una nueva parada del MBR (Parada n° 3), como consecuencia de la avería de la bomba de alimentación del reactor anaerobio. El día 118 se puso en marcha el MBR, ganando de nuevo permeabilidad con la parada, con una densidad de flujo inicial de 5,21 l/h.m<sup>2</sup>. Entre los días 118 y 139 la densidad de flujo vuelve a disminuir a pesar de la purga diaria del reactor, que mantiene una concentración de SSTLM comprendidos entre 8.500 y 10.000 mg/l. El nuevo valor mínimo de la densidad de flujo en



este periodo se alcanza el día 134, que se sitúa en  $2,71 \text{ l/h.m}^2$ , con un vacío de 0,43 bar y una resistencia de  $40,0 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ .

#### 9.4.2.3. Fase II-b: operación a 6 minutos de filtración y 12 segundos de contralavado

Puesto que la disminución del periodo de filtración a 12 minutos todavía ocasionaba un ensuciamiento muy severo en las membranas, se optó de nuevo por rebajarlo hasta 6 minutos, con la aplicación de un contralavado de 12 segundos. Este ciclo ya había sido considerado como óptimo en los estudios de filtración realizados, obteniéndose unos buenos resultados en la recuperación de la capacidad de filtración al final de cada ciclo (Apartado 9.4.1.2), obteniendo unas densidades de flujo netas próximas a  $8 \text{ l/h.m}^2$ .

Este ciclo de operación se mantuvo durante 55 días, con una concentración de sólidos en suspensión en el licor de mezcla comprendida entre 8.500 y 10.700 mg/l.

En la Figura 9-28 se muestra la evolución de la densidad de flujo neta y del vacío aplicado, así como la evolución de los sólidos en suspensión en el licor de mezcla.

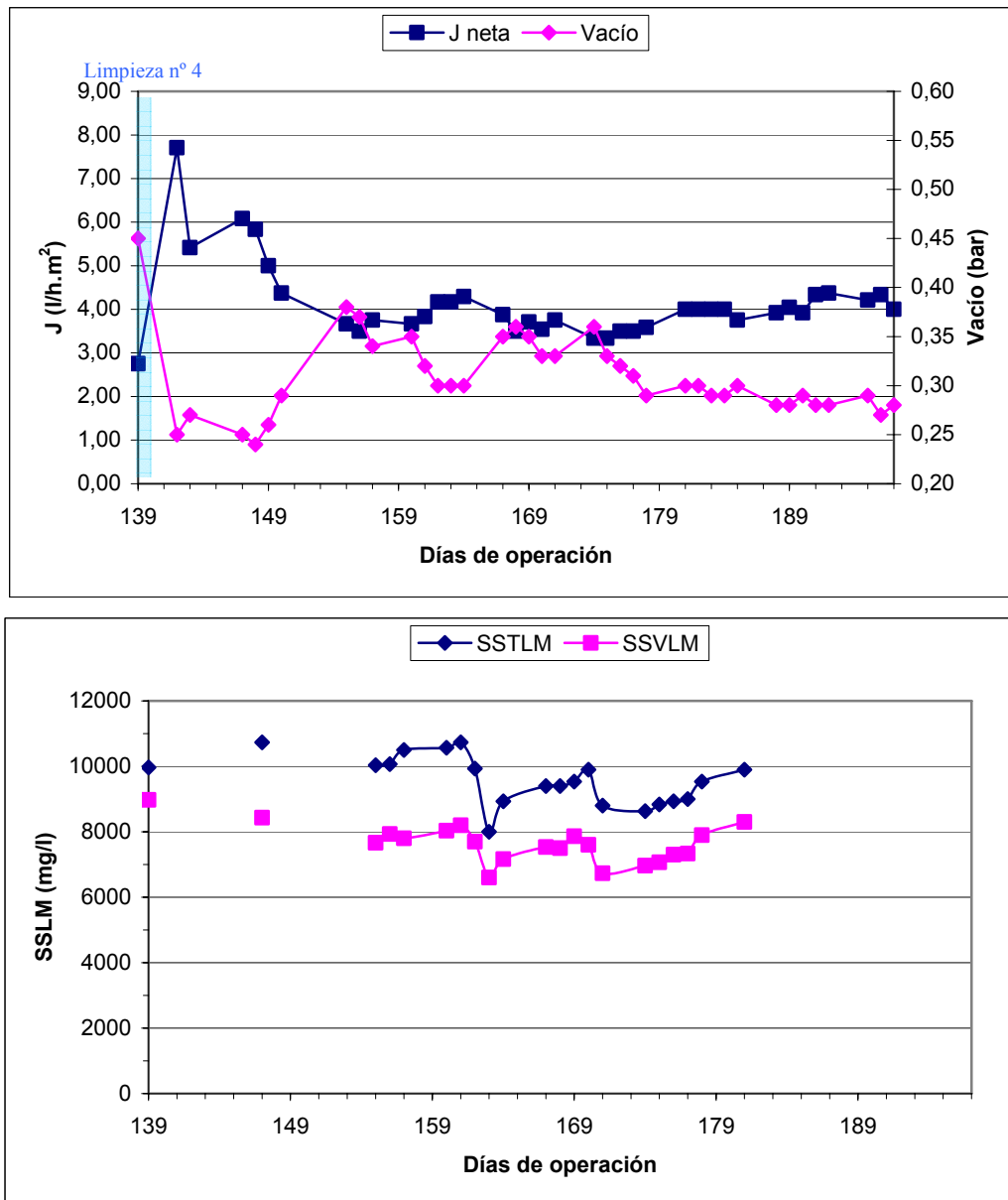


Figura 9-28. Operación en MBR piloto con ciclos 6 min filtración/12 s contralavado

Con el fin de recuperar la densidad de flujo antes de aplicar el nuevo ciclo de operación propuesto, el día 139 de operación se efectuó una nueva limpieza química de la membrana (Limpieza n° 4) empleando las mismas condiciones de la Limpieza n° 3 (500 ppm NaClO durante 6 horas), pero incorporándose una modificación en la operación de limpieza, consistente en la introducción de aire en la cuba de limpieza, con el objetivo de promover un mayor contacto de las fibras con la solución química. Tras la limpieza química las membranas recuperan la densidad de flujo neta desde 2,75 hasta 7,71 l/h.m<sup>2</sup>, rebajándose el vacío aplicado desde 0,45 a 0,25 bar, lo que disminuyó la resistencia desde  $41,4 \cdot 10^{12}$  hasta  $10,3 \cdot 10^{12}$  m<sup>-1</sup>.





Con estas nuevas condiciones en la operación de limpieza, la capacidad de filtración de la membrana en agua limpia a 20°C se incrementó en un 5% respecto a la limpieza química nº 3, alcanzando un valor de 10,6 l/h.m<sup>2</sup> frente a los 12,6 l/h.m<sup>2</sup> del ensayo de control, lo que todavía supone una pérdida del 16% de la capacidad inicial de filtración. La presencia de incrustaciones minerales, la colonización bacteriana de los poros o su obstrucción con materiales orgánicos, pueden ser los causantes de un ensuciamiento irreversible de la membrana, ante la que las limpiezas químicas se muestran insuficientes.

La densidad de flujo de las membranas, cuando éstas se introducen en el licor de mezcla del reactor, disminuye rápidamente, poniendo de manifiesto unas malas cualidades filtrantes del fango, que presenta un aspecto disgregado y viscoso. La sedimentabilidad del fango aerobio es muy baja, presentando una V<sub>30</sub> de 990 ml/l.

Estos resultados ponen de manifiesto la necesidad de aplicar un *scouring* continuo sobre las membranas, y no sólo en la etapa de contralavado, evitando la deposición de los sólidos entre las fibras al ponerlas en movimiento.

Desde el día 156 hasta el final del estudio (41 días), la densidad de flujo se mantuvo estable en un valor comprendido entre 3,33 y 4,33 l/h.m<sup>2</sup>, oscilando la concentración de sólidos en suspensión entre 8.600 y 10.000 mg/l en ese periodo. En las condiciones de operación de este periodo, el valor mínimo de la densidad de flujo fue siempre superior a los 2,71 l/h.m<sup>2</sup> alcanzados en el ciclo anterior, y se llegó a alcanzar un estado estacionario de filtración, con una densidad de flujo estable, próxima a 4 l/h.m<sup>2</sup> (20% del rendimiento teórico).

La aplicación de una mayor succión, y por lo tanto de un mayor vacío, permitiría obtener rendimientos hidráulicos mayores (el vacío límite permitido por las características físicas de las membranas es 0,65 bar), aunque también ocasionaría un ensuciamiento más severo, dificultando la recuperación de la permeabilidad de la membrana. Para evitar ensuciamientos en los poros relacionados con su colonización microbológica, se puede adicionar en el agua de contralavado una pequeña concentración de NaClO (2-10 ppm), si bien la introducción de este reactivo en el reactor biológico y posibles fallos en su dosificación pueden resultar letales para la biomasa aerobia del sistema.

Si se requiere operar con densidades de flujo más elevadas, sería necesaria la aplicación de un *scouring* continuo y emplear limpiezas químicas frecuentes, lo que supone un inconveniente operativo importante en el empleo de esta tecnología a escala industrial. En este caso, la



conformación de MBR sumergido exterior presentaría claras ventajas operativas en la limpieza de las membranas y en la aplicación de aireación dedicada, sobre la conformación sumergida interior empleada en este estudio a escala piloto.

#### 9.4.3. Tratamiento avanzado del efluente anaerobio en el sistema MBR

Durante el periodo de arranque y operación del MBR, junto al rendimiento hidráulico de las membranas obtenido con los distintos ciclos de operación, se evaluó el rendimiento del proceso biológico de depuración. Durante todo el periodo de estudio, el MBR aerobio a escala piloto se alimentó con el efluente anaerobio procedente del tratamiento de sangre de ave diluida, que posee unos valores elevados tanto de la demanda química de oxígeno (DQO), como del nitrógeno, en forma amoniacal principalmente.

El MBR aerobio a escala piloto se operó durante 197 días tratando el efluente anaerobio obtenido en el BAPF.

##### 9.4.3.1. Evolución de la materia orgánica y nitrogenada

En la Figura 9-29 se muestra la evolución de la demanda química de oxígeno total ( $DQO_t$ ) y del nitrógeno amoniacal presentes en la alimentación del MBR y en su efluente, así como los rendimientos de eliminación alcanzados en base a ambos parámetros.

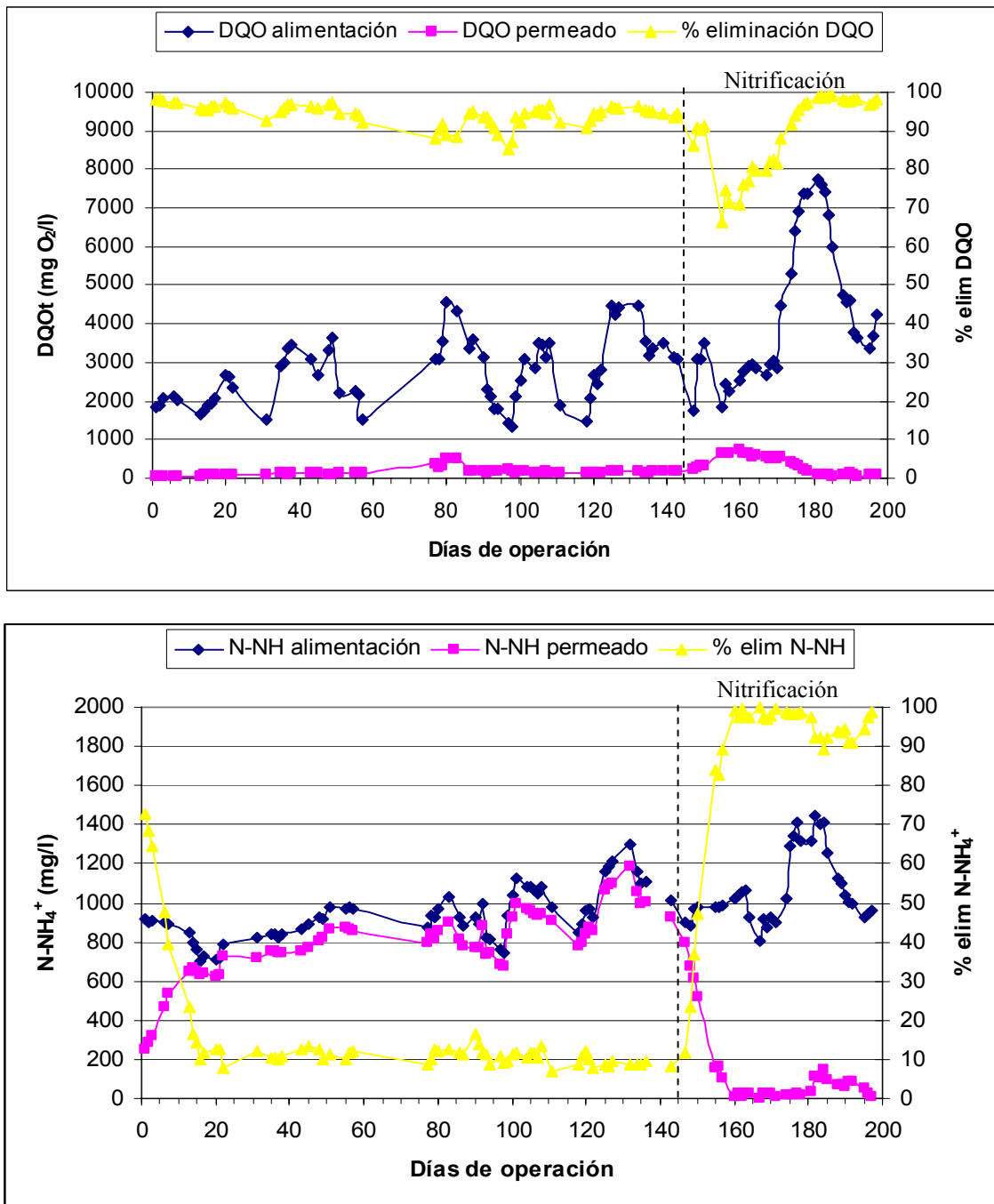


Figura 9-29. Eliminación de materia orgánica y nitrogenada en el MBR

Como se puede observar en el gráfico superior de la Figura 9-29, el valor de la DQO de la alimentación del MBR fue muy variable, debido a las diferentes cargas orgánicas aplicadas así como a otras condiciones operacionales variables del reactor anaerobio. La DQO de la alimentación se situó de forma habitual entre 2.000 y 4.000 mg O<sub>2</sub>/l, con un valor mínimo de 1.315 mg O<sub>2</sub>/l el día 98, y un valor máximo de 7.750 mg O<sub>2</sub>/l el día 181. A pesar de esta variabilidad en la concentración de materia orgánica de la alimentación, el rendimiento de



depuración del MBR mostró un comportamiento estable desde el arranque, con unos rendimientos de depuración superiores al 90%. La principal disminución en el rendimiento de eliminación de materia orgánica tuvo lugar en el arranque del proceso de nitrificación entre los días 145 y 155 de operación, que ocasionó una disminución del rendimiento de eliminación de DQO hasta el 66% (día 155), volviendo a recuperarse de nuevo hasta valores por encima del 90% al cabo de 19 días (día 174). Entre los días 178 y 197 de operación, el rendimiento de eliminación de materia orgánica se situó siempre por encima del 98%.

