

Resumen

Los efluentes de las industrias lácteas están constituidos principalmente por leche y agua, y agentes de limpieza, dándole alcalinidad. De acuerdo con las características de este tipo de vertido se le ha aplicado un tratamiento biológico aerobio en régimen discontinuo. Este trabajo está centrado en el uso de los nutrientes, procedentes del tratamiento biológico de este tipo de aguas, como fertilizantes. Los experimentos se llevaron a cabo usando mezclas de agua y leche, inoculadas con los microorganismos, que de forma natural se encuentran en este tipo de agua residual (adaptados a 30°C). Se ha estudiado un rango de carga orgánica entre 1200-6000 mg DQO/L, con un pH de 11,0 y a una temperatura de trabajo de 30°C.

Se realizaron nueve experimento variando sólo la carga orgánica inicial. Los resultados se discutieron en dos etapas: 1ª Degradación de la materia orgánica. La materia orgánica es reducida y mineralizada, liberando amonio y fosfato. Esta etapa dura aproximadamente 10 días y es afectada por la materia orgánica inicial, obteniéndose mayores velocidades de degradación de la materia orgánica en el rango entre 3000 y 4000 mgDQO/L, con una velocidad específica media de degradación de 0.75 d⁻¹, a partir del cual disminuye la velocidad de degradación al aumentar la carga orgánica inicial. 2ª Nitrificación. Se confirma un ataque completo de la caseína, con máximas concentraciones de nitratos en el entorno 3000-4000 mgDQO/L.

Palabras claves:

Sistema aerobio, tratamiento biológico aerobio, reactor discontinuo, biomineralización, industrial lácteas, nitrificación.

Abstract

Nitrification process of dairy wastewater in batch-reactor: comparative study at different organic load

Dairy effluents comprise mainly milk, alkaline washing wastes, and water. In accordance with the characteristics of this type of industrial wastewater, a biological treatment was applied in a batch reactor. This work is centred on the use as fertilizers of nutrients from dairy wastewater, and studies the effect of an initial organic matter has on mineralization of the organic matter of a dairy wastewater. The experiment was carried out using milk and water mixtures that were inoculated with micro-organisms found naturally in wastewater (adapted to 30°C). The operational conditions were at the range 1200-6000mg COD/L organic matter, alkaline pH of 11.0, and temperature of 30°C. Nine experiments were performed, varying only the initial organic matter. The results are discussed in two stages: 1st Degradation of the organic matter. The organic load is reduced and mineralized, liberating ammonium and phosphate. This stage lasts approximately 10 days and it is affected by the initial organic matter. The highest rates were between 3000 and 4000 mgCOD/L of organic matter at average rate of 0.75 d⁻¹ and decreasing with the initial organic load. 2nd Nitrification. A complete degradation of casein is verified, with the highest nitrates concentrations at the range of 3000-4000 mgCOD/L.

Keywords:

Aerobic system, aerobic biological treatment, batch reactor, bio-mineralization, dairy industry, nitrification.

Nitrificación de aguas residuales de industrias lácteas, en régimen discontinuo: estudio comparativo a distintas cargas orgánicas

Por: Álvarez-Mateos, P.; Pereda Marín, J.; Carta-Escobar, F.; Romero-Guzmán, F. y Duran-Barrantes, M.M.

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química,
Universidad de Sevilla

C/ Profesor García González s/n

41012 Sevilla

E-mail: palvarez@us.es

1. Introducción

Los efluentes de la Industrias lácteas, se caracterizan por tener un pH alcalino (6,6-12,2) y un alto contenido en materia orgánica (González et al, 1982). Para el tratamiento de este tipo de aguas y dadas sus características se ha utilizado, en este caso un proceso de lodos activados. Los procesos de lodos activados están constituidos por una población microbiana bastante compleja, estos microorganismos utilizan la materia orgánica:

- Oxidarlas a dióxido de carbono y a diferentes nutrientes (principalmente en forma de compuestos de N, P y S).
- Para asimilarla en forma de biomasa (formando el lodo). Para transformarla en materia orgánica no degradable biológicamente.
- O para convertirlas en otras materias orgánicas menos complejas.

