

UNIVERSIDAD
DE
SEVILLA



**APLICACIÓN DE DIGESTORES ANAEROBIOS
DISCONTINUOS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS
RESIDUALES INDUSTRIALES**

Consuelo María Ruiz Cabrera

2002

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARIA GENERAL

Queda registrada esta Tesis Doctoral
al folio 168 número 171 del libro
correspondiente.

Sevilla, 16 MAYO 2002

El Jefe del Negociado de Tesis

[Handwritten signature]

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Depositado en Dto. *Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola*
de la Facultad de Ciencias

de esta Universidad desde el día 21.05.02

hasta el día 7.06.02

Sevilla 10 de Junio de 2002

EL DIRECTOR DE

N. [Handwritten signature]



DEPARTAMENTO DE CRISTALOGRAFIA
MINERALOGIA Y QUIMICA AGRICOLA

b1551352X
i 18991762

X/832

UNIVERSIDAD
DE
SEVILLA



**APLICACIÓN DE DIGESTORES ANAEROBIOS
DISCONTINUOS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS
RESIDUALES INDUSTRIALES**

Memoria presentada para optar al grado de
Doctor en Ciencias Biológicas
Consuelo Maria Ruiz Cabrera


Sevilla, Abril 2002



Los Directores

Fdo.: D. Michel Torrijos, Ingeniero de Investigación del Laboratorio de
Biotecnología del Medioambiente-Instituto Nacional de Investigación
Agronómica, Narbonne, Francia.

Fdo.: Dr. Julián Lebrato Martínez, Responsable del Grupo TAR de la
Escuela Universitaria Politécnica. Universidad de Sevilla.

D. Michel Torrijos, Ingeniero de Investigación del Laboratorio de Biotecnología del Medioambiente (L.B.E.)- Instituto Nacional de Investigación Agronómica (I.N.R.A.), Narbonne (Francia) y **D. Julián Lebrato Martínez**, Responsable del Grupo TAR de la Escuela Universitaria Politécnica de la Universidad de Sevilla

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada:

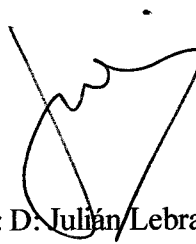
“APLICACIÓN DE DIGESTORES ANAEROBIOS DISCONTINUOS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES”

presentada por la Licenciada en Ciencias Biológicas Srta. Consuelo María Ruiz Cabrera para optar al grado de Doctor, ha sido realizada en colaboración entre el Grupo de Tratamiento de Aguas Residuales de la Escuela Universitaria Politécnica de Sevilla y el Laboratorio de Biotecnología del Medioambiente-I.N.R.A. bajo nuestra co-dirección, autorizando su presentación.

Y para que así conste, expidimos y firmamos el presente certificado en Sevilla a 22 de marzo de 2002.



Fdo: D: Michel Torrijos



Fdo: D: Julián Lebrato Martínez

A mis padres,
A Axel

La presente investigación ha sido realizada en colaboración entre el Grupo de Tratamiento de Aguas Residuales de la Escuela Universitaria Politécnica de la Universidad de Sevilla y el Laboratorio de Biotecnología del Medioambiente-Instituto Nacional de Investigación Agronómica. Durante el desarrollo de esta Tesis, he disfrutado de una beca predoctoral del Plan de Formación de Personal Investigador, concedida por la Dirección General de Investigación Científica y Técnica del Ministerio de Educación y Ciencia, actualmente de Ciencia y Tecnología, Ref. IN92-D28494881.

A los Drs. D. Michel Torrijos y D. Julián Lebrato Martínez, directores de este trabajo, les agradezco su dedicación y su interés, así como haberme facilitado todos los medios necesarios para su realización.

Al Dr. D. Nicolás Bellinfante como Director del *Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola*, así como del Programa de Doctorado que he cursado, "*Medioambiente y Tecnología de la Producción*" y al Dr. D. Guillermo Paneque, "Padrino" de todos los doctorandos del Grupo TAR, gracias por facilitar la presentación de este trabajo en el Departamento.

A los Drs. René Moletta y Jean-Philippe Délgenes, director y subdirector del *Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement, Institut National de la Recherche Agronomique en Narbonne* (Francia), que me abrieron las puertas de su centro, me animaron en los últimos momentos y que siempre confiaron en mi trabajo. A todos los compañeros del LBE, tanto permanentes como estudiantes: Fred, Marion, Diana, Victor, Nicolas B., Arnaud, Jean-Phi, Sébastien, Philippe S., Kiki, Céline, Theodore, Mónica, Nadine D., Nadine L., Domi, Eric, Silvia, Raúl, Audre, Nicolas R., Patrick, Jo, Thierry, Pascal, Vero y Françoise, gracias por ayudarme en todo lo que necesité y brindarme vuestro apoyo y amistad.

A todos los compañeros del Grupo TAR, que me acogieron y con los que compartí durante estos años, trabajo y amistad: Encarni, Laura, Miguel, M^a José, Paqui, Emi, Carmela, Manolo, Elisa, Inma, Marita, Lucy, Isabel, Bea, May, M^a

Carmen, Pablo, M^a Angeles, Celia, ... siempre os recordaré con mucho cariño. A los doctorandos Laura, Miguel, Manoli y M^a Carmen, os deseo mucha suerte y ¡¡ANIMO!! con vuestros proyectos.

INDICE

I. INTRODUCCIÓN

I-1. Tratamiento anaerobio de aguas residuales de alta carga orgánica	3
I-1.1. Generalidades sobre la digestión anaerobia	4
I-1.2. Bioquímica y microbiología del proceso	6
I-1.2.1. Hidrólisis y acidogénesis	7
I-1.2.2. Acetogénesis	8
I-1.1.3. Metanogénesis	9
I-2. Procesos anaerobios continuos	11
I-2.1. Introducción	11
I-2.2. Reactores con cultivos bacterianos libres	12
I-2.2.1. Lagunas anaerobias	12
I-2.2.2. Reactor continuo de mezcla completa	13
I-2.2.3. Reactor de contacto anaerobio	14
I-2.2.4. Reactor de lecho suspendido (UASB, EGSB, CI)	16
I-2.3. Reactores con cultivos bacterianos inmovilizados	19
I-2.3.1. Reactor de lecho fijo (Filtro anaerobio)	19
I-2.3.2. Reactor de lecho móvil (Fluidizado)	21
I-2.4. Reactores anaerobios híbridos	22
I-2.5. Aplicaciones industriales de los procesos de DA	23
I-3. Procesos anaerobios discontinuos	25
I-3.1. Introducción	25
I-3.2. Descripción física del SBR anaerobio	26
I-3.3. Desarrollo del proceso SBR anaerobio	32
I-3.3.1. Efluentes tratados	32
I-3.3.2. Configuración de los reactores	32
I-3.3.3. Características básicas de operación	35
I-3.3.3.1. Estrategia de alimentación	35
I-3.3.3.2. Agitación	37

II-3.5.	Alcalinidad Total	72
II-3.3	Acidos Grasos Volátiles	72
II-3.4.	Nitrógeno Total Kjeldahl (NTK)	73
II-3.6.	Sólidos Totales y Sólidos Volátiles	74
II-3.7.	Sólidos en Suspensión Totales y Sólidos en Suspensión Volátiles	74
II-3.8.	Determinación de la producción de biogas	76
II-3.9.	Cuantificación de la biomasa viva	77
II-3.10.	Observación al microscopio óptico	79
II-4.	Parámetros y cálculos	80

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III-1.	Estudio de las Condiciones de Operación y Conducción Automática.	83
III-1.1.	Introducción	83
III-1.2.	Bases de funcionamiento del ASBR	84
III-1.2.1.	Reactor anaerobio discontinuo tratando agua residual de matadero	84
III-1.2.2.	Reactor anaerobio discontinuo tratando aguas residuales de la industria láctea	93
III-1.2.3.	Conclusión	109
III-1.3.	Automatización	111
III-1.3.1.	Estudio de la cinética de degradación a lo largo de un ciclo	111
III-1.3.2.	Principios de automatización del proceso	113
III-1.3.2.1.	Ciclos de funcionamiento automatizado	113
III-1.3.2.2.	Efecto de las perturbaciones sobre el sistema automatizado	115
III-1.3.3.	Conclusión	117

III-2. Tratamiento de aguas residuales en ASBR con cultivo en suspensión a 35°C	118
III-2.1. Introducción	118
III-2.2. Características de los efluentes tratados	119
III-2.3. Parámetros de funcionamiento del SBR anaerobio para los diferentes efluentes	122
III-2.4. Ciclos de producción de gas para los diferentes efluentes	126
III-2.5. Conclusión	133
III-3. Determinación de las bases de dimensionamiento a diferentes temperaturas en SBR anaerobio con cultivo en suspensión	135
III-3.1. Introducción	135
III-3.2. Funcionamiento y biodegradabilidad a 20°C	136
III-3.3. Efecto de la disminución de la temperatura de operación en el tratamiento de agua de la industria láctea	142
III-3.4. Conclusión	145
III-4. Estudio detallado de los ciclos de tratamiento	147
III-4.1. Introducción	147
III-4.2. Cinética de degradación para aguas residuales de origen vinícola	148
III-4.3. Cinética de degradación para aguas residuales provenientes de la producción de mosto de uva	162
III-4.3. Cinética de degradación de las vinazas de caña de azúcar	167
III-4.4. Cinética de degradación para aguas residuales de la industria láctea	171
III-4.5. Conclusión	175
III-5. Reactor Anaerobio Discontinuo con Cultivo Fijado a un Soporte Inerte	176
III-5.1. Introducción	176
III-5.2. Selección del material de soporte	177
III-5.3. Funcionamiento y biodegradabilidad.	178

	Indice
III-5.4. Acumulación de biomasa	189
III-5.5. Conclusión	194
IV. CONCLUSIÓN Y PERSPECTIVAS	192
V. BIBLIOGRAFÍA	197
VI. ABREVIATURAS	214

I. INTRODUCCIÓN

I-1. TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES DE ALTA CARGA ORGÁNICA

Sin lugar a dudas, los problemas globales de contaminación ambiental han pasado a ocupar hoy, uno de los temas de mayor actualidad debido a la importancia que tienen para la continuidad de la vida en la tierra y la perpetuidad de la especie humana.