La DQO habitual en el efluente final, a lo largo del estudio, estuvo comprendida entre 100 y 200 mg O<sub>2</sub>/l, estando constituida en su mayor parte por materia orgánica refractaria, puesto que los valores de la DBO<sub>5</sub> se mantuvieron siempre por debajo de los 10 mg O<sub>2</sub>/l. Incluso cuando tuvieron lugar aumentos puntuales de la DQO del efluente final, como el del día 77, tras una parada de 20 días, donde se incrementó hasta 400 mg O<sub>2</sub>/l, o en el aumento experimentado entre los días 147 y 155, coincidiendo con el arranque de la nitrificación, donde alcanza un valor máximo de 736 mg O<sub>2</sub>/l, los valores de la DBO<sub>5</sub> no superaron los 50 mg O<sub>2</sub>/l. Este hecho puso de manifiesto una presencia mayoritaria de materia orgánica no biodegradable en el efluente, probablemente procedente tanto de la descomposición endógena de biomasa (productos microbianos solubles, SMP) como de la fracción no biodegradable introducida con la alimentación.

Con el arranque de la nitrificación, en 17 días de operación (143-160) se pasó de una concentración de nitrógeno amoniacal en el efluente de 1.000 mg/l hasta menos de 10 mg/l. La disminución en el rendimiento de eliminación de materia orgánica en el MBR, durante el arranque de la nitrificación, estuvo también vinculada con un incremento en el contenido de materia orgánica no biodegradable presente en el permeado. Este hecho puede deberse a una aceleración de la descomposición endógena de la biomasa del reactor, como consecuencia de una variación brusca en las condiciones ambientales, ocasionada por el crecimiento de las poblaciones nitrificantes, cuya cinética se puede ver favorecida por la elevada concentración de nitrógeno amoniacal disponible. El arranque de la nitrificación ocasionó una disminución tanto de la concentración de nitrógeno amoniacal, como en la concentración de oxígeno disuelto en el reactor, que pasó de una concentración de 2,0 – 3,0 mg O<sub>2</sub>/l durante los días previos, hasta 0,5-0,7 mg O<sub>2</sub>/l entre los días 143 y 155, como consecuencia de la oxidación de todo el nitrógeno amoniacal presente en el reactor. A partir del día 156 de operación el



oxígeno disuelto en el reactor se estabilizó en valores comprendidos entre 1,3 y 1,6 mg O<sub>2</sub>/l hasta la finalización del estudio.

Como se puede observar en el gráfico inferior de la Figura 9-29 que representa la evolución del nitrógeno amoniacal a lo largo del estudio, la concentración de la alimentación se situó de forma habitual entre 800 y 1.200 mg/l, con un valor mínimo de 700 mg/l el día 16, y un valor máximo de 1.445 mg/l el día 182.

La disminución observada en el rendimiento de eliminación de nitrógeno durante los 15 primeros días de operación se debe al efecto de dilución de la alimentación en el contenido de nitrógeno amoniacal inicial del reactor. Una vez alcanzado un estado estacionario de operación en torno al día 15, con un rendimiento de eliminación de nitrógeno amoniacal próximo al 10%, éste se mantiene prácticamente inalterado hasta el día 147 de operación. Esta eliminación constante del nitrógeno amoniacal se encuentra asociada tanto al proceso de síntesis celular como a la desorción de amoníaco ocasionada por el aire introducido en el MBR.

El día 148 de operación el rendimiento de eliminación de nitrógeno amoniacal aumentó súbitamente hasta el 23%, poniendo de manifiesto el arranque del proceso de nitrificación, para continuar aumentando en los 11 días posteriores hasta el 99%. La concentración de nitrógeno amoniacal en el permeado disminuyó hasta valores comprendidos entre 5 y 33 mg/l en el periodo comprendido entre los días 160 y 180. Aún a pesar de incrementarse el nitrógeno amoniacal de la alimentación entre los días 175 y 185 hasta valores superiores a los 1.300 mg/l, el nitrógeno amoniacal del permeado se mantuvo en valores próximos a los 100 mg/l.

El arranque del proceso de nitrificación ocasionó un consumo de alcalinidad en el MBR, haciendo necesario sustituir el HCl al 8% que se había empleado hasta ese momento para rebajar el valor del pH (que se incrementaba de forma natural hasta valores próximos a 9, como consecuencia de la aireación del efluente anaerobio), por NaOH al 5%, con objeto de aportar suficiente alcalinidad al proceso, ya que la alcalinidad aportada con la alimentación del efluente anaerobio se mostraba insuficiente para mantener el pH del MBR en los valores óptimos (7,8-8,0).

### 9.4.3.2. Arranque de la nitrificación: influencia del pH y de la temperatura

La operación del MBR estuvo condicionada en todo momento a la del reactor anaerobio, mostrando un comportamiento excelente desde su arranque, a pesar de la variabilidad de la carga orgánica y nitrogenada aplicada, así como otras condiciones de operación desfavorables.

Hasta la instalación del sistema de control de pH, éste se mantuvo de forma natural en valores comprendidos entre 8,50 y 9,00, como consecuencia del elevado contenido en nitrógeno amoniacal (800-1.200 mg/l), junto a la desorción del dióxido de carbono del efluente anaerobio debida a la aireación (*stripping*) y el consumo metabólico de los ácidos grasos volátiles por parte de los microorganismos desarrollados en el reactor. Con la instalación del sistema de control de pH, la dosificación de HCl al 8% en el MBR permitía operar con valores de pH comprendidos entre 7,8 y 8,0, que son los más favorables para el crecimiento de las poblaciones nitrificantes (Antoniu et al., 1990, Bae et al., 2001 y Park et al., 2007), a la vez que reducen la concentración de amoníaco libre en el MBR, y con ello su efecto tóxico sobre estas poblaciones bacterianas.

En la Figura 9-30 se muestra la evolución de los rendimientos de eliminación de materia orgánica y nitrogenada con el pH del reactor a lo largo del tiempo.

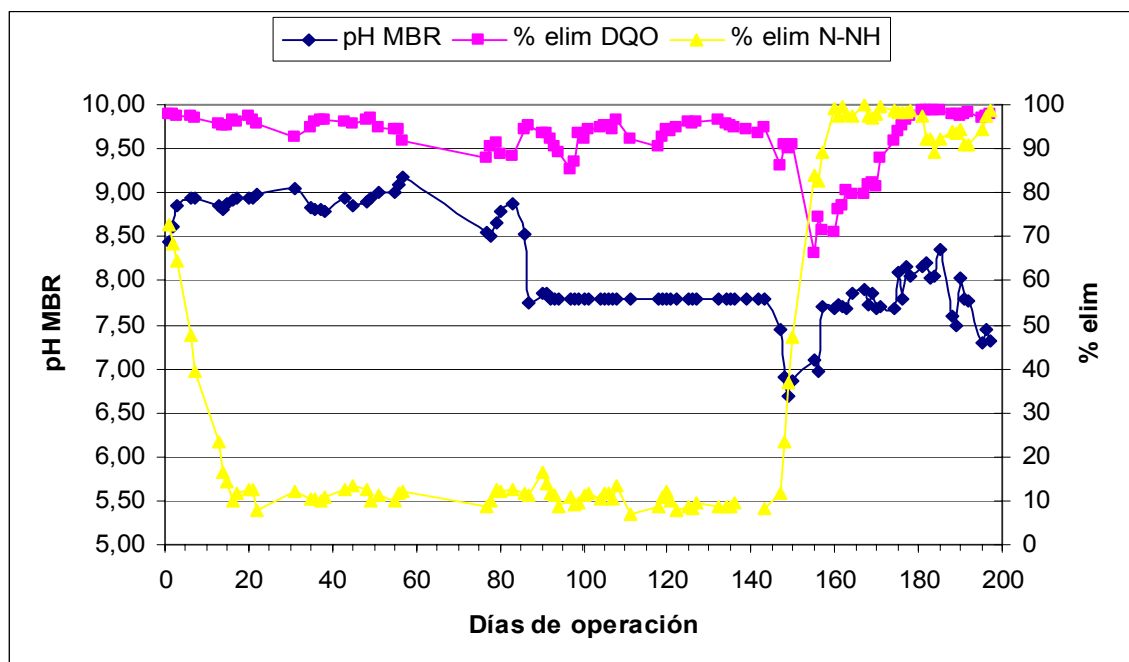


Figura 9-30. Rendimientos de eliminación frente al pH en el MBR



Hasta el día 86 de operación, a pesar de tener valores de pH en el reactor fuera del rango recomendado para los procesos biológicos aerobios, el rendimiento de eliminación de materia orgánica se mantuvo siempre igual o superior al 90%, lo que pone de manifiesto la capacidad de estos sistemas para seleccionar las poblaciones bacterianas resistentes a las condiciones ambientales impuestas en el reactor, gracias a la completa retención de microorganismos que permite efectuar la membrana. En este periodo (0-86), el elevado valor del pH del reactor no permite el desarrollo de poblaciones nitrificantes a pesar de operar con retención total. Además, la baja temperatura del reactor (3-8 °C) en la práctica impide el desarrollo de poblaciones autótrofas nitrificantes, lo que se ve potenciado por el efecto tóxico asociado a la elevada concentración de amoníaco libre en el reactor.

Con la instalación del sistema de control de pH y la dosificación de HCl al 8%, entre los días 87 y 143 de operación, el pH del MBR se mantuvo estable en 7,80, mientras que la temperatura del reactor estuvo comprendida entre 10 y 16°C. En este periodo de operación (87-143) con un pH constante de 7,80, el rendimiento de eliminación de materia orgánica se mantuvo de forma habitual entre el 90 y el 95%, mientras que el rendimiento de eliminación de nitrógeno amoniacal se mantuvo en el 10%.

Entre los días 141 y 147, con una climatología favorable, la temperatura del MBR se elevó hasta los 20-23°C, observándose una disminución del pH en los días posteriores (6,70-7,45), situándose por debajo de su punto de consigna (7,80) sin la adición de HCl, lo que evidenciaba un consumo de alcalinidad en el proceso, y con ello, el arranque de la nitrificación, que se ratifica con el incremento en el rendimiento de eliminación del nitrógeno amoniacal. Así, entre los días 147 y 160 el rendimiento de eliminación de nitrógeno amoniacal se incrementa desde el 12 hasta el 99%.

A partir del día 160 de operación comienza a dosificarse NaOH al 5% como aporte externo de alcalinidad para el proceso, fijándose de nuevo un valor de consigna para el pH de 7,80.

En el periodo comprendido entre el día 171 y 197 de operación, el reactor mostró un excelente rendimiento de eliminación conjunta de materia orgánica y nitrogenada, a pesar de la variabilidad en el valor del pH (7,30-8,35) consecuencia de la variabilidad en la carga nitrogenada y la alcalinidad de la alimentación. Entre los días 185 y 197, con una temperatura de operación en el MBR comprendida entre 20 y 24°C, se alcanzó de forma estable un rendimiento de eliminación de materia orgánica igual o superior al 98%, junto a un rendimiento de eliminación de nitrógeno amoniacal igual o superior al 91%. En ese periodo



final la DQO del permeado se situó entre 66 y 116 mg O<sub>2</sub>/l, con una DBO<sub>5</sub> comprendida entre 5 y 10 mg O<sub>2</sub>/l, junto a una concentración de nitrógeno amoniacal comprendida entre 11 y 90 mg/l.

#### 9.4.3.3. Parámetros de operación del MBR y rendimientos

El rendimiento hidráulico real de las membranas, inferior al previsto por el fabricante, condicionó los parámetros de operación del proceso, con respecto a los previstos inicialmente en el dimensionado del sistema (apartado 8.3.). De esta forma, las cargas orgánica y nitrogenada aplicadas, junto a la relación alimento/microorganismo (F/M), se situaron por debajo de los valores de diseño previstos, mientras que el tiempo de residencia hidráulico (HRT) y la edad celular (SRT) se situaron por encima de los valores previstos.

En la Figura 9-31 se muestra el rendimiento de depuración del MBR frente a la velocidad de carga orgánica (OLR) y velocidad de carga nitrogenada (NLR) aplicada.