En las plantas de tratamientos de aguas residuales las bacterias asimilan directamente los compuestos orgánicos simples y de cadenas pe-

queñas, como pueden ser ácido acético, etanol, metanol, ácido propiónico, glucosa...; las moléculas de mayor tamaño necesitan ser hidrolizadas previamente, para convertirlas en moléculas pequeñas directamente asimilable por los microorganismos. El proceso de hidrólisis es normalmente lento, comparado con los procesos de degradación biológica aerobia, siendo la hidrólisis el factor limitante en algunos procesos de tratamiento biológicos. En todo proceso de tratamiento biológico existe una etapa hidrolítica previa y para poder estudiar y optimar el proceso mediante la determinación de sus constantes cinéticas, se ha elegido un tratamiento en régimen discontinuo.

Las aguas residuales de industrias lácteas contienen leche (principalmente) amonio y fosfatos (procedente de los aminoácidos y proteínas de la leche, principalmente la caseína), siendo estos últimos componentes un factor primordial en la eutrofización de fuentes naturales. Algunos científicos (Blankenship,

1993) opinan que la presencia de nitrógeno podría incrementar la reducción de fósforo en las aguas frescas, el fósforo favorece el crecimiento de las algas consumiéndose al mismo tiempo nitrógeno. Cuando el fósforo se elimina las algas no crecen, pero el nitrógeno residual sigue permaneciendo en el agua. Nunca estos nutrientes deberían ser devueltos al mar, porque el problema de eutrofización cambiaría de sitio. Neethling (1997) afirma que las aguas procedentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales son las responsables de la eutrofización de las fuentes naturales y el contenido en amonio de estas aguas residuales deberá ser reducido en los próximos años.

Una solución al problema anterior es la reutilización de estos tipos de nutrientes aislándolos de las aguas y usándolo como fertilizantes, siendo éste el principal propósito de éste trabajo. Para ello se han realizado una serie de experimentos, en régimen discontinuo, variando la carga orgánica inicial (entre 1200 y 6000 mgDQO/L), a un pH alcalino de 11,0 unidades y a la temperatura de 30°C. El amonio y fosfato presente se han monitorizado para establecer las condiciones óptima de amonificación y nitrifica-

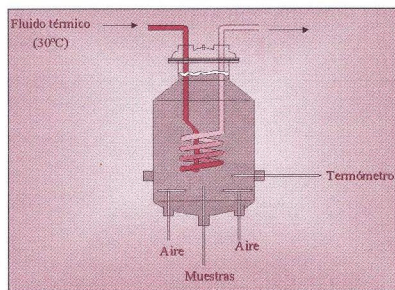


Figura 1. Esquema del dispositivo experimental

ción de la materia orgánica y conseguir, al mismo tiempo, una buena reducción de ésta en el medio. La ventaja de éste trabajo es de realizar el tratamiento biológico en condiciones alcalinas, sin necesidad de utilizar ácidos para su neutralización. También se ha estudiado la velocidad de degradación de la materia orgánica, en función de la carga orgánica inicial, ajustándola a la ecuación integrada de un polinomio de segundo grado, para obtener el valor de la velocidad específica de degradación en éste tipo de proceso.

2. Materiales y métodos

2.1. Preparación del vertido artificial y del inóculo

Las aguas residuales de las industrias lácteas están constituidas principalmente por leche (respon-

sable de su demanda de oxígeno), por agentes de limpieza (responsable de su alcalinidad) (González et al, 1982). Los ensayos se llevaron a cabo usando mezclas de agua y leche entre 1000 y 6000 mgDQO/L, conteniendo microorganismos procedentes de las aguas residuales de una industria láctea incubados a 30°C durante 48 horas. El pH inicial del vertido se ajustó a 11,0 unidades, eligiéndose éste por ser los efluentes de industrial lácteas alcalinos, y por que la máxima desaminación de la materia orgánica por hidrólisis alcalina de las proteínas es la realizada a este valor de pH (Guillén-Jimenez et al, 2000). La temperatura se mantuvo a 30°C, durante todas las experiencias, temperatura óptima para las bacterias nitrificantes.