El rápido desarrollo industrial de las últimas décadas, así como el incremento de los vertidos generados por dicha actividad, ha provocado graves perturbaciones en la flora y en la fauna de los cauces receptores. Esta situación de creciente degradación de las aguas superficiales y de las subterráneas, ha hecho que se plantee seriamente el problema de la depuración de residuos de origen industrial.

Muchos de estos problemas se generan en el sector agroalimentario que producen vertidos de altas cargas orgánicas, por lo que las técnicas de depuración aerobias convencionales (lechos bacterianos, fangos activados) no suelen ser la mejor alternativa para tratar este tipo de vertidos. En consecuencia, se han desarrollado otros procesos como es la digestión anaerobia, donde la velocidad de crecimiento de los microorganismos es baja, especialmente la de los microorganismos metanogénicos. Por ello, los avances en las técnicas de digestión anaerobia apuntan hacia una retención de biomasa activa en el digestor, hecho que permitirá operar con bajos tiempos de retención hidráulicos y elevados tiempos de residencia celular.

Este capítulo describe la digestión anaerobia y las implicaciones del tratamiento de aguas residuales desde un punto de vista macroscópico y microscópico. Los requerimientos a nivel de substrato, los compuestos

intermediarios extracelulares y los productos, son descritos junto con los mecanismos de digestión.

I-1.1. Generalidades sobre la digestión anaerobia

La digestión anaerobia es la degradación biológica, por medio de un ecosistema complejo de microorganismos, de substratos orgánicos, y ocasionalmente inorgánicos, en ausencia de una fuente de oxígeno. Durante el proceso, la materia orgánica es convertida principalmente en metano, dióxido de carbono y biomasa. El nitrógeno no utilizado en el crecimiento es, generalmente, liberado como o reducido a amonio y el fósforo permanece bajo forma de fosfato. Casi el 90 % de la energía contenida en la materia orgánica puede ser transformada en biogás (fuente potencial de energía eléctrica), un 5-7 % usado para el crecimiento celular y un 3-5 % se pierde como calor (McInerney *et al.*, 1979).

La biometanización se produce en biotopos muy diferentes: sedimentos lacustres y marinos, arrozales, micro-ambiente anóxico del suelo (vertederos sobre todo), el tracto digestivo del hombre y de los animales (rumiantes) y algunas especies de termitas (Moletta, 1993).

Las ventajas e inconvenientes del tratamiento anaerobio de un residuo orgánico, sólido o diluido, en comparación con el tratamiento aerobio, vienen condicionadas por el lento crecimiento de los microorganismos formadores de metano. No obstante, junto con la producción de biogás como fuente de energía, la digestión anaerobia ofrece numerosas ventajas frente a los procesos aerobios:

- No necesita ningún aporte energético para la oxidación de la materia orgánica, la producción de fangos biológicos es muy baja, $0.08-0.15 \text{ kgSSV.kgDQO}^{-1}$ frente a $0.7 \text{ kgSSV.kgDQO}^{-1}$ en los aerobios (Aznar y Jimenez, 1993a).

- Reducción de fuentes de olores molestos, al tratarse de sistemas cerrados.
- Menores requerimientos de nutrientes y capaz tratar efluentes de alta carga orgánica, como los de la industria agroalimentaria, química, cervecera, papelera, vinícola, etc.

El tratamiento anaerobio puede resultar, sin embargo, más difícil de operar en condiciones estables, debido a la sensibilidad a las perturbaciones de las poblaciones microbianas que intervienen, y más susceptible a las posibles sobrecargas. Puede, además, requerir altos tiempos de retención o diferentes configuraciones de proceso para obtener una adecuada estabilización del residuo (Batstone, 2000).

En cualquier caso, la tecnología anaerobia, además de constituir una alternativa ventajosa frente a los procesos aerobios convencionales, puede presentarse como una etapa de un proceso global de depuración que combine adecuadamente procesos anaerobios, aerobios y/o químicos.

En la figura I-1, se ilustran los tipos de industrias, a nivel mundial, que utilizan el proceso de DA para el tratamiento de sus aguas residuales.

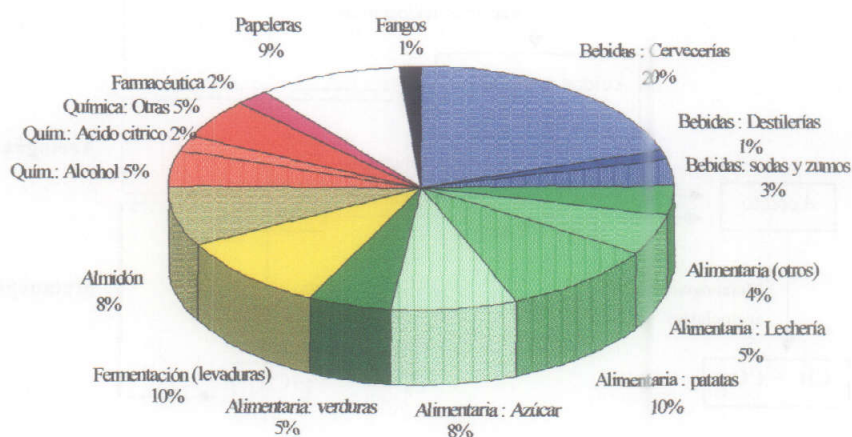


Figura I-1. Tipos de industrias que utilizan procesos de Digestión Anaerobia

I-1.2. Bioquímica y microbiología del proceso

El proceso global de biodegradación anaerobia es el resultado de la acción de una población heterogénea de microorganismos (se estima que hay más de 150 especies), en la que se encuentran anaerobios estrictos (que se inhiben en presencia de concentraciones de oxígeno superiores a 0.01 mg.L^{-1}) y anaerobios facultativos, que son activos tanto en medios aerobios como anaerobios (Toerien y Hattingh, 1969). Cada uno de ellos lleva a cabo el proceso bioquímico que le aporta el mayor rendimiento energético, compitiendo por los diferentes substratos disponibles (Soubes, 1994).

En la figura I-2, se encuentra representado el esquema global de la digestión anaerobia que agrupa tanto las reacciones metabólicas como los cuatro principales grupos tróficos que las llevan a cabo. Dicho modelo fue propuesto por Zeikus en 1979 (Zeikus, 1979, 1981), ampliamente aceptado hoy en día.

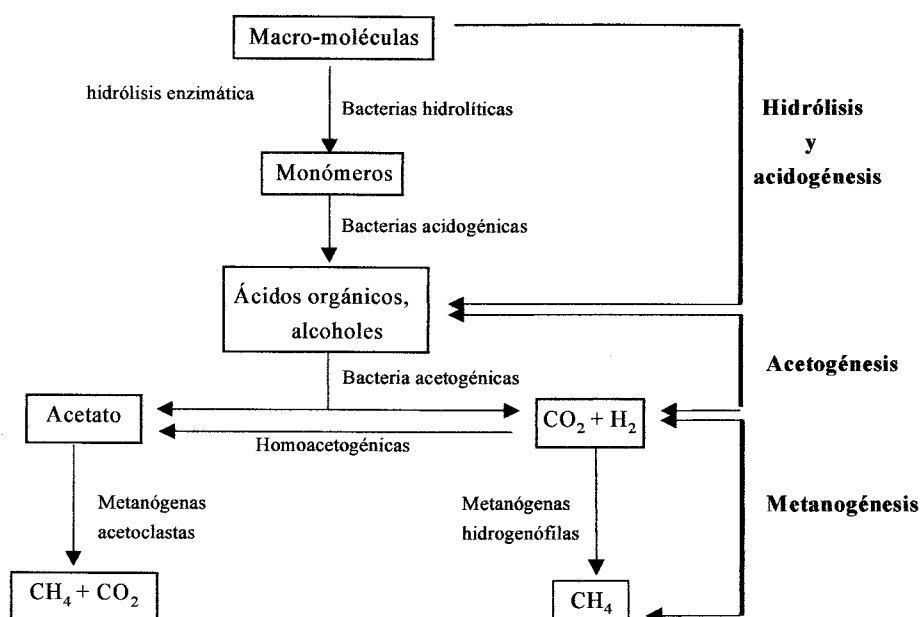


Figura I-2. Principales etapas de la digestión anaerobia

Los compuestos en la biodegradación anaerobia pueden ser reagrupados en substratos primarios (macromoléculas), los cuales se encuentran en el agua residual, intermediarios y productos. Los substratos primarios pueden ser aceites y grasas, carbohidratos y proteínas (substratos particulares) o ácidos grasos de cadena larga, azúcares y aminoácidos (substratos solubles). Los intermediarios puede reagruparse dentro de un amplio rango de compuestos gaseosos y solubles y los productos finales son, normalmente, metano y dióxido de carbono.