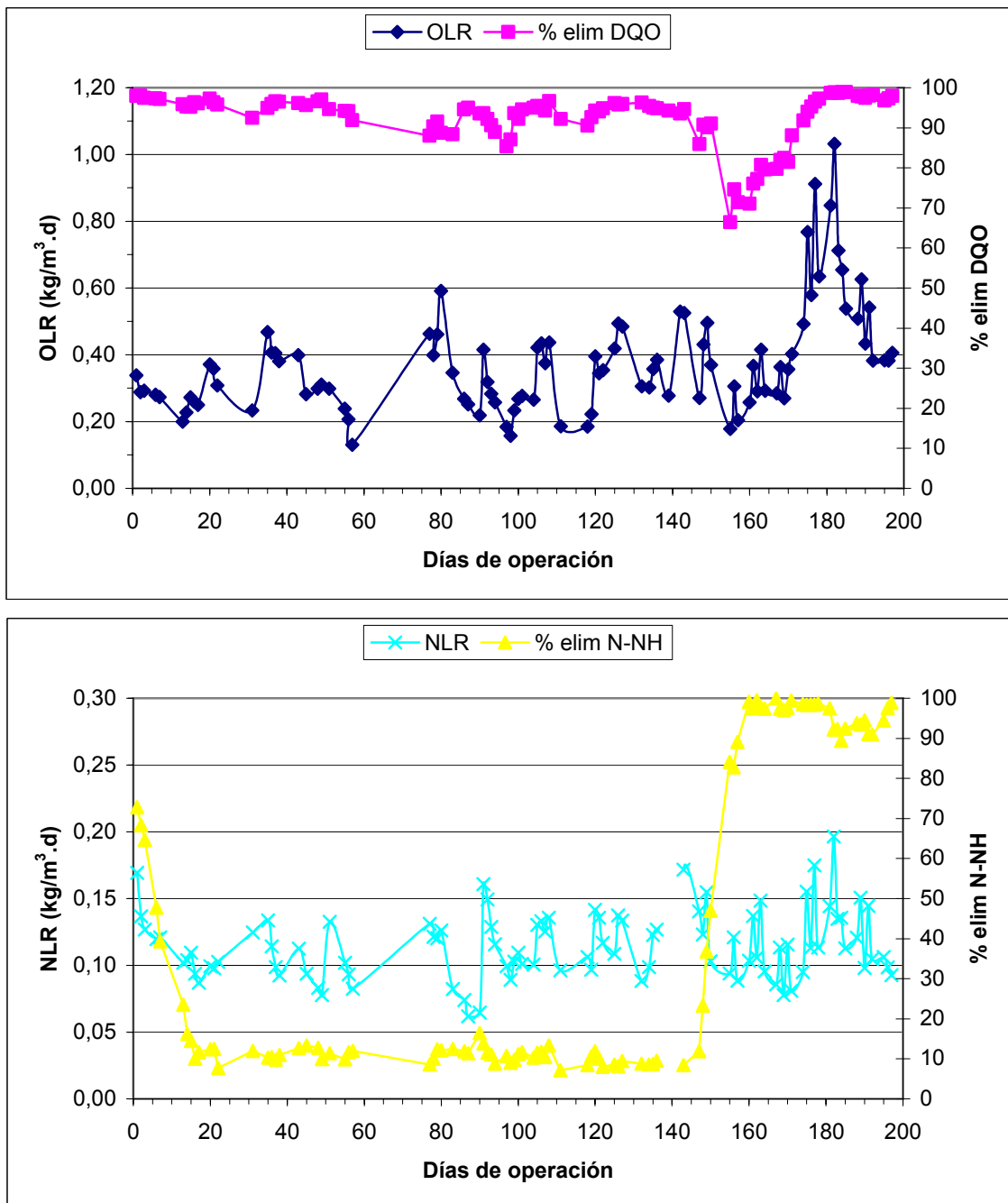


Figura 9-31. Rendimientos de depuración frente a la OLR y NLR aplicada

La velocidad de carga orgánica aplicada en el periodo de estudio se situó de forma habitual entre 0,2 y 0,4 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, con un mínimo de 0,13 kg DQO/m<sup>3</sup>.d el día 57 y un máximo de 1,03 kg DQO/m<sup>3</sup>.d el día 182, frente a los 3,12 kg DQO/m<sup>3</sup>.d previstos en el dimensionado inicial del sistema. De la misma forma, la carga nitrogenada se situó de forma habitual entre 0,10 y 0,15 kg N/m<sup>3</sup>.d, con un valor mínimo de 0,06 kg N/m<sup>3</sup>.d el día 87 y un valor máximo de 0,20 kg N/m<sup>3</sup>.d el día 182, frente a los 0,74 kg N/m<sup>3</sup>.d previstos en el dimensionado.

El tiempo de residencia hidráulico (HRT) en el MBR se situó entre 6 y 10 días, muy por encima del valor propuesto en el diseño del proceso (2 días).

El MBR operó con edades celulares (SRT) por encima de los 8 días propuestos en el diseño inicial del proceso, como consecuencia de la necesidad de acumular suficiente biomasa para alcanzar la concentración de SSTLM habitual de estos sistemas. La primera purga del MBR no se efectuó hasta el día 101 de operación, momento en el que se alcanzó una concentración de sólidos en suspensión en el reactor superior a los 10.500 mg/l. A partir de ese momento se estableció un régimen de purgas diarias de unos 10 l/d de licor de mezcla, lo que permitía mantener la concentración de sólidos en suspensión en el MBR en los valores habituales de estos sistemas (9.000 y 10.000 mg/l), fijando una edad celular en el proceso de unos 100 d.

El rendimiento de eliminación de materia orgánica se mantuvo de forma estable próximo o por encima del 90%, con la única salvedad de los días de operación en los que arranca la nitrificación, no viéndose influenciado por las variaciones en la carga orgánica aplicada. Del mismo modo, una vez que arranca la nitrificación biológica, ésta se mantiene de forma estable con rendimientos superiores al 90%, con una velocidad de carga nitrogenada comprendida entre 0,10 y 0,20 kg N/m<sup>3</sup>.d.

En la Figura 9-32 se muestra el crecimiento y acumulación de biomasa en el MBR y la relación alimento/microorganismo (F/M).

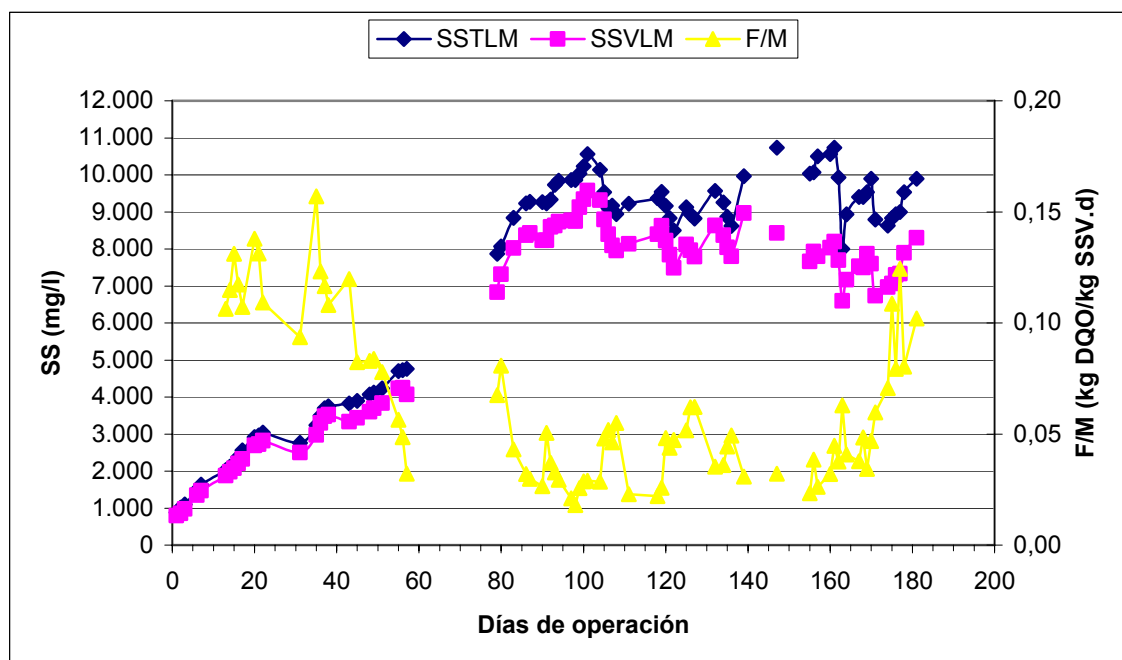


Figura 9-32. Evolución de la biomasa en el MBR y relación alimento-microorganismo

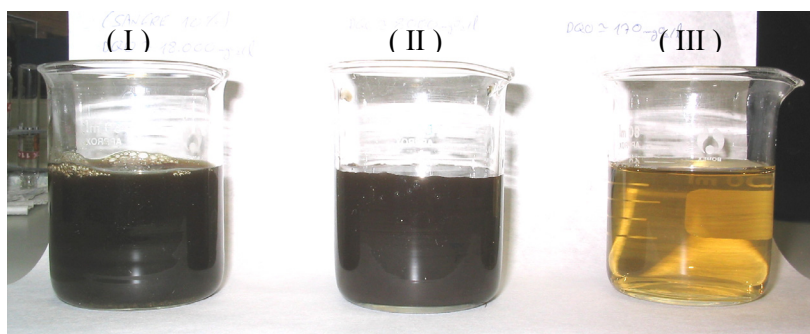
La carga orgánica aplicada, la relación alimento/microorganismo y la edad celular clasifican el proceso dentro de los de aireación extendida u oxidación total (Metcalf y Eddy, 1995).

La inoculación del MBR con fangos activados procedentes de la depuradora de un matadero, dejó una concentración inicial de sólidos en suspensión en el reactor de 900 mg/l. Como se puede observar en la Figura 9-32, durante los 100 primeros días del estudio el objetivo fue acumular una concentración suficiente de sólidos en el reactor para alcanzar la concentración recomendada en la operación de los MBR sumergidos.

La proporción de sólidos volátiles a totales fue disminuyendo a medida que avanzaba el tiempo de operación, como consecuencia de los procesos de descomposición endógena de la biomasa y la acumulación de sólidos minerales de la alimentación. Durante los primeros 100 días de operación el % SSVLM se situaba entre el 88-95%, disminuyendo con el inicio de la nitrificación hasta valores comprendidos entre el 74-82%, poniendo de manifiesto una importante mineralización del fango.

#### 9.4.3.4. Efluentes obtenidos en el sistema combinado

La mayor carga orgánica a la que se sometió el sistema de tratamiento combinado, anaerobio de película fija y aerobio de membrana, tuvo lugar el día 182 de operación, con una OLR de 3 kg DQO/m<sup>3</sup>.d en el BAPF y 1 kg DQO/m<sup>3</sup>.d en el MBR. La Fotografía 9-2 muestra el aspecto que presentaba el agua residual, a su paso por las distintas etapas de tratamiento en ese día de operación.



Fotografía 9-2. Aspecto de la alimentación, del efluente anaerobio del BAPF y del efluente aerobio del MBR

El vaso I contiene la alimentación del reactor anaerobio, compuesta por sangre de ave al 10%, el vaso II contiene el efluente anaerobio obtenido y el vaso III contiene el efluente obtenido en el MBR aerobio.



La Tabla 9-4 recoge la evolución de los principales contaminantes y los rendimientos de depuración alcanzados en los sistemas de tratamiento:

Tabla 9-4. Concentración de los contaminantes y rendimientos del tratamiento

	<b>Alimentación BAPF (Vaso I)</b>	<b>Efluente BAPF (Vaso II)</b>	<b>Efluente MBR (Vaso III)</b>	<b>Rendimiento combinado</b>
<b>DQO (mg O<sub>2</sub>/l)</b>	17.435	7.590	87	--
<b>% elim. DQO</b>	--	56,5	98,9	99,5
<b>DBO<sub>5</sub> (mg O<sub>2</sub>/l)</b>	7.840	2.834	3	--
<b>% elim. DBO<sub>5</sub></b>	--	63,8	99,9	~100
<b>Nitrógeno</b>	1.524 (NKT)	1.445 (N-NH <sub>x</sub> )	113 (N-NH <sub>x</sub> )	--
<b>% elim. N</b>	--	--	92,2	92,2

La materia orgánica presente en el efluente del MBR tiene naturaleza refractaria, y es la responsable del color amarillento que presenta. El efluente del MBR se muestra exento de sólidos y turbidez.

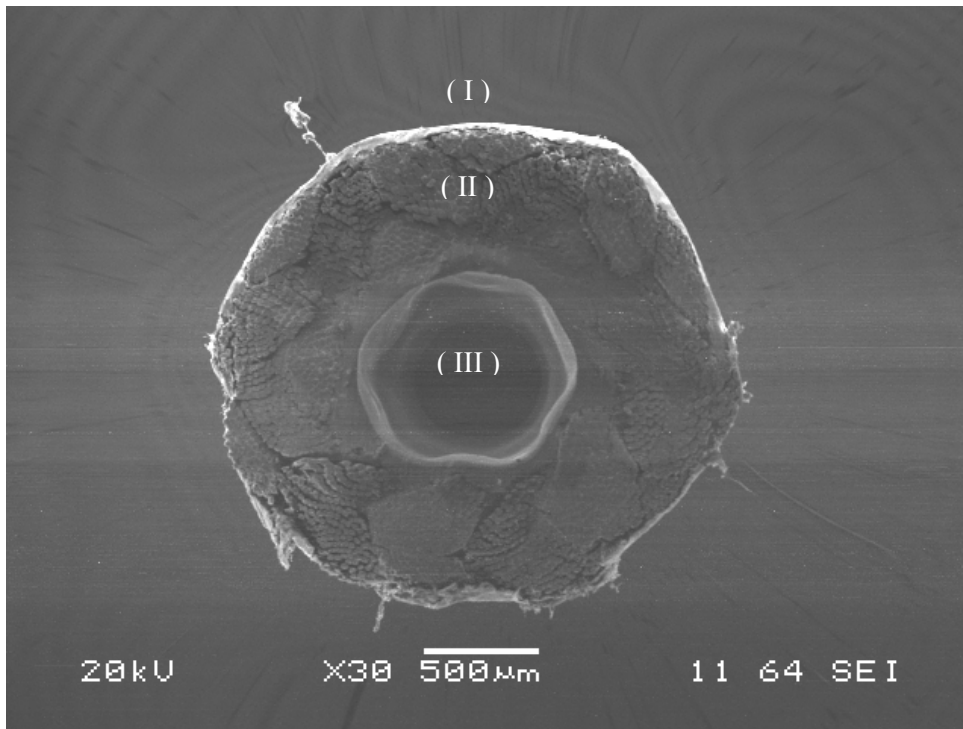
Al final del periodo de estudio, una vez consolidado el proceso de nitrificación, se pudo contrastar que la operación combinada de ambos sistemas permite alcanzar rendimientos de eliminación de materia orgánica superiores al 99%, y una eliminación de nitrógeno próxima al 95%, obteniéndose un efluente de elevada calidad, apto para los requerimientos exigidos en cualquier cauce receptor.