2.2. Variables de control

Los cambios en el contenido en materia orgánica de las muestras se siguió por la medida diaria de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), y las variaciones causadas en el medio fueron monitorizada por el pH. La mineralización de la materia orgánica se siguió por los análisis de amonio, nitritos, nitratos y fosfatos. Los métodos de análisis seguidos para la determinación de

Tabla 1

Temperatura (°C)	Condiciones iniciales				Condiciones finales						
	pH	COD (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mgN/L)	P _T (mgP/L)	pH	COD (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mgP/L)	NO ₂ ⁻ (mgP/L)	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻ (mgN/L)	η
30,00	11,00	1200	3,13		8,52	49	0	7,11	0	2,52	95,94
		1510	7,52	2,19	8,03	65	0	0,79	6,82	4,38	95,69
		1830	3,27	1,63	8,58	95	0,53	8,73	0	2,91	94,81
		2300	7,42		8,93	271	1,31	0,09	1,10	2,07	88,22
		2746	3,51		8,88	354	5,07	0,14	1,34	4,40	87,11
		3021	9,84	2,54	7,95	110	0	0	10,42	5,07	96,34
		3965	14,48	13,23	7,9	135	0	0	10,20	6,45	96,59
		4720	12,16	7,36	8,11	55	0	0	7,49	7,83	98,83
		5664	15,64	12,88	8,01	190	0	0	8,45	7,14	96,64

Los NO₂⁻, NO₃⁻ y PO₄³⁻ iniciales no pudieron ser determinados porque se encontraban turbias

Tabla 1. Condiciones de trabajo.

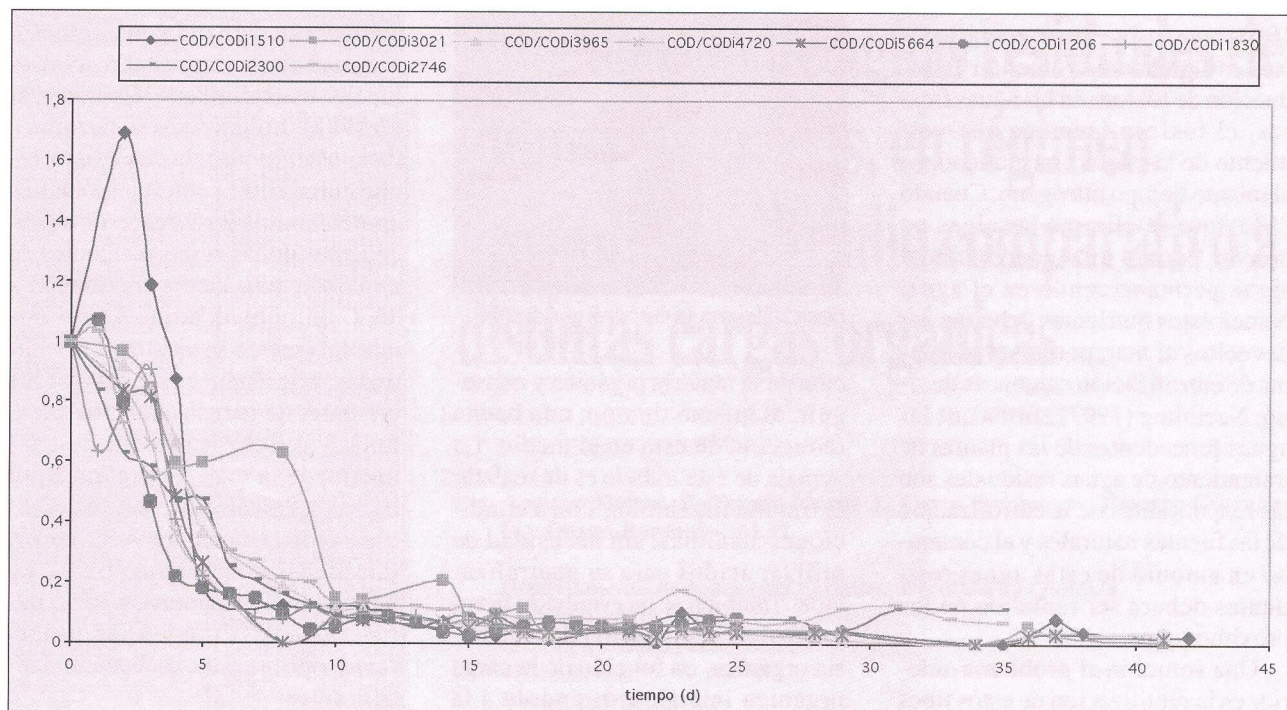


Figura 2. Evolución de la relación DQO/DQO_i en cada experiencia.

cada uno de los parámetros se encuentran descritos en los Standard Methods (APHA,1980). Para la determinación de estos análisis se han seguido los siguientes métodos: pH-meter, 423 para el pH; método de Nesslerization 417 A y 417B para el amonio; el método espectrofotométrico 419 y 418 para el nitrito y nitrato respectivamente; el del dicromato 508 a reflujo para la DQO; y el método del ácido ascórbico para la determinación del fosfato. Los resultados se expresaron en mgN/L para el amonio, nitrito y nitrato, en mgP/L para el fosfato, en mgDQO/L para la DQO y el pH en unidades de pH.