I-1.2.1. Hidrólisis y acidogénesis

La hidrólisis es una etapa llevada a cabo por enzimas extracelulares, secretadas por los microorganismos, en la cual se solubilizan las partículas y/o substratos que no pueden ser utilizados directamente por los organismos anaerobios (carbohidratos, celulosas, hemicelulosas, ligninas, proteínas, grasas, aceites, etc.). Posteriormente, los organismos que llevan a cabo la acidogénesis o fermentación, transforman los substratos solubles en ácidos orgánicos (ácido láctico), ácidos grasos volátiles (ácidos acético, propiónico, butírico, valérico,...), alcoholes (glicerol, etanol), hidrógeno y dióxido de carbono.

La mayoría de los polímeros solubles son fácilmente hidrolizables. Sin embargo, cuando los substratos a hidrolizar son poco solubles o sólidos (desechos de legumbres, compuestos de la industria química, etc.), son tóxicos y/o de difícil biodegradación (complejos ligno-celulósicos, almidón, grasas, etc.) ésta fase puede ser la limitante del proceso (Guyot, 1992). Cuando la velocidad de hidrólisis es menor que la velocidad de catabolismo de sus productos, se puede originar una sobreproducción de ácidos y, en consecuencia, una desestabilización profunda del sistema (Soto *et al.*, 1993).

Los organismos predominantes de la flora hidrolítica y fermentadora son anaerobios estrictos, tales como *Bacteroides*, *Clostridia*, *Bifidobacteria*,

Propionibacterium, *Selenomonas* y *Streptococci*, aunque también se puede encontrar anaerobios facultativos como las enterobacterias y aerotolerantes como las bacterias del ácido láctico (Archer y Kirsop, 1990; Guyot, 1992; Soubes, 1994).

I-1.2.2. Acetogénesis

En esta etapa los intermediarios metabólicos de fermentación (sobre todo los ácidos propiónico, butírico y el etanol) son transformados en acetato, hidrógeno y dióxido de carbono. Esta transformación representa la actividad de tres grupos de microorganismos: las bacterias homoacetogénicas, las sintróficas u OHPA (del inglés *Obligate Hydrogen Producing Acetogen*) y las sulforeductoras. La mayoría de ellas son anaerobias estrictas. Así se pueden encontrar homoacetogénicas como *Clostridium*, *Acetobacterium*, *Sporomusa*, *Acetogenium*, *Acetoanaerobicum*, *Pelobacter*, *Eubacterium*,... (Archer y Kirsop, 1990) sintróficas como *Syntrophobacter*, *Syntrophomonas*, *Syntrophus*... (Dolphin, 1988) y sulforeductoras como *Desulfovibrio*, *Desulfobacter*, *Desulfotomaculum*, *Desulfomonas*... (Widdel, 1988).

Las bacterias homoacetogénicas producen acetato únicamente, a partir de una mezcla de hidrógeno-dióxido de carbono y algunos un amplio espectro de compuestos multi o monocarbonados, según la siguiente reacción.



Las bacterias OHPA oxidan los productos de la fermentación en acetato, hidrógeno y dióxido de carbono. Estas bacterias son anaerobias estrictas y dependen para su crecimiento de la eliminación del hidrógeno presente en el medio, ya que cuando la presión parcial de hidrógeno exceden de 10^{-2} atmósferas para el etanol, 10^{-3} para el propionato y 10^{-4} para el butirato, la reacción de

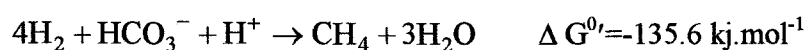
oxidación se hace termodinámicamente imposible (Guyot, 1990, 1992). La eliminación de hidrógeno del medio es llevada a cabo, por lo general, por bacterias metanógenas, hidrogenofílicas, aunque en presencia de sulfatos, las bacterias sulfo-reductoras son capaces de establecer una relación sintrófica con las bacterias OPHA. La relación sintrófica recibe el nombre de transferencia interespecífica de hidrógeno y permite llevar a cabo las reacciones, con un balance energético favorable (Cadi, 1994).

I-1.1.3. Metanogénesis

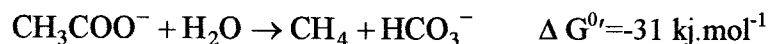
La metanogénesis es llevada a cabo por un grupo particular de microorganismos productores de metano, representados por 83 especies (García *et al.*, 2000): las arqueobacterias. Éstas presentan una línea divergente en la evolución con respecto a las bacterias y a los eucariotas, por lo que tienen características específicas, una bioquímica única (en contraste con los sistemas enzimáticos idénticos para el resto de las especies), sobre todo a nivel de sus coenzimas (Ferry, 1992). Todas son anaerobias estrictas y su tasa de crecimiento es menor que del resto de microorganismos implicados en la digestión.

Las arqueobacterias metanógenas pueden utilizar sólo un número restringido de sustratos, principalmente acetato, hidrógeno y dióxido de carbono. Pueden clasificarse, según el sustrato que utilizan en dos grupos: hidrogenofílicas y acetoclásticas.

Las metanógenas hidrogenofílicas como *Methanobacterium*, *Methanococcus* y *Methanobrevibacter*, utilizan el hidrógeno y el dióxido de carbono, permitiendo disminuir la presión parcial de hidrógeno (Ferry, 1992), y producen aproximadamente un 30% del metano.



Las acetoclásticas producen el 70 % restante a partir de acetato (McCarty, 1981; McInerney *et al.*, 1979; Moletta, 1993). Se encuentran reagrupadas en sólo 9 especies y los géneros *Methanosaeta* (*Methanotrix*) y *Methanosarcina*, son los más frecuentemente encontrados en un digestor (Morgan *et al.*, 1991). Por lo general, los dos géneros compiten por el sustrato. Noike y sus colaboradores (1985) (Noike *et al.*, 1985), observaron una transición en el género dominante dependiendo del tiempo de residencia celular (TRC) aplicado. De esta forma, para un TRC > 9.6 días *Methanosaeta* domina, mientras que para un TRC < 6.5 días los autores constataron la predominancia de *Methanosarcina*.



La metanización es un proceso biológico complejo que necesita ciertas condiciones fisico-químicas para optimizar la reacción biológica. Todos los organismos incluidos en este grupo son anaerobios estrictos y precisan para crecer un potencial de oxidación-reducción muy bajo, comprendidos entre -300 y -450 mV (Stronach *et al.*, 1986). La metanización de la materia orgánica puede llevarse a cabo psicrófilas (6 a 15°C), mesófilas (25 a 40°C) y termófilas (más de 45°C), no obstante, la digestión se realiza generalmente en régimen mesófilo o termófila, lo que implica un sistema de regulación de la temperatura. La mayor parte de los microorganismos implicados en la digestión se desarrollan en un rango de pH que varía entre 6 y 8, con un óptimo para los productores de metano entre 6.5 y 7.2. A un pH de 6.2 en el medio las condiciones ácidas presentan una aguda toxicidad para las arqueobacterias metanógenas. Necesitan ciertos oligoelementos para su crecimiento como son el hierro, cobalto, selenio y níquel, constituyentes de coenzimas y de proteínas implicadas en su metabolismo (Soube, 1994). El magnesio es esencial ya que participa en la reacción final de síntesis de metano, así como el sodio que interviene en el proceso quimiosmótico de la síntesis del ATP. La presión parcial de hidrógeno debe permanecer inferior a 10^{-4} bar para no inhibir la metanogénesis. La acumulación de hidrógeno en el medio es

característica de un desacople de fases o malfuncionamiento de la digestión, frecuentemente, tras una sobrecarga de materia orgánica. Ésta provocará una acumulación de ácidos grasos volátiles (AGV), concretamente de acetato, propiónico y butírico, de los cuales el propiónico es el más difícil de degradar y se considera un fuerte inhibidor (Ahring *et al.*, 1995; Andrews y Graef, 1971; Mösche y Jördening, 1999).

I-2. PROCESOS ANAEROBIOS CONTINUOS

I-2.1. Introducción

Desde los años 70, el estudio de la metanización y la puesta en marcha de procesos a escala industrial han permitido adquirir numerosos conocimientos y desarrollar nuevos sistemas, cada vez más sofisticados. Durante los años 70-80, la digestión anaerobia se consideraba económicamente interesante debido a la producción de metano, sin embargo, hoy en día se utiliza preferentemente como medio de eliminación de contaminación. De esta forma, diferentes configuraciones de procesos anaerobios han sido desarrollados y adaptados para el tratamiento de aguas residuales.

El éxito de un proceso de digestión anaerobia se caracteriza generalmente por mantener una alta concentración de biomasa metanogénica activa y un contacto óptimo entre los microorganismos y el residuo. Para conseguir esto, **la biomasa puede ser inmovilizada** poniendo a disposición superficies fijas o materiales de soporte que faciliten la formación de biopelículas, y/o faciliten el desarrollo de gránulos o flóculos con alta velocidad de sedimentación. Pero además, **la biomasa puede ser concentrada** en el reactor creando condiciones de quiescencia entre la zona de entrada y la sección superior del reactor para maximizar el desarrollo de agregados de biomasa de alta densidad o mediante un

diseño apropiado del mismo (*e.g.*: mediante una buena separación líquido-gas para minimizar el lavado de la biomasa).

Los reactores anaerobios pueden ser, por tanto, clasificados en dos tipos: **sistemas de crecimiento fijo y de crecimiento suspendido.**

I-2.2. Reactores con cultivos bacterianos libres

Cuando estos reactores están agitados se habla de reactores perfectamente mezclados o de mezcla homogénea, si poseen decantación externa se trata de reactores de contacto y si poseen recirculación interna se trata de lagunas. En el caso en el que la biomasa forma gránulos por aglomeración de los lodos biológicos, puede tratarse de UASB, EGSB o de reactores de circulación interna.