#### 9.4.3.5. Evaluación de la membrana mediante SEM

Una vez finalizado el periodo de estudio del MBR sumergido interior, y con el fin de poder evaluar el efecto que tiene la continua fricción entre las fibras y los sólidos en suspensión contenidos en el reactor, se efectuó una caracterización física de la membrana mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para realizar esta evaluación se cortó una de las fibras huecas del módulo que había sido empleado en el MBR, realizándose a su vez un corte trasversal y otro longitudinal sobre la misma.

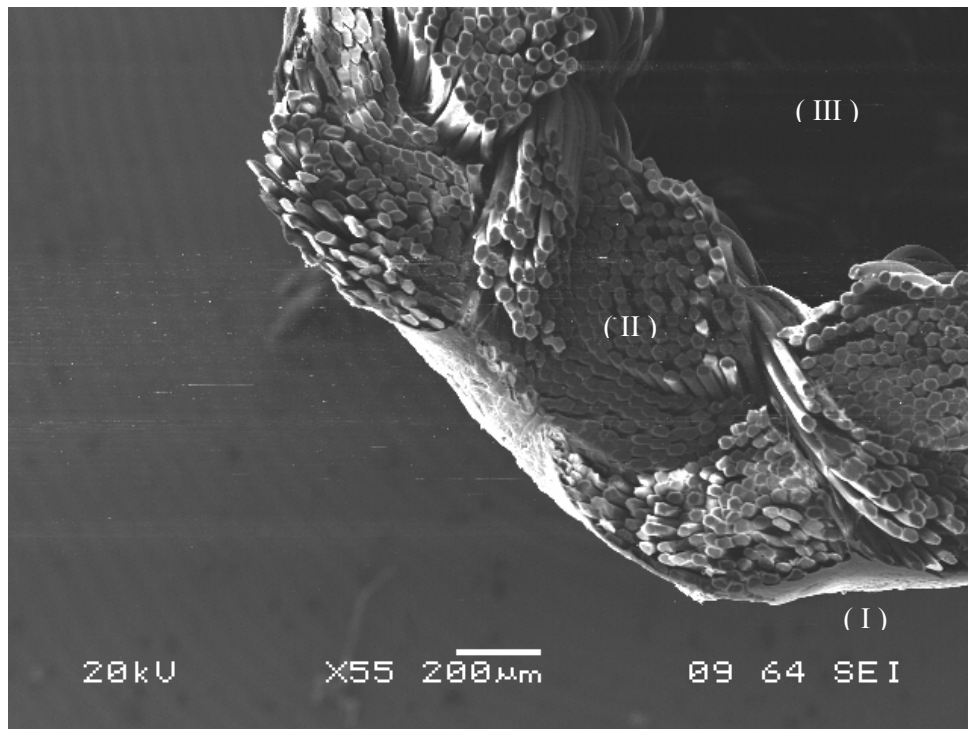
*a) Corte transversal de la fibra hueca*



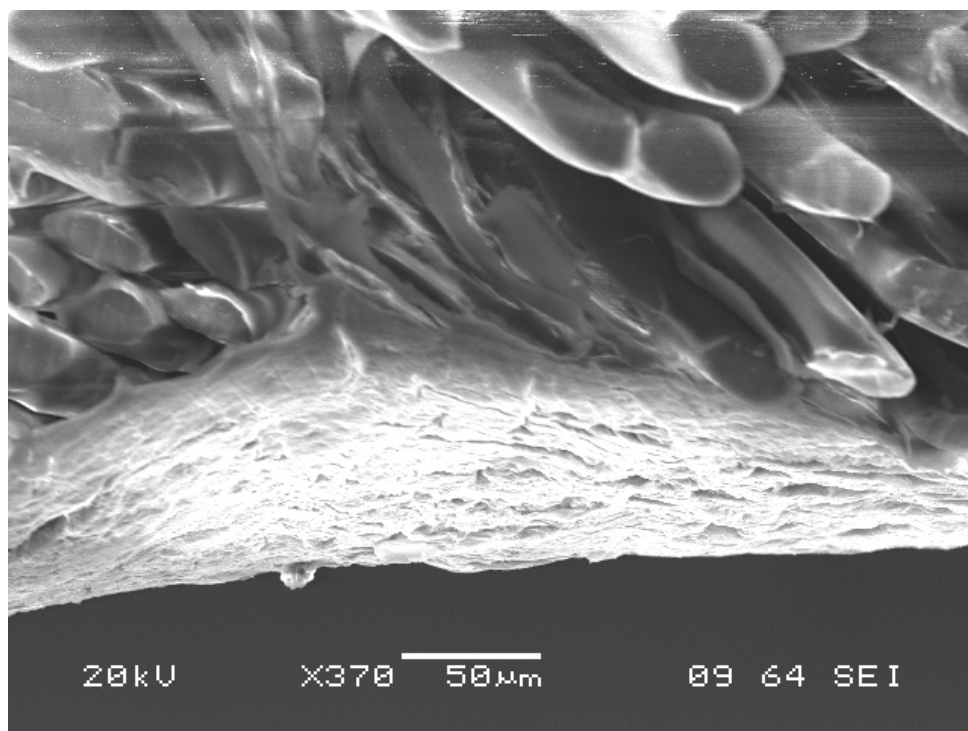
Fotografía 9-3. Corte transversal de una fibra hueca

En la Fotografía 9-3 se observa el corte transversal de la fibra, distinguiéndose la piel (I) de la membrana (de PVDF), el material de soporte (II) conformado por fibras de poliamida entrelazadas, y el canal hueco de la fibra (III), que tiene un diámetro próximo a 1,0 mm.

La Fotografía 9-4 muestra en detalle la piel filtrante de PVDF (I) sobre las fibras de soporte de poliamida (II), y el canal hueco de la fibra (III), mientras que la Fotografía 9-5 muestra a mayor resolución la piel filtrante y las fibras del soporte.



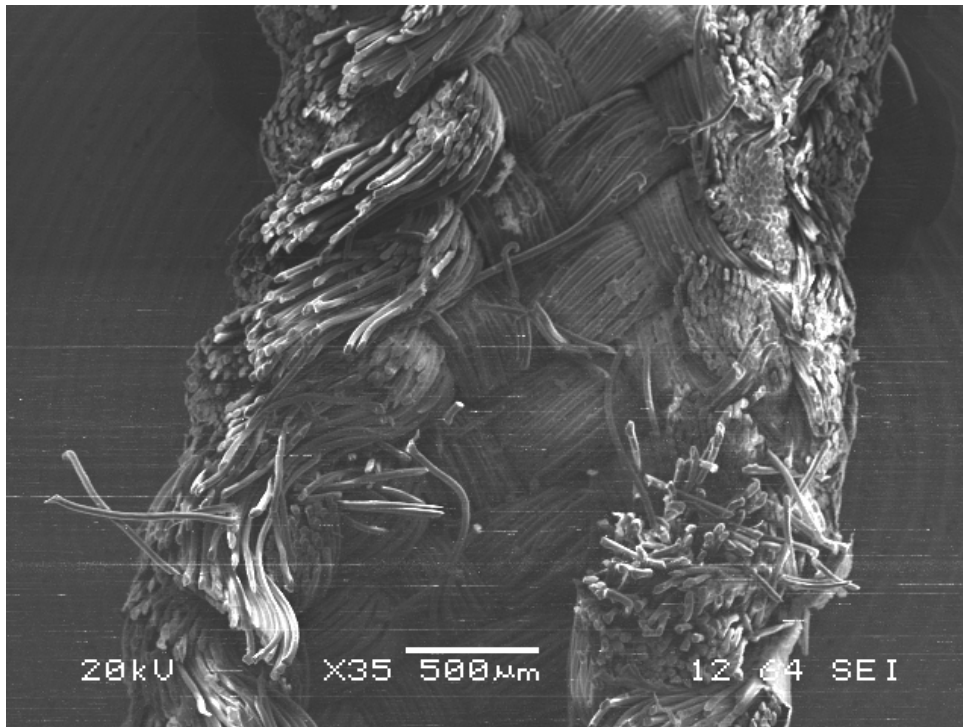
Fotografía 9-4. Detalle de la piel filtrante sobre las fibras de poliamida del soporte



Fotografía 9-5. Imagen a mayor resolución de la superficie filtrante

### ***b) Corte longitudinal de la fibra hueca***

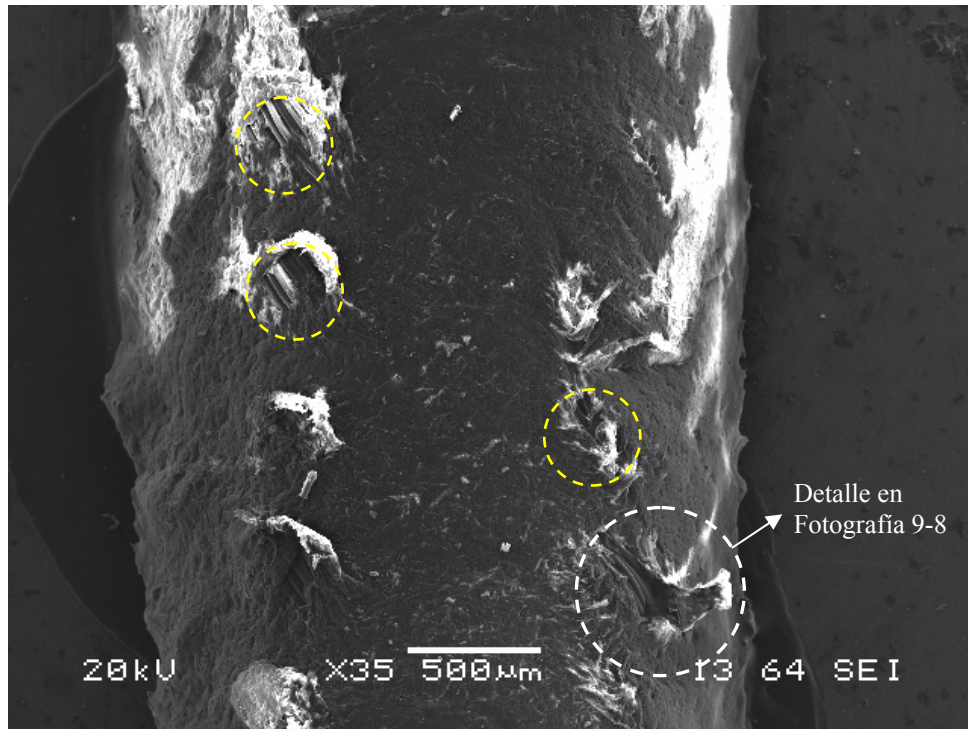
La Fotografía 9-6 muestra el canal hueco de la fibra por el que circula tanto el agua filtrada como de contralavado, observándose el entretejido de las fibras de soporte de poliamida que lo conforman.



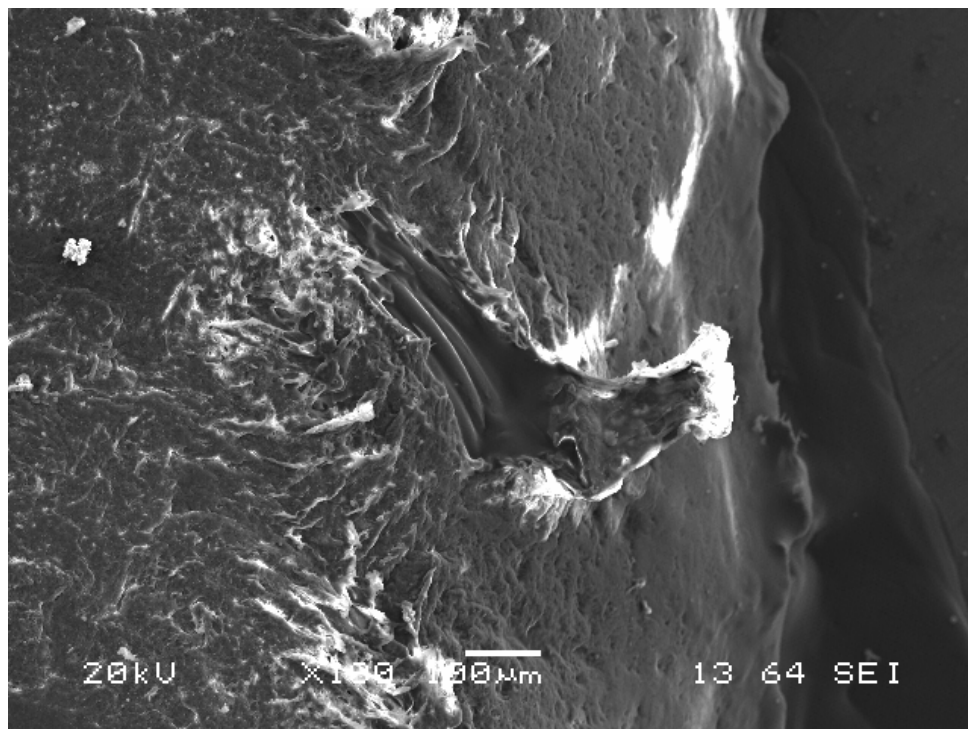
Fotografía 9-6. Corte longitudinal: canal hueco de la fibra

La Fotografía 9-7 pone de manifiesto distintos puntos de rotura de la piel filtrante de PVDF, dejando entrever las fibras del soporte de poliamida. La continua fricción a la que se encuentran sometidas las fibras, por medio de la aireación aplicada en el MBR sumergido interior, parece ser excesiva para su grado de resistencia. La aireación aplicada sobre las fibras, de forma continua, se situó entre 3 y 4 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h, muy por encima de los 0,5-1,0 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h recomendados por el fabricante.