2.3. Equipo

El equipo experimental utilizado consistía en una serie de quimiostatos de vidrio borosilicaco de 12 litros de capacidad, termostados y agitados mediante la inyección de aire. El aire se suministraba a través de una bomba de membrana, la cual disponía de un filtro para evitar la entrada en el reactor de partículas procedentes del ambiente. Se disponía de una bomba por reactor. El reactor disponía de tres salidas infe-

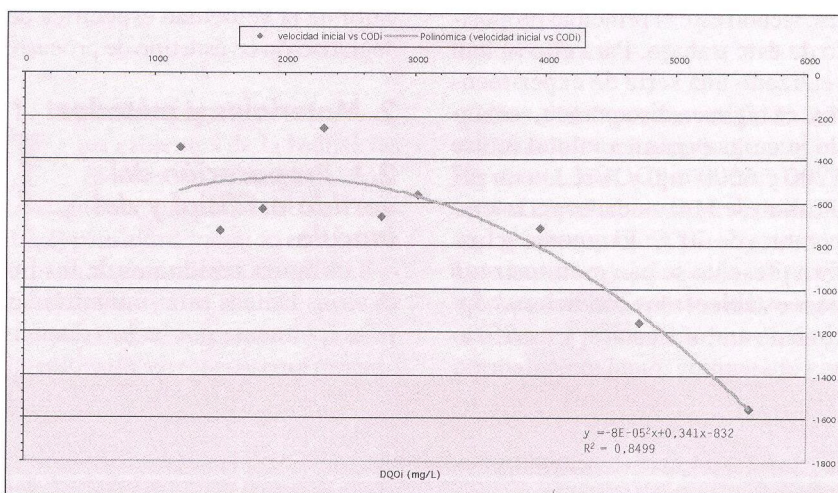


Figura 3. Comparación de la velocidad inicial en función de la carga orgánica.

riores, por dos de ella se suministraba el aire y por la del medio se tomaban las muestras. La tapadera del reactor estaba provista de una abertura cubierta con tapón hidrófobo, repelente al agua, para permitir el escape de los gases producidos en las reacciones metabólicas de los microorganismos (Figura 1).

3. Resultados y discusión

Los resultados se discutirán en dos etapas: 1ª *Degradación de la materia orgánica*, en esta etapa la

materia orgánica es reducida y mineralizada, liberando amonio y fosfato y dura aproximadamente 10 días. 2ª *Nitrificación*, en esta etapa, ya no hay apenas materia orgánica y el amonio es oxidado a nitrato por las bacterias nitrificantes.