I-2.2.1. Lagunas anaerobias

Un sistemas de lagunage se trata de un proceso simple y poco costoso y consiste en balsas o lagunas construidas sobre el terreno, debidamente impermeabilizado por compactación con arcillas, recubrimientos con tejidos impermeables geotextiles o simplemente balsas de hormigón. Las aguas residuales son enviadas a una balsa, de 2 a 6 metros de profundidad. donde los microorganismos consumen la materia orgánica presente. La agitación se realiza por el flujo de la alimentación y la salida se produce por rebose. Son sistemas adecuados para pequeñas poblaciones o pequeñas explotaciones industriales (ganaderas, mataderos, destilerías).

En las lagunas anaerobias se produce la reducción del contenido en sólidos y materia orgánica del efluente. Los TRH para estas lagunas se sitúan entre 10 y 60 días y las cargas orgánicas asimilables expresadas como DQO entre 0.1 y 1 kg.m⁻³.d⁻¹ (Moletta y Torrijos, 1999).

I-2.2.2. Reactor continuo de mezcla completa

Son el sistemas anaerobio más antiguo que existe, cuyo principio es el de un tanque agitado continuamente con o sin recirculación (Figura I-3). También llamados CSTR del inglés *Continuously Stirred Tank Reactor*. En estos reactores, el tiempo de retención celular (TRC) es igual o mayor que el tiempo de retención hidráulico (TRH), para que la reacción pueda llevarse acabo. La agitación del reactor se suele llevar a cabo mediante una agitación mecánica (con palas), hidráulica (bombas) o neumática (recirculación con difusores de gas) (Aznar y Jimenez, 1993a).

Son digestores de bajo rendimiento, dado que hay una descarga de biomasa conjuntamente con la del efluente. Además, son susceptibles de malfuncionamiento provocado por una sobrecarga o como consecuencia de una entrada de compuestos tóxicos en el sistema (Rintala *et al.*, 1999). Su principal aplicación es el tratamiento de lodos procedentes de otros procesos. Los TRC están comprendidos entre 12 y 20 d y las cargas orgánicas aplicadas (COA) son del orden de 1 a 5 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$.

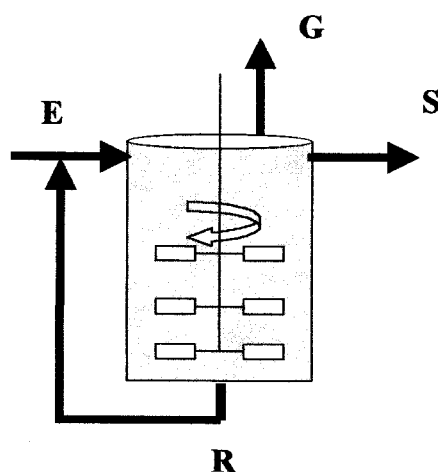


Figura I-3. Reactor de mezcla completa anaerobio. E (entrada), S (salida), R (recirculación) y G (salida del biogas)

I-2.2.3. Reactor de contacto anaerobio

Estos sistemas, también denominados Procesos de Reciclado de Flóculos, son la versión anaerobia del proceso de fangos activados aerobio y consiste en un reactor de mezcla homogénea con una unidad de separación de gas y una unidad de postclarificación con reciclado de biomasa (figura I-4). Su característica principal esta basada en la capacidad de los fangos de formar agregados o flóculos entre ellos y partículas finas presentes en el medio. La eficacia del tratamiento en los procesos de contacto suele ser mucho más alta que en los reactores completamente mezclados aunque son procesos que se caracterizan por una baja velocidad de carga orgánica dentro de un rango de $0.5-5 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ con TRHs de 0.5 a 5 d (Noyola, 1992; Rintala *et al.*, 1999).

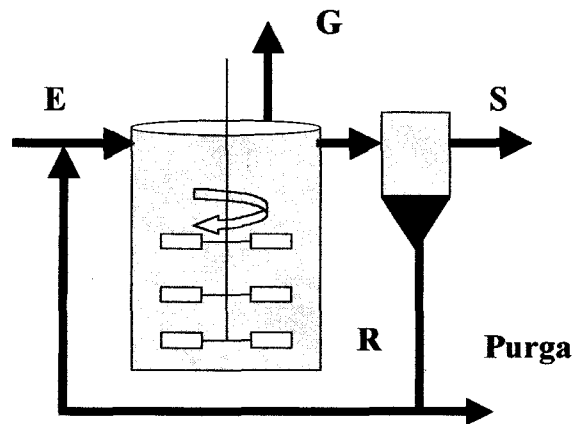


Figura I-4. Reactor anaerobio de contacto. E (entrada), G (salida de gas), S (salida de líquido), R (recirculación)

Este proceso puede ser aplicado para aguas residuales con sólidos en suspensión (estabiliza la fracción degradable, Noyola (1992)). Sin embargo, pueden presentarse problemas en la postclarificación (lavado de la biomasa), causados por la mala sedimentación, debido a: una insuficiente floculación de los

microorganismo, al gas atrapado en los flocúlos o a cambios en las condiciones de operación del reactor. Comparado con otros procesos anaerobios, estos sistemas tienen, por lo general, una baja concentración de biomasa, por lo que requieren tiempos de contacto más largos y un mayor volumen de reactor.

La mejora de este tipo de sistemas a sido posible gracias a la evolución de las técnicas de separación. La integración de membranas, en la salida del líquido del reactor, ha permitido obtener una retención total de los sólidos en suspensión, dando lugar a los denominados **bioreactores de membranas (BRM)**, figura I-5). Cadi en 1994, obtuvo COAs del orden de $24 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, con una actividad específica de $0.6 \text{ gDQO} \cdot \text{gSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, en un BRM anaerobio.

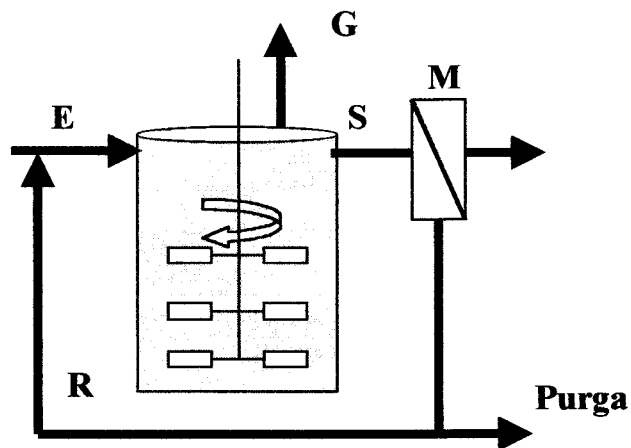


Figura I-5. Bioreactor de membrana (BRM). E (entrada), S (salida líquido), G (salida gas), M (sistema de membranas), R (recirculación).

I-2.2.4. Reactor de lecho suspendido (UASB, EGSB, CI)

El UASB es un reactor típicamente de crecimiento suspendido donde los microorganismos anaerobios desarrollan gránulos con buena capacidad de decantación, desarrollado por Lettinga en los años 70 (Lettinga *et al.*, 1980). El tamaño de estos agregados, o gránulos, puede de ir de 2 a 5 mm (Guyot, 1992). El flujo ascendente del agua residual y el biogas generado, producen la elevación (hasta aproximadamente la mitad del reactor) y la mezcla de los microorganismos del lecho, mejorando el contacto entre los mismos. En la parte de arriba del reactor existe una estructura para la separación gas/líquido/sólido.

La buena decantación de los gránulos junto con la buena separación sólido-líquido a la salida del reactor ayuda a mantener una alta concentración de biomasa, mejorando así la capacidad del reactor (Rintala *et al.*, 1999). De este forma, la etapa de arranque es fundamental para obtener una formación adecuada de los gránulos (Aznar y Jimenez, 1993a). la cual puede verse afectada por el tipo de sustrato, llegando incluso a no producirse granulación (Lettinga, 1990) y al comportamiento hidrodinámico del lecho, difícil de controlar, pudiendo existir zonas muertas o caminos preferenciales (Bolle *et al.*, 1986).

En un digestor a escala industrial pueden distinguirse (figura I-6):

- Zona inferior: Existen auténticos gránulos y la concentración de sólidos totales puede llegar a 40 g.L^{-1} , con un alto contenido en materias volátiles (80 %).
- Zona superior: la granulación es menos importante, así como la concentración de sólidos totales (Arnaz y Jimenez, 1993a).

La velocidad de carga orgánica de este tipo de sistemas varía entre 5 y $30 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ con TRHs de 0.2-2 d. Son capaces de tolerar aguas residuales con

altas concentraciones de sólidos en suspensión, sin embargo, esto puede conllevar serios problemas, como son: la disminución de la actividad específica, la formación de espumas o una disminución del crecimiento del gránulo. Estos problemas puede llegar a ser irreversibles, sobre todo cuando la acumulación de sólidos se hace durante un periodo prolongado de tiempo, pudiendo producir un lavado completo del lecho (Lettinga, 1990).