La operación de las fibras huecas en un sistema MBR sumergido externo, que permita separar las necesidades de aireación del proceso de filtración (*scouring*) de las necesidades de aireación del proceso biológico, puede ser una solución adecuada para aumentar la vida útil de las membranas.



Fotografía 9-7. Corte longitudinal: piel filtrante



Fotografía 9-8. Detalle de una de las roturas de la membrana





## 9.5. Conclusiones

1. El sistema combinado BAPF + MBR alcanza un rendimiento de eliminación del 99% de la materia orgánica, y del 95% del nitrógeno amoniacal, dando lugar a la obtención de un efluente de elevada calidad.
2. El rendimiento de eliminación de materia orgánica en el BAPF se situó entre el 50 y el 80%, con una velocidad de metanización máxima de 2,0 kg DQO/m<sup>3</sup>.d, siendo significativamente menor a los 6,3 kg DQO/m<sup>3</sup>.d alcanzados en el BAPF de la Planta Milanera (Capítulo 5). La producción de metano estuvo comprendida entre 40 y 45 l CH<sub>4</sub>/l sangre, coincidiendo con los resultados obtenidos en la Planta Milanera.
3. El material de relleno del BAPF instalado en la Planta Abadesa presentó una menor capacidad de retención de biomasa que el empleado en la Planta Milanera, como consecuencia del aumento en el diámetro de los tubos que lo conforman, junto a su disposición ordenada estrictamente vertical. La modificación efectuada sobre el material de relleno con objeto de evitar su atasco y la consiguiente formación de caminos preferentes, parece penalizar excesivamente su capacidad de retención de biomasa, lo que hace recomendable adoptar un diámetro de tubo intermedio.
4. Para las condiciones de operación del sistema MBR, los estudios de filtración realizados sugieren la aplicación de ciclos de filtración y contralavado más cortos que los inicialmente previstos por el fabricante (30 minutos de filtración y 30 segundos de contralavado), habiéndose encontrado una densidad de flujo neta ( $J_{neta}$ ) máxima y estable en el tiempo, que alcanza un valor de 8,1 l/h.m<sup>2</sup>, con la aplicación de 6 minutos de filtración y 12 segundos de contralavado.
5. Las distintas limpiezas químicas realizadas se mostraron insuficientes para recuperar la capacidad de filtración inicial de las membranas en agua limpia, incluso cuando se aplicaron los valores límite de resistencia química. La aplicación de un burbujeo grueso (*scouring*) durante la limpieza química permite mejorar su eficacia.
6. El rendimiento hidráulico máximo alcanzado de forma estable durante la operación del MBR se situó en unos 4 l/h.m<sup>2</sup>, con la aplicación del ciclo más adecuado obtenido en los estudios previos (6 minutos filtración y 12 segundos de contralavado).



7. La continua entrada de efluente anaerobio en el MBR ocasionaba un mayor ensuciamiento de las membranas que el debido únicamente a los sólidos presentes en el licor de mezcla, y que constituían el principal factor de ensuciamiento considerado en los estudios de filtración realizados.
8. El fango acumulado en el MBR presentaba unas malas cualidades filtrantes, con un aspecto disgregado y viscoso.
9. El ensuciamiento progresivo experimentado por las membranas, aún a pesar de la selección realizada sobre los ciclos de operación más adecuados, pone de manifiesto la necesidad de modificar las propias condiciones de operación de las membranas, y no sólo los tiempos de filtración y contralavado, como por ejemplo mediante la aplicación de un *scouring* continuo sobre las fibras huecas, que permita disminuir la deposición de sólidos entre las fibras.
10. El tratamiento aerobio de afinado en el sistema MBR alcanzó rendimientos de eliminación de materia orgánica superiores al 90% desde su arranque, y al final del estudio, llegó a alcanzar un rendimiento estable superior al 98%. Con el arranque de la nitrificación, el rendimiento de eliminación de nitrógeno llegó a alcanzar el 99%.
11. La DQO del efluente obtenido en el MBR estuvo comprendida, habitualmente, entre 100 y 200 mg O<sub>2</sub>/l, estando en su mayor parte asociada a la presencia de materia orgánica refractaria, puesto que la DBO<sub>5</sub> se mantuvo de forma habitual por debajo de los 10 mg O<sub>2</sub>/l.
12. Con el arranque de la nitrificación, la concentración de N-NH<sub>x</sub> en el efluente del MBR se situó de forma habitual entre 5 y 33 mg/l, con una concentración en la alimentación comprendida entre 800 y 1.200 mg/l.
13. A la finalización del periodo de estudio, el MBR alcanzó unos elevados rendimientos de eliminación conjunta de materia orgánica ( $\geq 98\%$ ) y de nitrógeno amoniacal ( $\geq 91\%$ ).
14. A la finalización del estudio, la evaluación de la membrana mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) puso de manifiesto la existencia de distintos puntos de rotura en la piel filtrante de PVDF, pudiendo ser consecuencia de una excesiva fricción entre las fibras, causada por la aireación aplicada en el reactor para satisfacer la demanda biológica del proceso. Este hecho limita la aplicación de estas



membranas en sistemas MBR con conformación sumergida interna, en aquellos casos en los que la demanda de aire del proceso biológico supere la aplicación de aire máxima recomendada para las membranas (entre 0,5 y 1,0 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h).

15. La conformación de MBR sumergido externo presentaría mayores ventajas operativas para la aplicación evaluada en este trabajo, debido a que permitiría la aplicación de una aireación dedicada sobre las membranas, pudiendo independizar las necesidades de aireación del proceso biológico, de las de la filtración. Además esta conformación facilitaría la ejecución de limpiezas químicas más frecuentes, pudiendo efectuarse incluso de forma automatizada. La conformación sumergida externa constituye una solución adecuada para incrementar tanto el rendimiento hidráulico de las membranas como su vida útil.



## **10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**



- Abeling, U. y Seyfried, C. (1992). Anaerobic-Aerobic Treatment of High Strength Ammonium Wastewater: Nitrogen Removal Via Nitrite. *Water Science and Technology*. Vol 26 (5, 6) pag. 1007-1015.
- Aguilar, A.; Casas, C. y Lema, J. M. (1995). Degradation of Volatile Fatty Acids by Differently Enriched Methanogenic Cultures: Kinetics and Inhibition. *Water Research*. Vol. 29 (2), pag. 505-509.
- Ahring, B.K. y Westermann, P. (1988). Product Inhibition of Butyrate Metabolism by Acetate and Hydrogen in a Thermophilic Coculture. *Applied and Environmental Microbiology*. Vol. 54 (10), pag. 2393-2397
- Ahring, B.K.; Sandberg, M. y Angelidaki, I. (1995). Volatile Fatty Acids as Indicators of Process Imbalance in Anaerobic Digestors. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Vol. 43 (3), pag. 559-565
- Andersen, D. R. y Schmidt, (1985). Pilot Plant Study of an Anaerobic Filter for Treating Wastes from a Complex Slaughterhouse. In *Proc. 40th Purdue Industrial Waste Conf.* Butterworths, Boston, pag. 87-97.
- Anderson, G.; Campos, C.; Chernicharo, C. y Smith, L. (1991). Evaluation of the Inhibitory Effects of Lithium when Used as a Tracer for Anaerobic Digesters. *Water Research*. Vol 25, pag. 755-760.
- Andrews, J.F. y Graef, S.P. (1971). Dynamic Modeling and Simulation of the Anaerobic Digestion Process. *Anaerobic Biological Treatment Processes, Advances in Chemistry Series, 105.* American Chemical Society. Washington D.C.
- Angelidaki, I.; Petersen, S.P. y Ahring, B.K. (1990). Effects of Lipids on Thermophilic Anaerobic Digestión and Reduction of Lipid Inhibition upon Addition of Bentonita. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Vol. 33(4), pag. 469-472
- Angelidaki, I. y Ahring, B.K. (1992). Effects of Free Long Fatty Acids on Thermophilic Anaerobic Digestión. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Vol. 37 (6), pag. 808-812
- Angelidaki, I. y Ahring, B.K. (1993). Effect of the Clay Mineral Bentonite on Ammonia Inhibition of Anaerobic Thermophilic Reactors degrading Animal Waste. *Biodegradation*. Vol. 3, pag. 409-414
- Angelidaki, I. y Ahring, B.K. (1993). Thermophilic Anaerobic Digestion of Livestock Waste: the Effect of Ammonia. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Vol. 38, pag. 560-564
- Angelidaki, I.; Ellegard, L. y Ahring, B. (1993). A Mathematical Model for Dynamic Simulation of Anaerobic Digestion of Complex Substrates: Focusing on Ammonia Inhibition. *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 42, pag. 159-166.
- Angelidaki, I. y Ahring, B.K. (1994). Anaerobic Thermophilic Digestion of Manure at Different Ammonia Loads: Effect of Temperature. *Water Research*. Vol. 28 (3), pag. 727-731
- Angelidaki, I.; Ellegaard, L. y Ahring, B.K. (1999). A Comprehensive Model of Anaerobic Bioconversion of Complex Substrates to Biogas. *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 63 (3), pag. 363-372
- Angelidaki, I.; Ellegard, L. y Ahring, B.K. (1996). A Mathematical Model for Dynamic Simulation of Anaerobic Digestion of Complex Substrates: Focusing on Codigestion with Lipid Containing Substrates. *Management of Urban Biodegradable Wastes*. Pag. 132-142
- Anthonisen, A.; Loehr, R.; Prakasam, T. y Srinath, E. (1976). Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous Acid. *Journal of Water Pollution Control Federation*. Vol. 48 (5), pag. 835-852
- Antoniou, P.; Hamilton, J.; Koopman, B.; Jain, R.; Holloway, B.; Lyberatos, G. y Svoronos, S. (1990). Effect of Temperature and pH on the Effective Maximum Specific Growth Rate of Nitrifying Bacteria. *Water Research*. Vol. 24 (1), pag. 97-101.
- Austermann-Haun, U. (1994). Start-Up of Anaerobic Fixed Film Reactors: Technical Aspects. *Water Science and Technology*. Vol. 29, pag. 297-308.
- Bae, K.; Batstone, D. y Angelidaki, I. (2007). An Innovative Online VFA Monitoring System for the Anaerobic Process, Based on Headspace Gas Chromatography. *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 96, pag. 712-721.
- Bae, W.; Baek, S.; Chung, J. y Lee, Y. (2001). Optimal Operacional Factors for Nitrite Accumulation in Batch Reactors. *Biodegradation*. Vol 12, pag 359-366.
- Bagley, D.M. y Brodkorb, T.S. (1999). Modeling Microbial Kinetics in an Anaerobic Sequencing Batch Reactor. *Water Environment Research*. Vol. 71 (7), pag. 1320-1332