3.1. Degradación de la materia orgánica

3.1.1. Tratamiento analítico

En la **Tabla 1** se muestra las condiciones iniciales y finales de cada

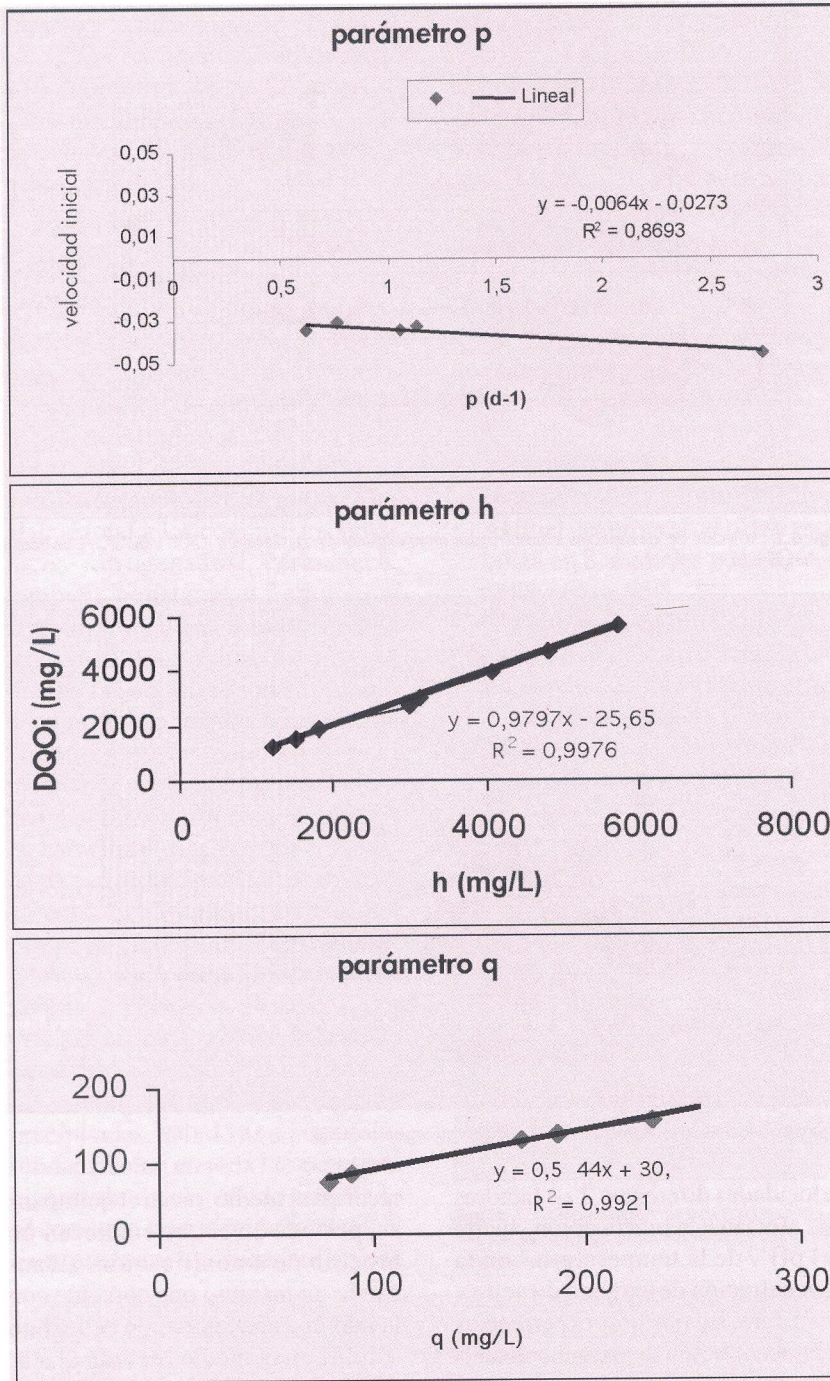


Figura 4. Comparación entre los significados físicos de los parámetros q, h y p con sus valores reales, materia orgánica residual, materia orgánica inicial y velocidad inicial, respectivamente.

experimento. Como se puede observar a medida que aumenta la carga orgánica inicial aumenta la concentración de nitrógeno y fósforo en el medio y al final del proceso el pH se estabiliza sobre 8 unidades. En la mayoría de los casos la DQO se reduce en torno al 95% y el nitrógeno amoniacal liberado al medio en el

proceso de amonificación es oxidado completamente a nitrato por las nitrificantes (Ferrara and Dimino, 1985; Lin and Wu, 1996).

Las experiencias duraron al menos 45 días hasta completar el proceso de nitrificación. Como se puede observar en la Figura 2, en la mayoría de las experiencias la mate-

ria orgánica disminuye exponencialmente en los primeros 5 días, con un periodo de hidrólisis alcalina de 24 horas, aproximadamente, en el cual la materia orgánica compleja es transformada en otra más simple, pudiéndose apreciar en la figura por una disminución leve de la DQO, y que en algunos casos aumenta. Pasado este período hidrolítico la DQO sufre un descenso brusco, que dura hasta el quinto día, en esta etapa es donde se produce la máxima velocidad de degradación de la materia orgánica por la bacteria heterótrofas, alcanzándose el reducciones de DQO del orden del 95%, a partir de este momento la materia orgánica residual permanece prácticamente estable, y es cuando empiezan a actuar las bacterias autótrofas efectuando la etapa de nitrificación.