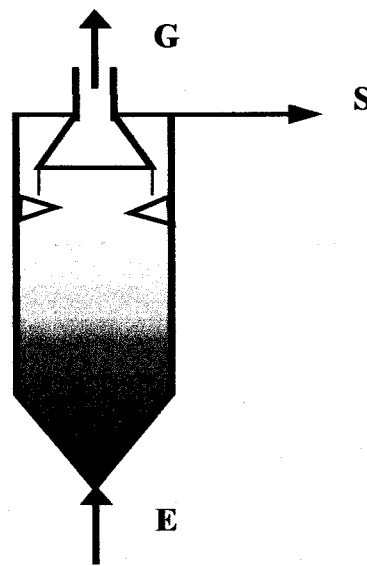


Figura I-6. Reactor de lecho suspendido UASB. E (entrada), G (salida de gas), S (salida del líquido)

El lecho granular expandido, EGSB, es una modificación del reactor UASB, donde el lecho granular se encuentra expandido por aplicación de altas velocidades del flujo hidráulico (velocidades de recirculación del efluente a tratar más altas) y altas cargas orgánicas. Como resultado de la mejora del contacto entre el agua residual y los gránulos, la actividad de la biomasa aumenta. Además, el aumento de la recirculación da como resultado una dilución directa y un acondicionamiento del influente (Rintala *et al.*, 1999). El inconveniente principal

de este tipo de sistemas es aumento de los costes por bombeo. Las cargas orgánicas aplicadas se elevan dentro de un rango entre 20-40 kg.m⁻³.d⁻¹.

El reactor de Circulación Interna (CI) es también una modificación del UASB (Pereboom, 1994). Básicamente consiste en dos compartimentos UASB una encima del otro, una con alta carga y el otro con baja carga (Figura I-7). El agua residual es bombeada hacia el interior del reactor, por la parte inferior del mismo y por medio de una sistema de distribución, mezclándose con el lodo granular. En el compartimento inferior la mayoría de la materia orgánica es convertida en metano y dióxido de carbono. Este biogas es recogido en la parte inferior del primer separador forzando el líquido a dirigirse hacia la parte superior del reactor o tanque de degasificación. El biogas es evacuado del sistema, mientras que el líquido es recirculado a la parte baja del sistema. En el segundo compartimento el efluente se clarifica y el biogas formado es recogido en la zona superior del separador, mientras que se produce la salida del efluente tratado.

La regulación intrínseca de la recirculación interna ofrece ventajas considerables para la operación del sistema, permitiendo reducir los costes de operación, aumentando la productividad y la fiabilidad. Las COAs podrían aumentarse de 3 a 6 veces con respecto a un UASB convencional (Pereboom y Vereijken, 1994).

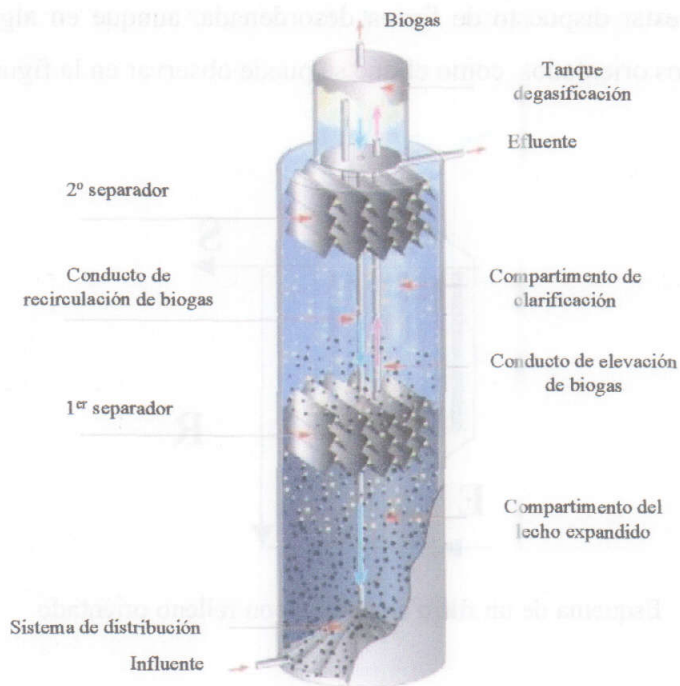


Figura I-7. Reactor anaerobio de circulación interna

I-2.3. Reactores con cultivos bacterianos inmovilizados

La utilización de células retenidas en un reactor por inmovilización en un soporte inerte permite aumentar considerablemente la concentración de microorganismos, disminuir el riesgo de lavado y reducir el TRH (Henze y Harremoës, 1983). La naturaleza del soporte puede ser variada (rocas, plásticos, cristales) así como su forma (esferas, cubos, rejillas, lamelas). Estos reactores pueden funcionar con flujo ascendente o descendente.

I-2.3.1. Reactor de lecho fijo (Filtro anaerobio)

En este proceso, la retención de la biomasa se logra utilizando un material de relleno inerte inmóvil, sobre el cual se adhieren los microorganismos, a través del cual se hace pasar una corriente de líquido ascendente o descendente. El

relleno suele estar dispuesto de forma desordenada, aunque en algunos casos si utilizan rellenos orientados, como el que se puede observar en la figura I-8.

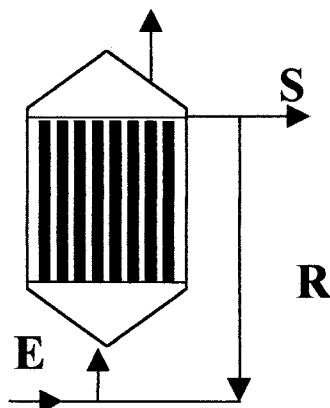


Figura I-8. Esquema de un filtro anaerobio con relleno orientado

En los filtros anaerobios puede encontrarse una gran cantidad de biomasa que no se encuentra fijada al soporte. Esta biomasa permanece en los espacios entre el soporte y constituye una de las causas principales de malfuncionamiento del reactor: la colmatación. Para resolver este problema, se desarrolló el proceso de flujo ascendente (van der Berg, 1986). El filtro de tipo descendente se comporta como un verdadero reactor de crecimiento en biopelícula, ya que los sólidos no adheridos al soporte son eliminados con el efluente. Además, los flujos de líquido y biogás se producen en contracorriente, facilitándose la transferencia de materia. No obstante, la presencia de sólidos en suspensión difícilmente degradables y que sedimentan fácilmente, pueden acumularse en los espacios intersticiales y puede producirse la colmatación del filtro.

Son sistemas que se caracterizan por una elevada estabilidad: resistencia a compuestos inhibidores y/o tóxicos, a sobrecargas y la posibilidad de ser operados a bajas temperaturas. Ésto es debido a las elevadas relaciones TRC/TRH que se consiguen. Las cargas orgánicas aplicadas varían entre 10 y 20 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$

(Rintala *et al.*, 1999), aunque las COAs de diseño en reactores a escala real no exceden los $12 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ (Noyola, 1992).

I-2.3.2. Reactor de lecho móvil (Fluidizado)

En este tipo de sistemas los microorganismos son inmovilizados sobre un soporte granular suspendido por un corriente de líquido (recirculación del agua residual), ascendente o descendente, dependiendo de la densidad del mismo (figura I-9).

Las ventajas de los lechos fluidizados son: una eficiente transferencia de masas, un riesgo de colmatación y malfuncionamiento mínimos. Por el contrario, hay que remarcar que son procesos en los cuales tanto la fluidización del material de soporte como la recirculación del efluente son operaciones que consumen energía, aumento los costes de funcionamiento.

Los caudales de recirculación utilizados suelen ser bastante elevados para mantener el lecho expandido. Éstos van a determinar el coeficiente de expansión, que oscila entre 10-20 %, dando lugar a un lecho expandido y un 30 %, lecho fluidizado.

Por lo general, el diámetro de las partículas de soporte utilizadas se encuentra entre 0.25 y 1 mm, lo que ofrece una superficie específica importante para la colonización de $1 \text{ a } 2.5 \text{ m}^2\cdot\text{L}^{-1}$ de reactor (Henze y Harremoës, 1983). Así, las concentraciones de biomasa en el reactor se sitúan normalmente entre 15 y $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Cheng *et al.*, 1988) pueden alcanzar valores de hasta $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (van Loosdrecht y Heijnen, 1996).

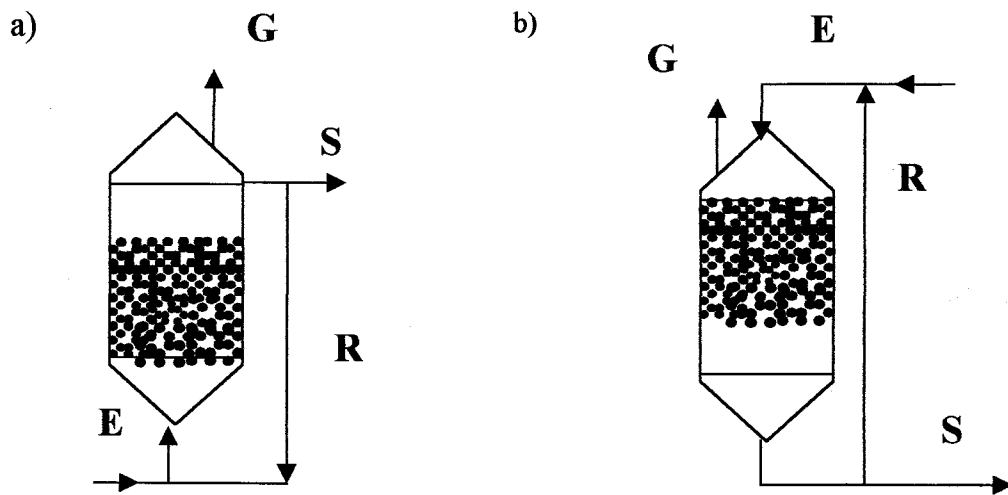


Figura I-9. Reactor de lecho fluidizado: a) flujo ascendente, b) flujo descendente

Las COAs para este tipo de sistemas se encuentran entre $20\text{-}50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, aunque la literatura muestra que reactores piloto han sido operados con éxito con COAs del orden de $100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ (Buffière, 1996). Los TRHs se reducen a solo unas pocas horas (2 a 24 horas). No obstante, hay que remarcar que, en el caso de un tratamiento tan intensivo, pueden aparecer problemas hidrodinámicos. En particular, la producción de biogas se hace bastante importante y puede perturbar la fluidización. Por otro lado, la velocidad a la cual se lleva a cabo la reacción biológica interfiere con los fenómenos de transferencia de materia, sobre todo la difusión a nivel de la biopelícula.