- Bai, R. y Leow, H. (2002). Microfiltration of Activated Sludge Wastewater- The Effect of System Operation Parameters. *Separation and Purification Technology*. Vol. 29, pag. 189-198
- Barredo, M.S. y Evison, L.M. (1991). Effect of Propionate Toxicity on Methanogen-Enriched Sludge, *Methanobrevibacter smithii*, and *Methanospirillum hungatii* at different pH values. *Applied and Environmental Microbiology*. Vol. 57 (6), pag. 1764-1769
- Bernard, O.; Hadj-Sadok, Z.; Dochain, D.; Genovesi, A. y Steyer, J. (2001). Dynamical Model Development and Parameter Identification for an Anaerobic Wastewater Treatment Process. *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 75 (4), pag. 424-438.
- Boone, D. y Bryant, M. (1980). Propionate-degrading Bacterium *Syntrophobacter Wolinii* sp. From Methanogenic Ecosystems. *Applied and Environmental Microbiology*. Vol. 40 (3), pag. 626-632
- Boone, D. y Xun, L. (1987). Effects of pH, Temperatura and Nutrients on Propionate Degradation by Methanogenic Enrichment Culture. *Applied and Environmental Microbiology*. Vol. 53 (3), pag. 1589-1592
- Boopathy, R. and Tilche, A. (1991). Anaerobic Digestion of High Strength Molasses Wastewater Using Hygryd Anaerobic Baffled Reactor. *Water Research*. Vol. 25 (7), pag. 785-790.
- Borja, R. y Banks, C. J. (1994). Treatment of Palm Oil Mill Effluent by Upflow Anaerobic Filtration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 61, pag. 103-109.
- Borja, R.; Banks, C. & Martin, A. (1995). Influence of the Organic Volumetric Loading Rate on Soluble Chemical Oxygen Demand Removal in a Down-Flow Fixed-Bed Reactor Treating Abattoir Qastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 64, 361-366.
- Bossier, P. y Verstraete, W. (1996). Triggers for Microbial Aggregation in Activated Sludge. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Vol. 45, pag. 1-6.
- Bouhabila, E.; Aim, R. y Buisson, H. (2001). Fouling Characterization in Membrane Bioreactors. *Separation and Purification Technology*. Vol. 22-23, pag. 123-132
- Braun, R.; Huber, P. y Meyrath, J. (1981). Ammonia Toxicity in Liquid Piggery Manure Digestion. *Biotechnology*. Vol 3, pag. 159-164.
- Brockmann, M. y Seyfried, C. (1997). Sludge Activity under the Conditions of Crossflow Microfiltration. *Water Science and Technology*. Vol. 35 (10), pag. 173-181
- Cairó, J. J. y Paris, J. M. (1988). Microbiología de la Digestión Anaerobia: Metanogénesis. *IV Seminario D. A. A. R. Universidad de Valladolid*.
- Calli, B.; Mertoglu, B.; Inanc, B. y Yenigun, O. (2005). Effects of High Free Ammonia Concentrations on the Performances of Anaerobic Bioreactors. *Process Biochemistry*. Vol. 40, pag. 1285-1292.
- Camarrota, M. y Freire, D. (2006). A Review on Hydrolytic Enzymes in the Treatment of Wastewater with High Oil and Grease Content. *Bioresource Technology*. Vol. 97, pag. 2195-2210.
- Carozzi, A. (1993). Pretratamiento de las Aguas Residuales de la Industria Lechera. *V Seminario D. A. A. R. Universidad de Valladolid*.
- Carucci, G.; Carrasco, F.; Trifoni, K.; Majone, M. y Beccari, M. (2005). Anaerobic Digestión of Food Industrial Wastes: Effect of Co-digestion on Methane Yield. *Journal of Environmental Engineering*. Vol. 131 (7), pag. 1037-1045.
- Chang, I.; Bay, S y Lee, C. (2001). Effects of Membrane Fouling on Solute Rejection During Membrane Filtration of Activated Sludge. *Process Biochemistry*. Vol. 36 (8,9), pag. 855-860
- Characklis, W. y Cooksey, K. (1983). Biofilm and Microbial Fouling. *Advances in Applied Microbiology*. Vol. 29 (1), pag. 93-138.
- Chen, T. H. y Shyu, W.H. (1998). Chemical Characterization of Anaerobic Digestion Treatment of Poultry Mortalities. *Bioresource Technology*. Vol. 63, pag. 27-48.
- Chua, H. y Fung, J. P. (1996). Hydrodynamics in the Packed Bed of the Anaerobic Fixed Film Reactor. *Water Science and Technology*. Vol. 33 (8), pag. 1-6.
- Costello, D.J.; Greenfield, P.F. y Lee, P.L. (1991). Dynamic Modeling of a Single Stage High Rate Anaerobic Reactor. *Water Research*. Vol. 25 (7), pag. 847-858



- De Baere, L.; Devocht, M.; Van Assche, P. y Verstraete, W. (1984). Influence of High NaCl and NH<sub>4</sub>Cl Salt Levels on Methanogenic Associations. *Water Research*. Vol. 18, pag. 543-548.
- Defour, D.; Derycke, D.; Liessens, J. y Pipyn, P. (1994). Field Experience with Different Systems for Biomass Accumulation in Anaerobic Reactor Technology. *Water Science and Technology*. Vol. 30 (12), pag. 181-191.
- Del Pozo, R.; Diez, V. y Salazar, G. (2002). Start Up of a Pilot Scale Anaerobic Fixed Film Reactor at Low Temperatura Treating Slaughterhouse Wastewater. *Water Science and Technology*. Vol. 46 (4-5), pag. 215-221.
- Del Pozo, R., Okutman, D.; Dulkadiroglu, H.; Orhon, D. y Diez, V. (2003). Biodegradability of Slaughterhouse Wastewater with High Blood Content under Anaerobic and Aerobic Conditions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 78, pag. 384-391.
- Del Pozo, R.; Diez, V.; Salazar, G. y Espinosa, J.J. (2006). The Influence of Influent Distribution and Blood Content of Slaughterhouse Wastewater on the Performance of an Anaerobic Fixed Film Reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 81, pag. 282-288.
- Dennis, E. y Totzke, M.S. (1990). Anaerobic Treatment Technology: Poised for the 1990's. *Proc. of Food Industry Environmental Conference*. Atlanta. ed. Georgia Tech. Research Institute. pg. 460-470.
- Diez, V. y del Pozo, R. (2000). Depuración de Aguas Residuales de la Industria Cárnica: Nuevas Tendencias. *Tecnología del Agua 202*, pag. 32-41.
- Diez, V.; Gonzalez, J.A.; Alonso de Linaje, C.; Riaño, M.J. y Moral, M.E. (1996). Optimización de un Circuito de Aguas de un Matadero de Aves. *Eurocarne*, 48, Julio-Agosto.
- Egemen, E.; Corpening, J. y Nirmalathandan, T. (2001). Evaluation of an Ozonation System for Reduced Waste Sludge Generation. *Water Science and Technology*. Vol. 44 (2-3), pag. 445-452.
- Eldem, N.; Ozturk, I.; Soyer, E.; Calli, B. y Akgiray, O. (2004). Ammonia and pH Inhibition in Anaerobic Treatment of Wastewaters. *Journal of Environmental Science Health*. Vol. 39 (9), pag. 2405-2420.
- El-Mashad, H.; Zeeman, G.; Van Loon, W.; Bot, G. y Lettinga, G. (2004). Effect of Temperatura and Temperatura Fluctuation on Thermophilic Anaerobic Digestión of Cattle Manure. *Bioresource Technology*. Vol. 95 (2), pag. 191-201.
- Escudie, R.; Conte, T; Steyer, J. y Delgenes, J. (2005). Hydrodynamic and Biokinetics Models of an Anaerobic Fixed Bed Reactor. *Process Biochemistry*. Vol 40, pag. 2311-2323.
- Fan, X.; Urbain, V.; Qian, Y. y Manem, J. (2000). Ultrafiltration of Activated Sludge with Ceramic Membranes in a Cross-Flow Membrane Bioreactor Process. *Water Science and Technology*. Vol. 41 (10-11), pag. 243-250
- Fannin, K.F. (1987). Anaerobic Digestion of Biomass. Edit. Elsevier Applied Science
- Ferguson, T. y Mah, R. (1987). Anaerobic Digestion of Biomass. Edit. Elsevier Applied Science.
- Ford, D.; Churchwell, R. y Kachtick, J. (1980). Comprehensive Analysis of Nitrification of Chemical Processing Wastewaters. *Journal of Water Pollution Control Fed*. Vol 52, pag. 2726-2746.
- Fuchs, W.; Binder, H.; Mavrias, G. y Braun, R. (2003). Anaerobic Treatment of Wastewater with High Organic Content Using a Stirred Tank Reactor Coupled with a Membrane Filtration Unit. *Water Research*. Vol. 37 (4), pag. 902-908
- Fukuzaki, S.; Nishio, N., Shobayashi, M. y Nagai, S. (1990). Inhibition of Fermentation of Propionate to Methane by Hydrogen, Acetate and Propionate. *Applied and Environmental Microbiology*. Vol. 56 (3), pag. 719-723
- Fux, C.; Lange, K.; Faessler, A.; Huber, P.; Grueniger, B. y Siegrist, H. (2003). Nitrogen Removal from Digester Supernatant Via Nitrite-SBR. *Water Science and Technology*. Vol 48 (8), pag. 9-18.
- Galbraith, H.; Miller, T.B.; Paton, A.M. y Thompson, J.K. (1971). Antibacterial Activity of Long Chain Fatty Acids and the Reversal with Calcium, Magnesium, Ergocalciferol and Colesterol. *Journal of Applied Bacteriology*. Vol. 34 (4), pag. 803-813
- Gallert, C. y Winter, J. (1997). Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Digestion of Source-Sorted Organic Waste: Effect of Ammonia on Glucose Degradation and Methane Production. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Vol. 48, pag. 405-410.



- Gallert, C.; Bauer, S. y Winter, J. (1998). Effect of Ammonia on the Anaerobic Degradation of Protein by a Mesophilic and Thermophilic Biowaste Population. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Vol. 50, pag. 495-501
- Gerardi, M.H. (2003). *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. Ed. Wiley Interscience.
- Gil, K. y Choi, E. (2001). Modelling of Inhibition of Nitrite Oxidation in Biological Nitrification Processes by Free Ammonia. *Biotechnology Lett.* Vol 23 (24), pag. 2021-2026.
- Godbole, A. and Chakrabarti, T. (1991). Biodegradation in Upflow Fixed-Film Bed Reactors of Resorcinol, Catechol and Phenol in Mono and Binary Substrates Matrices. *Water Research*. Vol. 25 (3), pag. 1113-1120.
- Grady, C.; Daigger, G. y Lim, H. (1999). *Biological Wastewater Treatment*, 2<sup>nd</sup> Edition, Marcel Dekker, New York
- Guiot, S. R. (1991). Modeling of the Upflow Anaerobic Sludge Bed-Filter System: A Case with Hysteresis. *Water Research*. Vol. 25 (3), pag. 251-262.
- Hanaki, K.; Matsuo, T. y Nagase, M. (1981). Mechanism of Inhibition Caused by Long-chain Fatty Acids in Anaerobic Digestion Process. *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 23, pag. 1591-1610
- Hansen, K.; Angelidaki, I. y Ahring, B.K. (1998). Anaerobic Digestion of Swine Manure: Inhibition by Ammonia. *Water Research*. Vol. 32 (1), pag. 5-12
- Hansen, K.; Angelidaki, I. y Ahring, B.K. (1999). Improving Thermophilic Anaerobic Digestion of Swine Manure. *Water Research*. Vol. 33 (8), pag. 1805-1810
- Hansson, M.; Nordberg, A.; Sundhhi, I. y Mathisen, B. (2002). Early Warning of Disturbances in a Laboratory Scale MSW Biogas Process. *Water Science and Technology*. Vol. 45, pag. 255-260.
- Harendranath, C. S. (1996). Immobilization in Fixed Film Reactors: An Ultrastructural Approach. *Water Science and Technology*. Vol. 33 (8), pag. 7-15.
- Harper, S.R. y Pohland, F.G. (1986). Recent Developments in Hydrogen Management during Anaerobic Biological Wastewater Treatment. *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 28, pag. 585-602
- Harris, W. y Dague, R. (1993). Comparative Performance of Anaerobic Filters at Mesophilic and Thermophilic Temperatures. *Water Environment Research*. Vol. 65 (6), pag. 764-771.
- Harris, R. y Mitchel, R. (1973). The Role of Polymers in Microbial Aggregation. *Annual Rev. Microbiology*. Vol 27, pag. 27-50.
- Harvey, M. (1984). Methanogenic Activity and Structural Characteristics of the Microbial Biofilm on a Needle-Punched Polyester Support. *Applied Environmental Microbiology*. Vol. 48 (3), pag. 633-638.
- Hashimoto, A.G. (1986). Ammonia Inhibition of Methanogenesis from Cattle Wastes. *Agricultural Wastes*. Vol. 17, pag. 241-261
- Hellinga, C.; Schelen, A.; Mulder, J.; van Loosdrecht, M. y Heijnen, J. (1998). The SHARON Process: an Innovative Method for Nitrogen Removal from Ammonium-Rich Wastewaters. *Water Science and Technology*. Vol 37 (9), pag. 135-142.
- Henze, M. y Harremoës, P. (1983). Anaerobic Treatment of Wastewater in Fixed Film Reactors- A Literature Review. *Water Science and Technology*. Vol. 15, pag. 1-101.
- Henze, M.; Gujer, W.; Mino, T.; Matsuo, T.; Wentzel, M. y Marais, G. (1995). Activated Sludge Model n° 2. *IWA Scientific and Technical Report n° 3*. International Association Water Quality. Londres
- Henze, M.; Gujer, W.; Mino, T.; Matsuo, T.; Wentzel, M.; Marais, G. y van Loosdrecht, M. (1999). Activated Sludge Model n° 2. *Water Science and Technology*. Vol 39 (1), pag. 165-182
- Henze, M.; Harremoës, P.; la Cour Jansen, J. y Arvin, E. (1997). *Wastewater Treatment*. Ed. Springer-Verlag. Berlín.
- Hernández, A. (1994). *Depuración de Aguas Residuales*. Ed. Paraninfo. Madrid.
- Hibiya, K.; Terada, A.; Tsuneda, S. y Hirata, A. (2003). Simultaneous Nitrification and Denitrification by Controlling Vertical and Horizontal Microenvironment in a Membrane Aerated Biofilm Reactor. *Journal of Biotechnology*. Vol. 100 (1), pag. 23-32