Para comparar como influye la velocidad de depuración del proceso en función de la carga orgánica de partida, se ha calculado la velocidad de cada prueba en el tramo de máxima degradación, es decir, pasada la etapa hidrolítica, hasta que hay estabilización de la materia orgánica. Representando la velocidad inicial en función de la carga orgánica (Figura 3), y ajustándola a una línea de tendencia, en este caso un polinomio de segundo grado, se puede observar una zona (entre 1000 y 4000 mgDQO/L) donde la carga orgánica no influye en la velocidad de degradación del proceso, siendo a partir de 4000 mgDQO/L cuando la velocidad del proceso de biodegradación disminuye bruscamente, posiblemente debido a inhibición por exceso de sustrato.

3.1.2. Tratamiento cinético

Se ha realizado un estudio sobre la cinética de degradación de la materia orgánica, y se ha ajustado el proceso a la ecuación integrada de un polinomio de segundo grado

$$S = \frac{(S_0 - q) \cdot h - (S_0 - h) \cdot q \cdot e^{pt}}{(S_0 - q) - (S_0 - h) \cdot e^{pt}}$$

Donde: *S* representa la concentración de DQO en mg/L en cada instante; *t*, representa el tiempo en días y los parámetros *p*, *q* y *h* tienen los siguientes significados físicos (Alvarez-Mateos, P., et al, 1998)

p velocidad máxima de degradación

h cantidad máxima de sustrato disponible

q concentración de sustrato no metabolizada

El valor de estos parámetros se ha contrastado: **p**, con la velocidad inicial, tomada como tal la pendiente media de la curva de degradación de la DQO en el tramo inicial, es decir, en los 5 primeros días, período en el que se da la máxima degradación de la materia orgánica; **h**, con la materia orgánica inicial; y **q**, con la materia orgánica final, es decir, la residual o no biodegradable (Figura 4).

El método de mínimos cuadrados, compara los valores de los parámetros estimados en el modelo matemático con los experimentales, minimizando la suma de la diferencia de cuadrados entre los estimados y los predichos, calculando al mismo tiempo el coeficiente de correlación, R^2 , para un 95% de intervalo de límite de confianza. Como podemos observar en la Figura 4, ambos parámetros se correlacionan bastante bien con sus significados físicos. Y se puede estimar que la velocidad específica máxima media de degradación de la materia orgánica de un vertido lácteo se encuentra cuando una carga orgánica inicial está comprendida entre 3.000 y 4.000 mg DQO/L, siendo su valor $0,75 \text{ d}^{-1}$.

3.2. Proceso de nitrificación

Las bacterias nitrificantes sólo se encuentran en medios aerobios donde la materia orgánica es escasa y se encuentra prácticamente mineralizada. Durante la fase de nitrificación tienen lugar dos reacciones consecutivas: oxidación del amonio a nitrito y una segunda fase en la que el nitrito es oxidado a nitrato. Estos procesos son simultáneos pero con

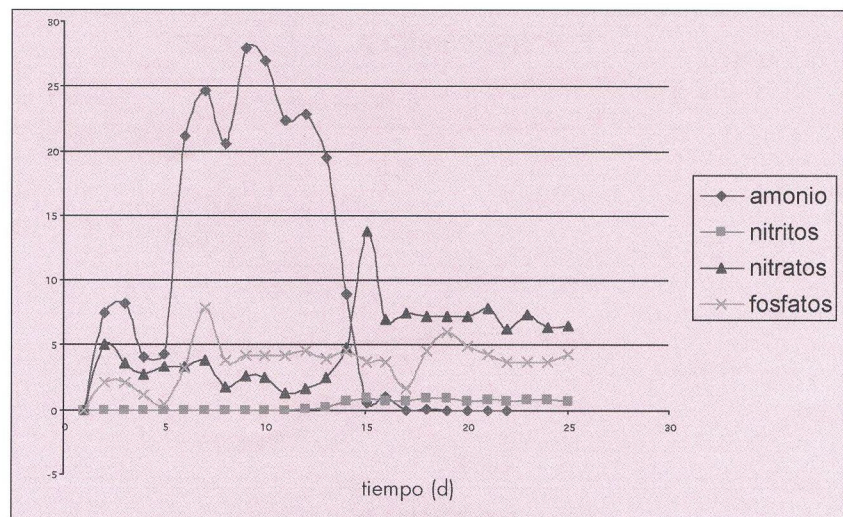


Figura 5. Evolución de las especies mineralizadas en la experiencia realizada a 1500 mgDQO/L de carga orgánica inicial.