I-2.4. Reactores anaerobios híbridos

Los sistemas denominados híbridos, está constituidos por diferentes configuraciones de procesos anaerobios. De estos sistemas, el UASB y filtro anaerobio es, posiblemente, el más empleado y consiste básicamente en un UASB modificado. La modificación es una sustitución del separador gas/líquido/sólido del UASB por un filtro ascendente anaerobio. La ventaja de este diseño es una

mejora de la retención de biomasa (Rintala *et al.*, 1999) y son utilizados para el tratamiento de efluentes tan diferentes como los provenientes de la producción de café, la industria de tratamiento de madera, aguas de matadero (Borja *et al.*, 1995), etc. El material de soporte, no obstante, no debe ser muy compacto ni estar localizado en la zona de producción de espumas, evitando así problemas de colmatación. Otros sistemas híbridos están siendo aplicados a nivel industrial, como el Upflow Anaerobic Contact (UAC) y Upflow Anaerobic Contact Filter (UACF), básicamente reactores de contacto que utilizan la recirculación del efluente como sistema de agitación, favoreciendo, como en el UASB, la granulación de la biomasa (Defour *et al.*, 1994).

De forma más general, diferentes configuraciones de procesos son propuestos en la literatura para separar el procesos de la digestión anaerobia en dos etapas: la hidrólisis-acidificación y la metanogénesis. Cada una se lleva a cabo en un reactor independiente (de configuración diferente o no), minimizando la inhibición por ácidos grasos volátiles y/o por H₂S.

I-2.5. Aplicaciones industriales de los procesos de DA

En los años 80, hubo un gran desarrollo de los procesos de contacto, el reactor UASB, el filtro anaerobio y el lecho fluidizado. Todos ellos fueron, y siguen siendo activamente utilizados, hoy en día. En los 90, otras configuraciones de procesos fueron diseñadas, de los cuales cabe, principalmente, destacar el reactor UASB-híbrido, el EGSB y el reactor de Circulación Interna (CI). Éstos están siendo construidos actualmente por compañías con gran experiencia en la tecnología anaerobia (Tabla I-1.). El proceso SBR anaerobio es una de las últimas tecnologías que ha entrado en el mercado (Rintala *et al.*, 1999; Totzke, 2000), construida por *Lemma*, en USA, se encuentra todavía en vías de desarrollo.

Empresa	Naturaleza del proceso	Número instalaciones
ADI Systems	Reactor híbrida baja carga, filtro ascendente	90
AgipGiza	Filtro ascendente	3
Agri-Waste	Laguna	10
Biothane Corporation	UASB, Lecho expandido, contacto	272
Biotim	UASB, contacto, filtro ascendente, reactor híbrido	78
BPI (Bacardi)	Filtro descendente	11
BVT-GmbH	Contacto, filtro ascendente	3
Custom Design	Laguna, contacto, filtre ascendente, reactor híbrido	≈ 500
Enadimsa	Contacto	5
Enso-Fenox	Lecho fluidizado	3
ENTEC	Contacto, UASB, filtro ascendente, reactor híbrido	78
Enviroasia	UASB, filtro ascendente, reactor híbrido	91
Environmental	Reactor híbrido baja carga	3
ESI	Contacto	4
Fuji Kusai	UASB, filtro ascendente	29
Grontmij	UASB, filtro ascendente	57
ICM	Filtro ascendente	4
Infilco Degremont (IDI)	Contacto, filtro ascendente, UASB, lecho expandido	91
Krüger	Contacto, filtro ascendente	21
Kurita	UASB	42
L' Air Liquide	Filtros descendentes y ascendentes	6
Lemma	SBR baja carga	3
Living Technologies	Reactor híbrido ascendente	3
Lotepro/Linde	Contacto, reactor 2 etapas, reactor termófilo	14
MRV Technologies	Reactor híbrido, contacto	3
NewBio	Reactor híbrido	2
Paques B.V.	UASB, lecho expandido	339
PURAC A.B.	Contacto	65
Raytheon	Filtro ascendente	23
Seghers Engineering	UASB	6
SGN/Proserpol	Filtro descendente, contacto, reactor híbrido	44
Shinko Pantec	UASB, filtro ascendente	29
Tampella (Taman)	Reactor híbrido, filtro ascendente	2
TBW GmbH	Contacto	27
Tri-Bio	Filtro ascendente	12
US Filter	Reactor híbrido, filtro descendente, filtro ascendente, lecho fluidizado	32
VA Tech Wabag	Reactor híbrido, UASB	51

Tabla I-1. Diferentes configuraciones de los procesos de digestión anaerobia aplicados en la industria (Totzke, 2000).

I-3. PROCESOS ANAEROBIOS DISCONTINUOS

I-3.1. Introducción

Los sistemas de tratamiento biológico usando tecnologías de tipo "batch", sistemas discontinuos, empezaron a ser empleados a principios del siglo XX, cuando el proceso de fangos activados fue descubierto e implantado por primera vez. Desde un principio, fueron consideradas interesantes pero sin aplicación, esencialmente debido a los problemas que ocasionaba la operación intermitente (Nolasco y Mano, 1999). Sin embargo, los avances logrados en los sistemas de automatización impulsaron el resurgimiento de estos sistemas. Debido a su funcionamiento intermitente, reciben el nombre de sistemas periódicos, sistemas de volumen variable, reactores biológicos secuenciados, pero la nomenclatura más conocida es la de SBR del inglés *Sequencing Batch Reactor* (Irvine y Ketchum, 1989).

Los SBRs fueron de nuevo aplicados en Estados Unidos a principios de los ochenta, orientados a la depuración de aguas municipales, aunque en los años setenta la tecnología fue introducida esporádicamente en Canadá, USA, Australia y algunos países europeos. A mediados de los ochenta, eran considerados como una alternativa viable al tratamiento aerobio de aguas residuales biodegradables (Arora *et al.*, 1985; Irvine y Busch, 1979) pero no había información de la aplicación de la tecnología SBR para el tratamiento anaerobio.

Fue Ketchum en 1985 (Ketchum, 1985), quien utilizó por primera vez el concepto SBR anaerobio para el tratamiento de aguas residuales de la industria de transformación del carbón. A partir de entonces y hasta principios de los noventa, se encuentran sólo algunos trabajos (Dague y Pidaparti, 1991; Kennedy *et al.*, 1991; Ng, 1989; Suthaker *et al.*, 1991), que se servían de la flexibilidad inherente

del sistema y de las ventajas que el uso de esta tecnología anaerobia aportaba frente a los sistemas en continuo.

En 1992 Dague y colaboradores, Universidad del estado de Iowa (Ames, USA) obtuvieron la patente del sistema ASBR (U.S. Patent No. 5,185,079), reactor de mezcla completa secuencial (CSTR secuencial) y del TPASBR (*Temperature-Phased ASBR*, U.S. Patent No. 5525,288), sistema formado por dos reactores anaerobios en serie a distinta temperatura, una primera fase termófila (55°C) y una segunda mesófila (35°C).

Desde entonces, esta estrategia de funcionamiento secuencial en digestión ha sido el centro de estudio de numerosos investigadores, con el fin de determinar, entre otros, sus características básicas de operación, su capacidad de tratar residuos solubles y/o con alto contenido de sólidos y las estrategias de control a seguir para un buen desarrollo del proceso.

I-3.2. Descripción física del SBR anaerobio

El SBR es un proceso biológico para el tratamiento de aguas residuales que trabaja por ciclos. Proceso de llenado-vaciado, de crecimiento fijo o suspendido, que no se encuentra en equilibrio (*non-steady state*), en el cual uno o varios reactores son alimentados con el agua residual durante un periodo discreto de tiempo, y operados en modo "batch" (Joshi, 2001). En un mismo reactor se lleva a cabo el mezclado, el tratamiento y la clarificación del residuo siguiendo una secuencia temporizada, mientras que en los procesos de flujo continuo convencionales se requieren varias estructuras, sistemas de bombeo, etc... (Wilderer *et al.*, 2001).

En un ASBR, la concentración de substrato es muy alta justo después de realizar la alimentación (alta S/X) y va disminuyendo hasta que el reactor es alimentado de nuevo, como se muestra en la figura I-10. Esta alta concentración

permite optimizar la actividad metabólica de los microorganismos y trabajar a velocidades máximas de eliminación del sustrato, de acuerdo con la cinética de Monod. Las bajas concentraciones de sustrato al final de la fase de reacción (baja S/X), dan lugar a una baja producción de gas, condición ideal para la floculación y separación de la biomasa (Dague *et al.*, 1992; Sung y Dague, 1992, 1995). El fenómeno de floculación nos permitirá alcanzar una alta concentración de biomasa en el reactor, minimizando la pérdida de lodos en el efluente, y en consecuencia, se consigue separar el TRS (Tiempo de retención de sólidos) y el TRH (Tiempo de retención hidráulico). Se podrán procesar grandes volúmenes de agua residual con cortos TRH mientras que se mantienen largos TRS (Zhang *et al.*, 1997).