- Hickey, R.; Wu, W.; Veiga, M. y Jones, R. (1991). Start Up, Operation, Monitoring and Control of High Rate Anaerobic Systems. *Water Science and Technology*. Vol. 24 (8), pag. 207-255
- Hill, D.T. (1982). A Comprehensive Dynamic Model for Animal Waste Methanogenesis. *Transactions of the ASAE*, 25. pag. 1374-1380
- Hill, D.T.; Cobb, S.A. y Bolte, J.P. (1987). Using Volatile Fatty Acids Relationships to Predict Anaerobic Digester Failure. *Transactions of the ASAE*. Vol 30 (2), pag. 496-501
- Hill, D.T. y Cobb, S.A. (1993). Modelling Predictive Indicators in Animal Waste Methanogenesis. *Transactions of the ASAE*. 36 (3), pag. 879-885
- Hills, D.J. y Nakano, K. (1984). Effects of Particle Size on Anaerobic Digestion of Tomato Solid Wastes. *Agricultural Wastes*. Vol. 10, pag. 285-295
- Hiraishi, A (1989). Characterization of the Bacterial Population Structure in an Anaerobic-Aerobic Activated Sludge System on the Basis of Respiratory Quinone Profiles. *Applied Environmental Microbiology*. Vol. 55, pag. 901-997.
- Hobson, P.N. (1990). Anaerobic Digestion: a Waste Treatment Technology. Edit. Elsevier Applied Science
- Huang, X.; Liu, R. y Qian, Y (2000). Behaviour of Soluble Microbial Products in a membrana Bioreactor. *Process Biochemistry*. Vol. 36 (5), pag. 401-406
- Hulshoff Pol, L.; Lens, P.; Stams, A. y Lettinga, G. (1998). Anaerobic Treatment of Sulphate-rich wastewaters. *Biodegradation*. Vol. 9, pag. 213-224
- Hwu, C.S.; Donlon, B. y Lettinga, G. (1997). Acute Toxicity of Oleate to Acetate-Utilizing Methanogens in Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Sludge. *Enzyme and Microbial Technology*. Vol. 21, pag. 297-301
- Hyung, S.H.; Young, J.C. y Kim, I.S. (1998). Inhibition Kinetics for Propionate Degradation using Propionated Enriched Mixed Cultures. *Water Science and Technology*. Vol. 38 (8,9), pag. 443-452
- Iliuta, I. (1996). Performance of Fixed Bed Reactors with Two-Phase Upflow and Downflow. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 68, pag. 47-56.
- IPE (Instituto Papelero Español) (2003). Seminario de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales en la Industria Papelera. Madrid.
- Iza, J. (1988). Control de Reactores Anaerobios: Parámetros y Procedimientos. *IV Seminario D. A. A. R. Universidad de Valladolid*.
- Iza, J.; Colleran, E.; Paris, J. M. and Wu, W. M. (1991). International Workshop on Anaerobic Treatment Technology for Municipal and Industrial Wastewaters: Summary Paper. *Water Science and Technology*. Vol. 24 (8), pag. 1-16.
- Iza, J.; Palencia, J. I.; Fdez-Polanco, F. (1990). Wastewater Management in a Sugar Beet Factory: A Case Study Comparison Between Anaerobic Technologies. *Water Science and Technology*. Vol. 22 (9), pag. 123-130.
- Jeris, J. y McCarty, P. (1965). The Biochemistry of Methane Fermentation using C14 Tracers. *Journal of Water Pollution Control Fed*. Vol. 37
- Judd, S. y Judd, C. (2006). The MBR Book. Edit. Elsevier
- Judd, S. y Till, S. (2000). Bacterial Rejection in Crossflow Microfiltration of Sewage. *Desalination*. Vol. 127 (3), pag. 251-260
- Kadam, P. y Boone, D. (1996). Influence of pH on Ammonia Accumulation and Toxicity in Halophilic Methylotrophic Methanogens. *Applied Environmental Microbiology*. Vol. 62 (12), pag. 4486-4492.
- Kaparaju, P.; Luostarinen, S.; Kalmari, E.; Kalmari, J. y Rintala, J. (2002). Co-digestion of Energy Crops and Industrial Confectionery By-products with Cow Manure: Batch Scale and Farm-Scale Evaluation. *Water Science and Technology*. Vol. 45 (10), pag. 275-278.
- Kappeler, J. y Gujer, W. (1992). Estimation of Kinetic Parameters of Heterotrophic Biomass under Aerobic Conditions and Characterization of Wastewater for Activated Sludge Modelling. *Water Science and Technology*. Vol. 25, pag. 43-57



- Kayhanian, M. (1999). Ammonia Inhibition in High Solids Biogasification: an Overview and Practical Solutions. *Environmental Technology*. Vol. 20 (4), pag. 355-365.
- Kim, J.; Lee, C. y Chang, I. (2001). Effect of Pump Shear on the Performance of a Crossflow Membrane Bioreactor. *Water Research*. Vol. 35 (9), pag. 2137-2144
- Koster, I. (1986). Characteristics of the pH Influenced Adaptation of Methanogenic Sludge to Ammonia Toxicity. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 36, pag. 445-455
- Koster, I. (1987). Abatement of Long Chain Fatty Acid Inhibition of Methanogenesis by Calcium Addition. *Biological Wastes*. Vol. 22 (4), pag. 295-301
- Koster, I. y Cramer, A. (1987). Inhibition of Methanogenesis from Acetate in Granular Sludge by Long Chain Fatty Acids. *Applied and Environmental Microbiology*. Vol. 53 (2), pag. 403-409
- Koster, I. y Lettinga, G. (1984). The Influence of Ammonia-Nitrogen on the Specific Activity of Pelletized Methanogenic Sludge. *Agricultural Wastes*. Vol. 9, pag. 205-216.
- Koster, I. y Lettinga, G. (1988). Anaerobic Digestion at Extreme Ammonia Concentrations. *Biological Wastes*. Vol. 25, pag. 51-59
- Koster, I. y Koomen, E. (1988). Ammonia Inhibition of the Maximum Growth Rate of Hydrogenotrophic Methanogens at Various pH Levels and Temperatures. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Vol. 28, pag. 500-505.
- Krylova, N.; Khabiboulline, R.; Naumova, R. y Nagel, M. (1997). The Influence of Ammonium and Methods for Removal During the Anaerobic Treatment of Poultry Manure. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 70 (1), pag. 99-105
- Kugelman, I.J. y Chin, K.K. (1971). Toxicity Synergism and Antagonism in Anaerobic Waste Treatment Processes. *Advances in Chemistry Series, 105. American Chemical Society. Washington D.C.*
- Lawrence, A. y McCarty, P. (1969). Kinetics of Methane Fermentation in Anaerobic Treatment. *Journal of Water Pollution Control Fed.* Vol. 41 (2)
- Lay, J.; Li, Y. y Noike, T. (1997). Effect of Moisture Content and Chemical Nature on the Methane Production in High Solids Sludge Digestion. *Water Research*. Vol. 31, pag. 1518-1525.
- Le Clech, P.; Chen, V. y Fane, T. (2006). Fouling in Membrane Bioreactors Used in Wastewater Treatment. *Journal of Membrane Science*. Vol. 284, pag. 17-53.
- Lee, W.; Kang, S. y Shin, H. (2003). Sludge Characteristics and their Contribution to Microfiltration in Submerged Membrane Bioreactors. *Journal of Membrane Science*. Vol. 216 (1-2), pag. 217-227
- Lee, Y.; Cho, J.; Seo, Y.; Lee, J. y Ahn, K. (2002). Modeling of Submerged Membrane Bioreactor Process for Wastewater Treatment. *Desalination*. Vol. 146, pag. 451-457
- Lee, J.; Ahn, W. y Lee, C. (2001). Comparison of the Filtration Characteristics Between Attached and Suspended Growth Microorganisms in Submerged Membrane Bioreactor. *Water Research*. Vol. 35 (10), pag. 2435-2445
- Lema, J. M. y Méndez, J. M. (1988). Diseño y Operación de Digestores Anaerobios basados en Conceptos Cinéticos. *IV Seminario D. A. A. R. Universidad de Valladolid*.
- Lema, J. M.; Méndez, J. M.; Soto, M. (1993). Tratamiento de las Aguas Residuales de la Industria Conservera en Filtros Anaerobios Mesofílicos y Termofílicos. Universidad de Valladolid.
- Lema, J.M. y Omil, F. (2001). Anaerobic Treatment: a Key Technology for a Sustainable Management of Wastes in Europe. *Water Science and Technology*. Vol. 44 (8), pag. 133-140.
- Lide, D. (1993). CRC Handbook of Chemistry and Physics, 74 th Ed. *CRC Press*.
- Liu, T. y Sung, S. (2002). Ammonia Inhibition on Thermophilic Acetoclastic Methanogens. *Water Science and Technology*. Vol 45 (10), pag. 113-120.
- López, I.; Passeggi, M. y Borzacconi, L. (2006). Co-digestion of Ruminant Content and Blood from Slaughterhouse Industries: Influence of Solid Concentration and Ammonium Generation. *Water Science and Technology*. Vol 54 (2), pag. 231-236.



- Lu, F.; Chen, M.; He, P. y Shao, L. (2008). Effects of Ammonia on Acidogenesis of Protein-Rich Organic Wastes. *Environmental Engineering Science*. Vol. 25 (1), pag. 114-122.
- Mackie, R. y Bryant, M. (1995). Anaerobic Digestion of Cattle Waste at Mesophilic and Thermophilic Temperatures. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Vol. 43 (2), pag. 346-350.
- Madigan, M.T.; Martinko, J.M. y Parker, J. (1998). *Biología de los Microorganismos*. Edit. Prentice Hall Internacional
- Manjunath, N.; Mehrotra, I. y Mathur, R. (2000). Treatment of Wastewater from Slaughterhouse by DAF-UASB System. *Water Research*. Vol. 34 (6), pag. 1930-1936
- Massé, D.I. y Masse, L. (2000). Characterization of Wastewater from Hog Slaughterhouse in Eastern Canada and Evaluation of their in-plant Wastewater Treatment Systems. *Canadian Agricultural Engineering*, Vol. 42, pag. 139-146.
- Massé, L.; Massé, D.; Kennedy, K. y Chou, S. (2002). Neutral Fat Hydrolysis and Long Chain Fatty Acid Oxidation During Anaerobic Digestion of Slaughterhouse Wastewater. *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 79 (1), pag. 43-52.
- Matissek, R.; Schnepel, F. and Steiner, G. (1998). *Análisis de los Alimentos*. Edit. Acribia. Zaragoza
- Mauret, M.; Paul, E.; Puech-Costes, E.; Maurette, M. y Baptiste, P. (1996). Application of Experimental Research Methodology to the Study of Nitrification in Mixed Culture. *Water Science and Technology*. Vol. 34, pag. 245-252.
- McCarty, P.L. y McKinney, R.E. (1961). Salt Toxicity in Anaerobic Digestion. *J. Water Control*. Vol. 33, pag. 399-415.
- McCarty, P.L. (1964). Anaerobic Waste Treatment Fundamentals III. *Public Works*. Vol. 95, pag. 91-94.
- McCarty, P.L. (1971). Energetics and Kinetics of Anaerobic Treatment. *Anaerobic Biological Treatment Processes. Advances in Chemistry Series 105*. American Chemical Society. Washington D.C.
- Meng, X.; Yang, F.; Xiao, J.; Zhang, H. y Gong, Z. (2006). A New Insight into Membrane Fouling Mechanism During Membrane Filtration of Bulking and Normal Sludge Suspension. *Journal of Membrane Science*. Vol. 285 (1,2), pag. 159-165
- Metcalf y Eddy (1995). *Ingeniería Sanitaria: Tratamiento, Evacuación y Reutilización de Aguas Residuales*. Ed. Mc Graw-Hill, Inc. Barcelona.
- Metzner, G. y Temper, U. (1990). Operation and Optimization of a Full-Scale Fixed-Bed Reactor for Anaerobic Digestion of Animal Rendering Wastewater. *Water Science and Technology*. Vol. 22, pag. 373-384.
- Miyahara, T.; Takano, M. y Noike, T. (1995). Role of Filter Media in an Anaerobic Fixed-Bed Reactor. *Water Science and Technology*. Vol. 31 (9), pag. 137-144.
- Mohammadi, T.; Madaeni, S. y Moghadam, M. (2002). Investigation of Membrane Fouling. *Desalination*. Vol. 153, pag. 155-160.
- Monod, J. (1942). *Recherche sur la Croissance des Cultures Bactériennes*. Harmann et Cie (Ed.). Paris.
- MOPTMA. (1995). *Estudio de la Problemática Contaminante del Sector de Mataderos y Fábricas de Derivados Cármicos*. Secretaría de Estado para las Políticas del Agua y el Medio Ambiente.
- Moral, E. (1997). *Ensayos de Nitrificación en un Biorreactor de Lecho Fluidizado. Post-Tratamiento de Aguas Residuales de Matadero*. Tesis de Licenciatura. Universidad de Burgos.
- Mosey, F.E. (1983). Mathematical Modeling of the Anaerobic Digestion Process: Regulatory Mechanisms for the Formation of Short-chain Volatile Acids from Glucosa. *Water Science and Technology*. Vol. 15, pag. 209-232
- Muñoz, J.A.; Ortiz, J. y Vázquez, J. (1987). *Técnica y Aplicaciones Agrícolas de la Biometanización*. Serie Técnica del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid
- Nagaoka, H.; Ueda, S. y Miya, A. (1996). Influence of Bacterial Extracellular Polymers on the Membrane Separation Activated Sludge Process. *Water Science and Technology*. Vol. 34 (9), pag. 165-172
- Noone, G.P. (1990). Anaerobic Digestion: a Waste Treatment Technology. Vol. 31, pag. 139-170