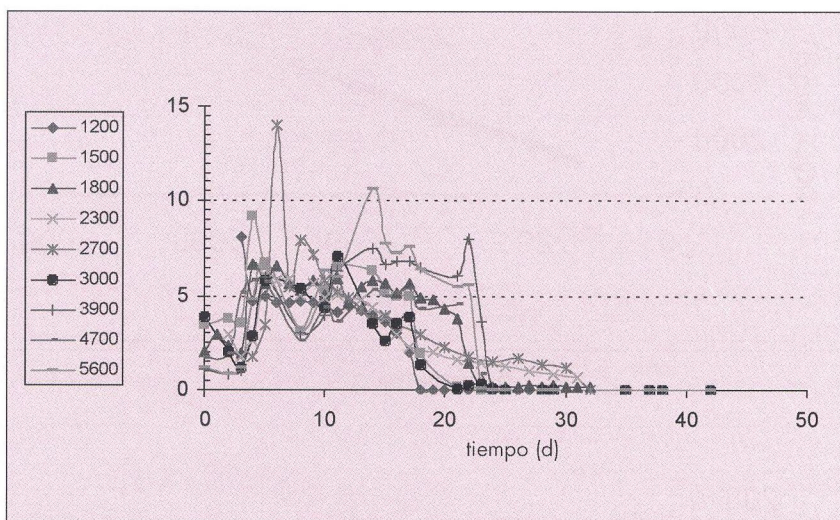


Figura 6. Relación amonio/fosfatos para cada carga orgánica inicial.

velocidades diferentes. Los factores que afectan a la nitrificación, aparte del pH y de la temperatura, son la concentración de oxígeno disuelto y de fosfato. En nuestras experiencias la concentración de oxígeno disuelto es prácticamente constante en todo los ensayos, alrededor de 6 mgO/L, y como esta concentración es suficiente para el proceso de nitrificación, el oxígeno no es una variable a tener en cuenta en todo el proceso. En la Figura 5 (representativa de todas las experiencias) se representa la evolución de amonio, nitrito, nitrato y fosfato, en la experiencia realizada con una DQO inicial de 1500 mg/L, en ella, se observa que el amonio no empieza a apa-

recer en el medio, hasta el quinto día, período en el que empiezan un proceso de amonificación, alcanzando un máximo que coincide con la máxima concentración de fosfato soluble en el medio (debido al ataque de las proteínas, principalmente caseína). Por otro lado, permanece constante la concentración de nitrito y nitratos en este tramo.

Si la relación amonio/fosfato igual a 5 (proporción en la que se encuentran en las proteínas lácticas, caseína) representaría un ataque completo a la caseína. Se puede comprobar, Figura 6, que en líneas generales a partir del 5º día se ha degradado prácticamente toda la caseína del medio, esta degradación coincide con el máximo de

amonio y fosfato y mayor reducción de la materia orgánica, en torno al 95%. Por último se puede observar que éste ataque completo de la caseína es independiente de la carga orgánica inicial.

Conversión de amonio a nitritos por los organismos nitrificantes. Representando la relación concentración máxima de amonio liberado/DQOi en función de la DQOi, **Figura 7**, se puede observar que la concentración de amonio liberado es prácticamente constante en todo el intervalo de cargas estudiado, confirmándose de esta manera un ataque total a los compuestos orgánicos nitrogenados. Permanece, también, constante el tiempo que tarda en amonificar, siendo este ente los 8 y 15 días. Transcurrido este tiempo la concentración de amonio disminuye lentamente, aumentando la concentración de nitritos en el medio por acción de las nitrosomas. Esta concentración de nitritos no comienza a aparecer en el medio hasta que no ha desaparecido todo el amonio. El paso de nitrito a nitrato es casi instantáneo. Por otro lado, el fósforo llega a estabilizarse al final de cada experiencia, por lo que, podría pensarse en la existencia de un equilibrio entre las sales de fosfatos disueltas y las que se encuentran precipitadas, debido a su poca solubilidad. Como en toda las experiencias, al final del período estudiado se consigue la oxidación total del N a nitrato, para ver como influye la

carga orgánica inicial en la nitrificación, se ha representado esta concentración en función de la carga orgánica inicial, **Figura 8**, observándose que las máxima concentraciones de nitratos se obtienen en el intervalo de carga orgánica inicial entre 3.000 y 4.000 mgDQO/L