La alternancia entre una alta y una baja concentración de sustrato a lo largo del ciclo ha sido considerada, desde un punto de vista microbiológico, como la característica clave de la tecnología SBR (Irvine *et al.*, 1997).

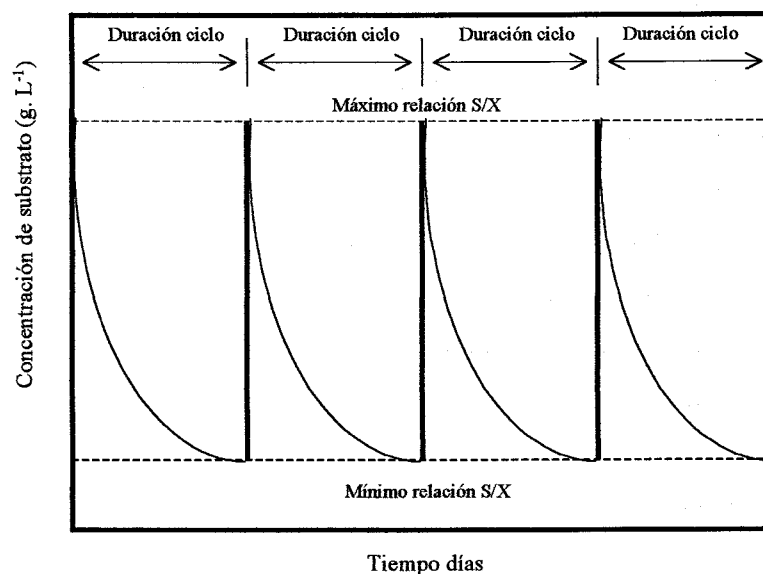


Figura I-10. Ilustración del efecto de la alimentación en batch sobre la concentración de sustrato en un ASBR.

La aplicación de la tecnología SBR en el tratamiento anaerobio es interesante por su inherente flexibilidad de operación. Las ventajas potenciales de un SBR frente a los sistemas continuos son las siguientes (Harty *et al.*, 1993; Kennedy y Lentz, 2000; Kennedy *et al.*, 1991):

- Alto grado de flexibilidad en términos de duración de ciclo y de cada una de las fases, tiempo de retención hidráulico, relación S/X...
- Capacidad de funcionar con flujos de producción periódicos, durante cortos periodos de tiempo o según las variaciones estacionales.
- Ofrece la posibilidad de cambiar periódicamente las condiciones ambientales del reactor de forma controlada.
- Condiciones ideales para la decantación. Gran capacidad de retención de la biomasa cuando se lleva a cabo el vaciado o salida del efluente tratado (sobrenadante).
- No se necesita clarificador o decantador externo ni bombas para la recirculación de lodos.

La operación periódica del reactor biológico puede ser, además, un instrumento versátil para la selección de poblaciones bacterianas concretas y la inducción de vías metabólicas específicas (Hirl y Irvine, 1996).

Un ciclo de tratamiento está formado por 4 fases: llenado, reacción o agitación, decantación, vaciado. El ASBR puede ser secuenciado tanto como sea posible siempre que haya tiempo suficiente para la realización de todas las fases (Dague *et al.*, 1992). Si se realiza purga de lodos, ésta tiene lugar normalmente después de la decantación, pero también puede llevarse a cabo al final de la fase de reacción o durante la decantación (Wilderer *et al.*, 2001). No obstante, esta fase no suele realizarse en los ASBR ya que la producción de lodos en los procesos anaerobios, a diferencia de los procesos de lodos activados aerobios, no es

elevada. Un esquema detallado de las distintas fases de un ciclo se ilustra en la figura I-11.

Al principio del ciclo, en la *fase de llenado*; el substrato se introduce en el reactor. El grado de interacción entre los constituyentes del agua residual y la biomasa que está en el reactor, depende de la agitación que se lleve a cabo. La alimentación puede realizarse de forma dinámica, el reactor puede estar agitado durante la entrada de la misma, o bien, puede realizarse de forma estática, dando lugar a la acumulación de la materia orgánica sin que tenga lugar mucha degradación. Con una agitación continua durante la alimentación, el substrato empieza a ser degradado rápidamente y la actividad metabólica aumenta hasta sus valores más altos (Sung y Dague, 1995). El volumen de alimentación está determinado por varios factores incluyendo el tiempo de retención hidráulico deseado (TRH), la concentración de substrato al principio del ciclo, la carga orgánica y las características de decantación de la biomasa.

La *fase de reacción* es el paso más importante, en el cual se lleva a cabo la degradación de la materia orgánica a biogas. La agitación en esta etapa del ciclo puede ser continua o intermitente (Ndon y Dague, 1997a). La duración de la fase depende de la cinética intrínseca de consumo de substrato y las velocidades de transferencia de masa que se alcanzan por medio de la agitación (Ratusznei *et al.*, 2000). Estas dependen al mismo tiempo, de varios parámetros como son las características y concentración en DQO del substrato, requerimientos de la calidad del efluente a la salida del reactor, concentración de la biomasa y la temperatura, tanto de proceso como del residuo a la entrada del reactor.

En la *fase de decantación* se detiene la agitación y tiene lugar la separación sólido-líquido. El reactor actúa de forma similar a un reactor de contacto, permitiendo la separación de la biomasa y el efluente, sobrenadante, sin necesidad de decantador exterior (Sung y Dague, 1995; Zhang *et al.*, 1997). El

tiempo requerido para una perfecta separación de los sólidos depende de la características de decantación de la biomasa, variando en un rango de unos minutos a varias horas. La concentración de los sólidos en suspensión del licor mezcla (SSLM) es una variable importante que afecta a la velocidad de sedimentación de la biomasa y también a la capacidad de obtener un efluente clarificado. Por ello, uno de los parámetros más importante a tener en cuenta es la carga orgánica específica o carga másica aplicada (Kennedy *et al.*, 1991; Sung y Dague, 1995).

Por último, la *fase de vaciado*, en la que tiene lugar la salida del efluente clarificado y tratado. El mecanismo de vaciado puede ser un puerto fijo a un nivel o volumen determinado, regulado por una válvula o una bomba, o bien, puede estar ajustado mediante sondas de nivel (Sung y Dague, 1992).

El tiempo requerido para la realización de esta fase depende del volumen que debe ser evacuado, siendo normalmente igual al volumen de alimentación. Se realiza lo más rápido posible, evitando la entrada de oxígeno y al mismo tiempo evitando que no disminuya demasiado la presión dentro del reactor. Con el fin de igualar la presión durante esta fase, se puede utilizar un "balón de gas" (Dague *et al.*, 1992), colocado entre el reactor y el sistema para la gestión del biogas generado. Durante el vaciado, el balón disminuirá de volumen para rellenarse de nuevo durante la alimentación. Una vez finalizado el vaciado, el reactor está preparado para llevar a cabo un nuevo ciclo de tratamiento.

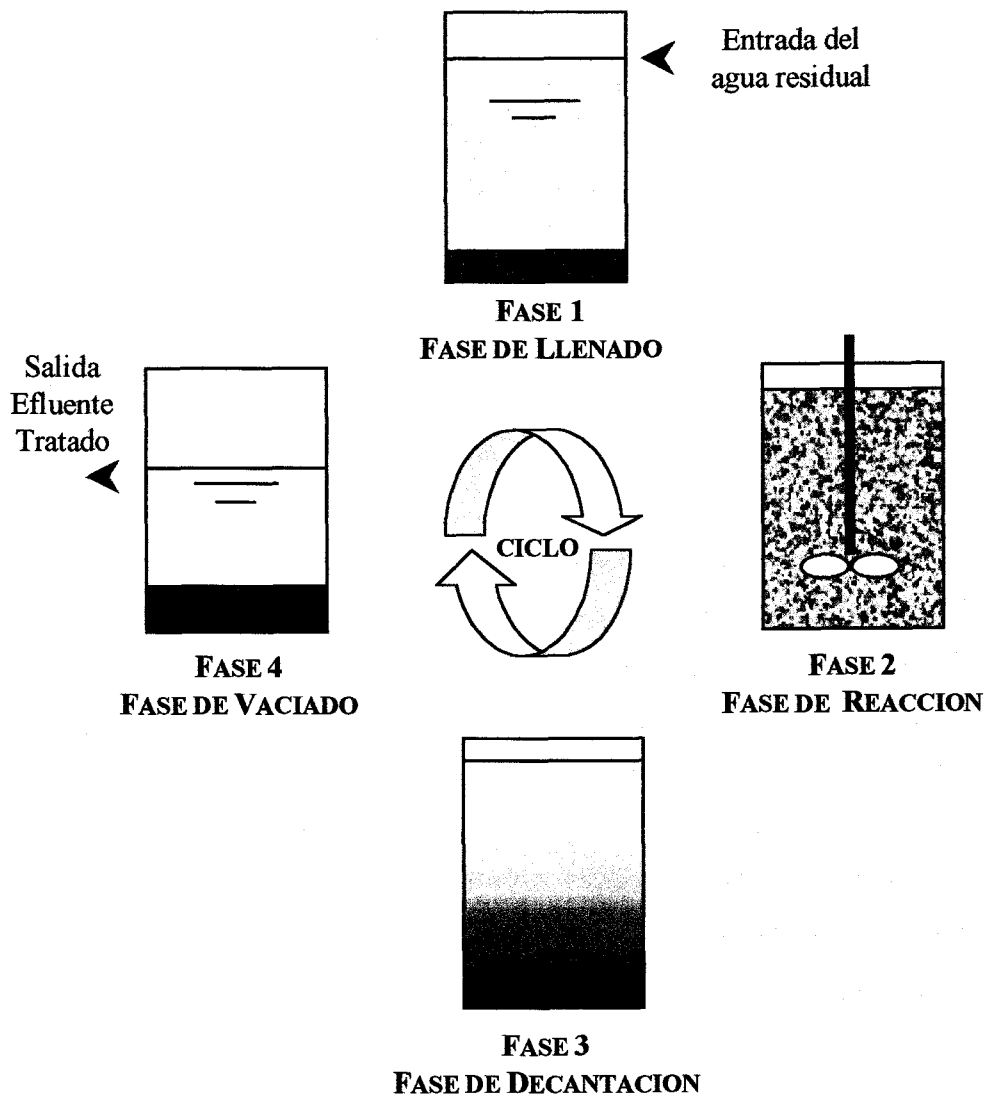


Figura I-11. Fases de operación a lo largo de un ciclo del proceso ASBR.