- Núñez, L.A. (1999). Eliminación Biológica de Carbono y Nitrógeno en Aguas Residuales de Matadero Mediante Biorreactores UASB, EGSB y Fangos Activos (FA). *Tesis Doctoral*. Universidad de Burgos. España.
- Ohasi, A. and Harada, H. (1994). Adhesion Strength of Biofilm Developed in an Attached-Growth Reactor. *Water Science and Technology*. Vol. 29, pag. 281-288.
- Olivet, D.; Valls, J.; Gordillo, M.; Freixo, A. y Sánchez, A. (2005). Application of Residence Time Distribution Technique to the Study of the Hydrodynamic Behaviour of a Full Scale Wastewater Treatment Plant Plug-Flow Birreactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 80, pag. 425-432.
- Omil, F.; Méndez, R. y Lema, J. (1995). Anaerobic Treatment of Saline Wastewaters under High Sulphide and Ammonia Content. *Bioresource Technology*. Vol. 54, pag. 269-278
- Orozco, A. (1988). Anaerobic Wastewater Treatment Using an Open Plug Flow Baffled Reactor at Low Temperature. *V International Symposium on Anaerobic Digestion*. Bologna, Italia.
- Ossenburger, P.; Spanjers, H. y Klapwik, A. (1996). Assessment of a Two-Step Nitrification Model for Activated Sludge. *Water Research*. Vol 30 (4), pag. 939-953.
- Ostergard, N. (1985). Biogas Production within the Thermophilic Temperature Range. *STUB rapport n° 21*. Danish Technological Institute
- Oyanedel, V.; Garrido, J.M.; Lema, J.M. y Méndez, R. (2003). A Membrane Assisted Hybrid Bioreactor for the Post Treatment of an Anaerobic Effluent from a Fish Canning Factory. *Water Science and Technology*. Vol. 48 (6), pag. 301-309.
- Park, S.; Bae, W.; Chung, J. y Baek, S. (2007). Empirical Model of the pH Dependence of the Maximum Specific Nitrification Rate. *Process Biochemistry*. Vol 42, pag. 1671-1676.
- Parkin, G. y Miller, S. (1983). Response of Methane Fermentation to Continuous Addition of Selected Industrial Toxicants. *Proceedings of the 37<sup>th</sup> Industrial Waste Conference*. Pag. 726-743.
- Pavlostathis, S.G. y Giraldo-Gómez, E. (1991). Kinetics of Anaerobic Treatment: a Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Control*. Vol. 21 (5,6), pag. 411-490
- Pfeffer, J. (1974). Temperature Effects on Anaerobic Fermentation of Domestic Refuse. *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 16, pag. 771-787.
- Pind, P.; Angelidaki, I. y Ahring, B. (2002). Solid Waste: A Novel In Situ Sampling and VFA Sensor Technique for Anaerobic Systems. *Water Science and Technology*. Vol. 45, pag. 261-268.
- Pipyn, P. (1993). Experiencia del Biotim en el Tratamiento Anaerobio de Agua Residual Industrial a Gran Escala. *V Seminario D. A. A. R. Universidad de Valladolid*.
- Poggi-Varaldo, H.; Rodríguez, R.; Fernández, G. y Esparza-García, F. (1997). Inhibition of Mesophilic Solid Substrate Anaerobic Digestión by Ammonia Nitrogen. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Vol 47, pag. 284-291.
- Pollice, A.; Saturno, D.; Giordano, C. y Laera, G. (2006). Long Term Effects of Complete Sludge Retention in a MBR for Municipal Wastewater Treatment. *Desalination*. Vol. 199, pag. 325-327.
- Polprasert, C.; Kemmadamrong, P. y Tran, F. (1992). Anaerobic Baffled Reactor (ABR) Process for Treating a Slaughterhouse Wastewater. *Environmental Technology*. Vol. 13 (9), pag. 857-865
- Pöpel, F. (1974). Wastewater Engineering and Protection of the Acuatic Environment. Deutscher Fachschriften-Verlag. Wiesbaden.
- Puñal, A.; Trevisan, M.; Rozzi, A. y Lema, J.M. (2000). Influence of C:N Ratio on the Start Up of Up Flow Anaerobic Filter Reactors. *Water Research*. Vol. 34 (9), pag. 2614-2619.
- Ramalho, R. S. (1991). Tratamiento de Aguas Residuales. Ed. Reveré. Barcelona.
- Ratledge, C. (1992). Microbial Oxidations of Fatty Alcohols and Fatty Acids. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 55, pag. 397-414
- Rinzema, A.; Boone, M.; van Knippenberg, K. y Lettinga, G. (1994). Bactericidal Effect of Long Chain Fatty Acids on Anaerobic Digestion. *Water Environment Research*. Vol. 66 (1), pag. 40-49



- Ripley, L. E.; Boyle, W. C. y Converse, J. C. (1986). Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. *Journal W. P. C. F.* pag. 406-411.
- Robbins, J.E., Gerhardt, S.A. y Kappel, T.J. (1989). Effects of Total Ammonia on Anaerobic Digestion and an Example of Digester Performance from Cattle Manure-Protein Mixture. *Biological Wastes*. Vol. 27, pag. 1-4
- Roberts, J. (1973). Towards a Better Understanding of High Rate Biological Film Theory. *Water Research*. Vol. 7, pag. 1561-1588.
- Rohold, L. y Harremoës, P. (1993). Degradation of Non-Diffusible Organic Matter in Biofilm Reactors. *Water Research*. Vol. 27 (11), pag. 1689-1691.
- Rosenberger, S. y Kraume, M. (2002). Filterability of Activated Sludge in Membrane Bioreactors. *Desalination*. Vol. 146 (1-3), pag. 373-379
- Ruiz, I.; Veiga, M.; de Santiago, P. y Blázquez, R. (1997). Treatment of Slaughterhouse Wastewater in a UASB Reactor and an Anaerobic Filter. *Bioresource Technology*. Vol. 60 (3), pag. 251-258.
- Sayed, S.; van der Spoel, H. y Truijen, G. (1993). A Complete Treatment of Slaughterhouse Wastewater Combined with Sludge Stabilization Using Two Stage High Rate UASB Process. *Water Science and Technology*. Vol. 27 (9), pag. 83-90
- Sayed, S. y de Zeeuw, W. (1988). The Performance of a Continuously Operated Flocculent Sludge UASB Reactor with Slaughterhouse Wastewater. *Biological Wastes*. Vol. 24, pag. 213-226.
- Sayed, S.; van Campen, L. y Lettinga, G. (1987). Anaerobic Treatment of Slaughterhouse Wastewater Using a Granular Sludge UASB Reactor. *Biological Wastes*. Vol. 21, pag. 11-28.
- Sayed, S.; de Zeeuw, W. y Lettinga, G. (1984). Anaerobic Treatment of Slaughterhouse Waste Using a Flocculant Sludge UASB Reactor. *Agricultural Wastes*. Vol. 11 (3), pag. 197-226
- Schmidt, J. y Ahring, B. (1996). Granular Sludge Formation in Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactors. *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 49, pag. 229-246.
- Shin, H. y Kang, S. (2003). Characteristics and Fates of Soluble Microbial Products in Ceramic Membrane Bioreactor at various Sludge Retention Times. *Water Research*. Vol. 37 (1), pag. 121-127
- Siegrist, H., Renggli, D. y Gujer, W. (1993). Mathematical Modeling of Anaerobic Mesophilic Sewage Sludge Treatment. *Water Science and Technology*. Vol. 27, 2, pag. 25-36
- Smith, L. C.; Elliot, D. J. y James, A. (1996). Mixing in Upflow Anaerobic Filters and its Influence on Performance and Scale-Up. *Water Research*. Vol. 30 (12), pag. 3061-3073.
- Smith, L. C.; Kitanidis, P. K. y McCarty, P. L. (1996). Numerical Modeling and Uncertainties in Rate Coefficients for Methane Utilization and TCE Cometabolism by a Methane-Oxidizing Mixed Culture. *Biotechnology & Bioengineering*. Vol. 53 (3), pag. 320-331.
- Speece, R.E. (1987). *Anaerobic Digestion of Biomass*. Edit. Elsevier Applied Science
- Speece, R.E. (1996). *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Edit. Archae Press
- Sprott, G.; Shaw, K. y Jarrell, K. (1984). Ammonia/potassium Exchange in Methanogenic Bacteria. *J. Biol. Chem*. Vol. 259, pag. 12602-12608.
- Sprott, G. y Patel, G. (1986). Ammonia Toxicity in Pure Cultures of Methanogenic Bacteria. *Applied Microbiology*. Vol. 7, pag. 358-363.
- Stafford, D.A. (1982). The Effects of Mixing and Volatile Fatty Acid Concentrations on Anaerobic Digester Performance. *Biomass*. Vol. 2, pag. 43-55.
- Stams, A.J.M. (1994). Metabolic Interactions between Anaerobic Bacteria in Methanogenic Environments. Vol. 66, pag. 271-294.
- Eaton, A.; Clesceri, L.; Greenberg, A. y Franson, M. (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19 th Edition. *American Public Health Association (APHA)*.
- Steyer, J.; Buffiere, P.; Rolland, D. y Moletta, R. (1999). Advanced Control of Anaerobic Digestion Processes Through Disturbances Monitoring. *Water Research*. Vol. 33, pag. 2059-2068.



- Sun, D.; Khor, S.; Hay, C. y Leckie, J. (2007). Impact of Prolonged Sludge Retention Time on the Performance of a Submerged Membrane Bioreactor. *Desalination*. Vol. 208, pag. 101-112.
- Suraruksa, B.; Nopharatana, A.; Chaiprasert, P.; Tanticharoen, M. y Bhumiratana, S. (2003). Microbial Activity of Biofilm During Start-Up Period of Anaerobic Hybrid Reactor at Low and High Upflow Feeding Velocity. *Water Science and Technology*. Vol 48 (8), pag. 79-87.
- Tay, J.; Liu, Q. y Liu, Y. (2001). The Effects of Shear Force on the Formation, Structure and Metabolism of Aerobic Granules. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Vol. 90, pag. 227-233.
- Tezel, U.; Pierson, J. y Pavlostathis, S. (2006). Fate and Effect of Quaternary Ammonium Compounds on a Mixed Methanogenic Culture. *Water Research*. Vol. 40 (19), pag. 3660-3668.
- Tradieu, E.; Grasmick, A.; Geaugey, V. y Manem, J. (1998). Hydrodynamic Control of Bioparticle Deposition in a MBR Applied to Wastewater Treatment. *Journal of Membrane Science*. Vol. 147, pag. 1-12
- Tragard, G. (1989). Membrane Cleaning. *Desalination*. Vol. 71, pag. 325-335.
- Tranpour, R.; Cox, H.; Shao, Y.; Moghaddam, O.; Kearney, R.; Deshusses, M.; Stenstrom, M. y Ahring, B. (2002). Changing Mesophilic Wastewater Sludge Digestion into Thermophilic Operation at Terminal Island Treatment Plant". *Water Environment Research*. Vol. 47 (5), pag. 494-507.
- Tritt, W.P. (1992). The Anaerobic Treatment of Slaughterhouse Wastewater in Fixed-Bed Reactors. *Bioresource Technology*. Vol. 41, pag. 201-208.
- Tritt, W.P. y Schuchardt, F. (1992). Materials Flow and Possibilities of Treating Liquid and Solid Wastes from Slaughterhouses in Germany: a Review. *Bioresource Technology*. Vol. 41, pag. 235-245.
- Ueda, T.; Hata, K. y Kikuoka, Y. (1996). Treatment of Domestic Sewage from Rural Settlements by a Membrane Bioreactor. *Water Science and Technology*. Vol. 34 (9), pag. 189-196
- U.S. EPA (Environmental Protection Agency) (1993). Nitrogen and Phosphorus Removal in Sewage. Edit. D.I. Renzo
- Van den Berg, L. y Lentz, C.P. (1979). Comparison Between Upflow and Downflow Anaerobic Fixed-Film Reactors of Varying Surface-to-Volume Ratios for the Treatment of Bean Blanching. *Waste. Proc. 34th Ind. Waste Conf., Purdue Univ.*
- Van Dijk, L. y Roncken, G. (1997). Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment: the State of the Art and New Developments. *Water Science and Technology*. Vol 35 (10), pag. 35-41
- van Haandel, A. y Lettinga, G. (1994). Anaerobic Sewage Treatment. Edit. Wiley.
- Van Velsen, A.F.M. (1979). Adaptation of Methanogenic Sludge to High Ammonia-Nitrogen Concentrations. *Water Research*. Vol 13, pag. 995-999
- Vartak, D. R. (1997). Attached-Film Performance in Psychrophilic Anaerobic Treatment of Dairy Cattle Wastewater. *Bioresource Technology*. Vol. 62, pag. 79-84.
- Veeken, A. y Hamelers, B. (1999). Effect of Temperature on Hydrolysis Rates of Selected Biowaste Components. *Bioresource Technology*. Vol. 29, pag. 249-254
- Vincent, M.T. (1993). Digestión Anaerobia de Purines de Cerdo. *V Seminario D. A. A. R. Universidad de Valladolid.*
- Viraraghavan, T. y Kikkeri, S. R. (1990). Effect of Temperature on Anaerobic Filter Treatment Dairy Wastewater. *Water Science and Technology*. Vol. 22 (9), pag. 191-198
- Wu, W.; Jain, M.; Thiele, J. y Zeikus, J. (1995). Effects of Storage on the Performance of Methanogenic Granules. *Water Research*. Vol. 29 (6), pag. 1445-1452
- Xu, S. y Hultman, B. (1996). Experiences in Wastewater Characterization and Model Calibration for the Activated Sludge Process. *Water Science and Technology*. Vol. 33 (12), pag. 89-98
- Yamamoto, K.; Hissa, M.; Mahmood, T. y Matsuo, T. (1994). Direct Solid Liquid Separation Using Hollow Fiber Membrana in an Activated Sludge Aeration Tank. *Water Science and Technology*. Vol 30, pag. 21-27.
- Yang, S.; Tay, J. y Liu, Y. (2004). Inhibition of Free Ammonia to the Formation of Aerobic Granules. *Biochemical Engineering Journal*. Vol. 17, pag. 41-48.



Yeom, I.; Nah, Y y Ahn, K. (1999). Treatment of Household Wastewater using an Intermittently Aerated Membrane Bioreactor. *Desalination*. Vol. 124 (1-3), pag. 193-203

Zeeman, G.; Wiegant, W.M.; Koster-Treffers, M.E. y Lettinga, G. (1985). The Influence of Total Ammonia Concentration on the Thermophilic Digestion of Cow Manure. *Agricultural Wastes*. Vol. 14, pag. 19-35

Zhang, B; Yamamoto, K.; Ohgaki, S. y Kamiko, N. (1997). Floc Size Distribution and Bacterial Activities in Membrane Separation Activation Sludge Processes for Small Scale Wastewater Treatment/Reclamation. *Water Science and Technology*. Vol. 35 (6), pag. 37-44

Zhang, S.; van Houten, R.; Eikelboom, D.; Doddema, H.; Jiang, Z.; Fan, Y. y Wang, J. (2003). Sewage Treatment by a Low Energy Membrane Bioreactor. *Bioresource Technology*. Vol 90, pág 185-192.