4. Conclusiones

De los resultados obtenidos se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- A medida que aumenta la carga orgánica inicial aumenta la concentración de N y P en el medio.
- Al final del proceso el pH se estabiliza en 8 unidades y la DQO se reduce en un 95%.
- El N-amoniaco liberado es oxidado completamente a nitrato.
- La máxima velocidad específica de degradación de la materia orgánica de un vertido lácteo está en torno a 3000 y 4000 mg/L, con un valor de 0,75 d⁻¹

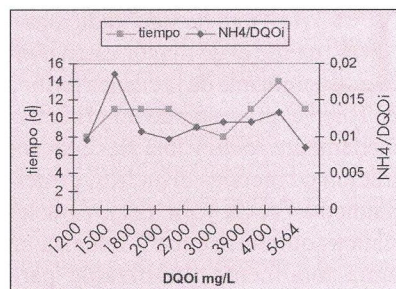


Figura 7. Concentración de amonio liberado en función de la carga orgánica inicial y tiempo que tarda en liberarlo.

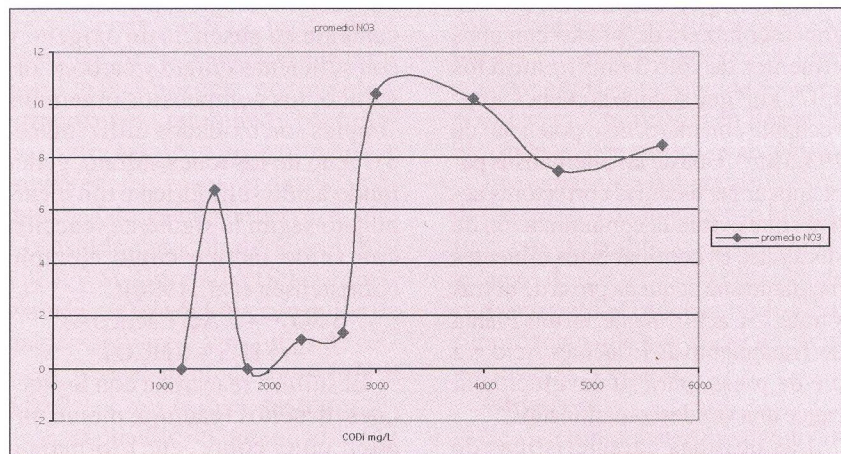


Figura 8. Máxima nitrificación en función de la carga inicial.

- Conviene trabajar con cargas iniciales entre 3.000 y 4.000 mg/L, para obtener un mayor rendimiento en la producción de nitratos.

5. Bibliografía

- [1] ÁLVAREZ-MATEOS, P., LEON-MORILLO, A. and Guillén-Jimenez, E., 1998 Desaminación de la materia orgánica de un vertido lácteo, mediante tratamiento aerobio en discontinuo. Efecto del pH, temperatura, carga DQO y fosfatos en el rendimiento del proceso. *Tecnología del Agua*, 174, 61-68.
- [2] APHA, AWWA, WPCP., 1980 Standard Methods for examination of water and wastewater. 15th Edition. American Public Health Assoc. Washington D.C.
- [3] BLANKENSHIP, K., (1993) Reducing Nutrient Levels in the Chesapeake Bay. *Water Environment and Technology*, 6, 19-22.
- [4] FERRARA, R.A. AND DIMINO, M.A. (1985) "A case study analysis for seasonal nitrification: economic efficiency and water quality preservation". *J. Water Pollut. Control Fed.*, 57(7) 763-769.
- [5] GONZALEZ, J.A., GARCIA, A., AND ROMERO, F. (1982) Características del vertido de una Central Lechera. *Agroquímica, Tecnología de alimentos*, 22, 4, 501-510.
- [6] GUILLEN-JIMENEZ, E.; ALVAREZ-MATEOS, P.; ROMERO-GUZMAN, F. AND PEREDA-MARIN, J. (2000). Bio-mineralization of organic matter in dairy wastewater, as affected by pH. The evolution of ammonium and phosphates. *Water Res.*34, (4) 1215-1224.
- [7] LIN, S.H. AND WU, C.L. (1996). Ammonia removal from aqueous solution by ion exchange. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(2) 553-558.
- [8] NEETHLING, J.B., PIVETTI, D., GIULIANO, L., BOLDING, D., SPANI, C., WILLEY, B. (1997) Start up and seasonal swings in Nitrite. *Water Environment and Technology*, October, 34-40.