I-3.3. Desarrollo del proceso SBR anaerobio

I-3.3.1. Efluentes tratados

Las aguas residuales estudiadas han sido de muy distinta naturaleza y concentración, sintéticas y reales, altamente cargadas, de baja carga orgánica, con alto contenido de sólidos, etc..., dependiendo del estudio que se realizaba. Se puede observar una clasificación de las mismas en la tabla I-2.

I-3.3.2. Configuración de los reactores

La estrategia de funcionamiento en SBR para el tratamiento anaerobio ofrece la posibilidad de utilizar diferentes configuraciones y tipos de sistemas, en cultivo suspendido o con biomasa fijada a un soporte inerte. En la literatura se pueden encontrar sistemas de mezcla homogénea (mayoría de los sistemas estudiados), reactores no agitados, UASB (*up-flow anaerobic sludge blanket*), de mezcla homogénea con biomasa fijada a un soporte inerte y filtro anaerobio de flujo ascendente. También han sido estudiados los sistemas TPAP (*Temperature-Phased Anaerobic Process*) en SBR (TPASBR).

Los datos experimentales obtenidos de las operaciones en SBR anaerobio, en su mayor parte a escala de laboratorio, se muestran en la tabla I-3.

Agua Residual	Concentración DQO	Contenido en sólidos	Referencia
Agua de transformación del carbón	-	-	Ketchum, 1985
Purines de cerdo	5900-13900 ^b	2700-5300 ⁺	Ng, 1989
	-	-	Dague <i>et al.</i> , 1992
	65000-108000 ^b	7.7-11.2 ⁺⁺	Schmit y Dague, 1993
	57000 ^b	4100 ⁺	Massé <i>et al.</i> , 1996
	30000-110000	6-17 ^c	Zhang <i>et al.</i> , 1997
	84000 ^b	4.8 ⁺⁺	Massé <i>et al.</i> , 1997
	39000 ^a	4.8 ⁺⁺	Massé y Droste, 1997
	-	-	Massé <i>et al.</i> , 2000
	39000 ^a	4.8 ⁺⁺	Massé y Droste, 2000
Sintética (sacarosa y acético)	7000	-	Kennedy <i>et al.</i> , 1991
Sintética (sacarosa)	1000 ^a	-	Wirtz y Dague, 1996
	-	-	Wirtz y Dague, 1997
	-	-	Fernandes <i>et al.</i> , 1993
	300 ^a	-	Ratusznei <i>et al.</i> , 2000
Sintética (glucosa +ác. grasos)	-	-	Brito <i>et al.</i> , 1997
Sintética (glucosa)	35000 ^a	-	Suthaker <i>et al.</i> , 1991
	2000 y 4000 ^a	-	Bagley y Brodkorb, 1999
Sintética (percloroetileno + ac. acético)	3164-5582 ^d	-	Hirl y Irvine, 1996
Reconstituída (LDD)	- ^c	-	Dague <i>et al.</i> , 1992
	187-1674	-	Sung y Dague, 1992
	1000	-	Herum y Dague, 1993
	187-1674	-	Sung y Dague, 1995
	1000-600 ^c	-	Banik <i>et al.</i> , 1997
	- ^c	-	Welper <i>et al.</i> , 1997
	1000-400	-	Ndon y Dague, 1997a
	- ^c	-	Reyes III y Dague, 1995
	600	-	Dague <i>et al.</i> , 1998
Lodos de depuradora	11100-21600	11900-	Chang <i>et al.</i> , 1994
Lodos primarios	50000-65000	4.5-5.0 ⁺⁺	Han y Dague, 1997
	10500-32800	6300-18700 ⁺	Hur <i>et al.</i> , 1999
Purines de vaca	-	-	Dugha <i>et al.</i> , 1997
	-	-	Dugha y Zhang, 1999
	-	-	Dugha <i>et al.</i> , 1999
Lixiviados	14900-19980	-	Timur y Öztur, 1997
	3800-15940	-	Timur y Öztur, 1999
	3210-9190	-	Kennedy y Lentz, 2000
Agua de matadero	-	-	Morris <i>et al.</i> , 1997
	6908-11500	50	Massé y Masse, 2000
	7500 ^b	1700	Massé y Masse, 2001
	7500 ^b	1700	Massé <i>et al.</i> , 2001

LDD: Leche deshidratada desnatada; ^aDQO soluble en mg. L⁻¹; ^bDQO total en mg. L⁻¹; ^cConcentración de materia orgánica, en gDQO. gLDD, no especificada; ^dValor medio de la suma de PCE y acetato añadidos
Concentración de sólidos en g. L⁻¹; ⁺⁺Concentración sólidos en %.

Tabla I-2. Efluentes estudiados en ASBR

Tipo de sistema ASBR	Volumen reactor (L)	Referencia
Sistemas mezclados	16	Ng, 1989
	8	Suthaker <i>et al.</i> , 1991
	13	Dague <i>et al.</i> , 1992
	12	Dague <i>et al.</i> , 1992
	11.5	Herum y Dague, 1993
	4	Chang <i>et al.</i> , 1994
	10	Reyes III y Dague, 1995
	12	Sung y Dague, 1995
	14	Wirtz y Dague, 1996
	6	Banik <i>et al.</i> , 1997
	11.5	Morris <i>et al.</i> , 1997
	1.2	Brito <i>et al.</i> , 1997
	12	Zhang <i>et al.</i> , 1997
	2	Timur y Öztur, 1997
	6	Ndon y Dague, 1997a
	12	Wirtz y Dague, 1997
	6	Dague <i>et al.</i> , 1998
	12	Bagley y Brodkorb, 1999
	2.8	Timur y Öztur, 1999
	4	Hur <i>et al.</i> , 1999
15	Dugha y Zhang, 1999	
40	Massé <i>et al.</i> , 2000	
42	Massé y Masse, 2000	
42	Massé y Masse, 2001	
42	Massé <i>et al.</i> , 2001	
Sistemas no mezclados	42	Massé <i>et al.</i> , 1996
	42	Massé <i>et al.</i> , 1997
Sistemas de fases de temperatura	15	Dugha <i>et al.</i> , 1997
	15	Han y Dague, 1997
	20	Welper <i>et al.</i> , 1997
	15	Dugha y Zhang, 1999
Sistemas UASB	4.2	Kennedy <i>et al.</i> , 1991
	5	Kennedy y Lentz, 2000
Sistemas con células inmovilizadas	0.91 + 1.6	Hirl y Irvine, 1996
	2.5	Ratusznei <i>et al.</i> , 2000

Tabla I-3. Configuraciones de los reactores ASBR estudiados

I-3.3.3. Características básicas de operación

I-3.3.3.1. Estrategia de alimentación

La relación entre la concentración de sustrato al final de la fase de alimentación (S_0) y la concentración de biomasa presente en el reactor durante la misma (X_0), junto con la actividad de los microorganismos, es uno de los factores más importante a controlar en los sistemas discontinuos, tipo batch. La influencia que ejerce este parámetro sobre la velocidad de reacción en el proceso de biodegradación se conoce bien en los procesos aerobios. Algunos autores lo consideran como el factor más importante (Pitter y Chudoba, 1990). Otros (Chudoba, 1988; Chudoba *et al.*, 1992) han observado que las cinéticas de degradación dependen de la relación S_0/X_0 inicial. Liu (Liu, 1996) demostró, en cultivos aerobios, un descenso del rendimiento de crecimiento de los microorganismos con el aumento de la relación S_0/X_0 debido a una pérdida de energía en condiciones de exceso de sustrato. En anaerobio, Moreno y sus colaboradores (Moreno *et al.*, 1999), concluyeron que la relación S_0/X_0 (en batch) tenía una gran influencia sobre el test de actividad anaerobia y demostraron que la producción de biomasa aumentaba cuando S_0/X_0 disminuía.

La disponibilidad del sustrato para la biomasa se encuentra en la bibliografía generalmente expresada como la relación entre la carga orgánica diaria y la biomasa presente en el reactor ($\text{gDQO} \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), o lo que es lo mismo, como la carga orgánica másica o específica (Del Bosque y Martín, 2001; Herum y Dague, 1993; Kennedy *et al.*, 1991; Reyes III y Dague, 1995; Timur y Öztur, 1997, 1999). Sin embargo, debido a la naturaleza de operación en SBR, los microorganismos están expuestos a una carga de sustrato mucho más alta durante el periodo de alimentación, y el que sigue justo después de la misma, que la estimada en un ciclo base completo. La adición de una alta concentración de sustrato por unidad de biomasa o el llenado rápido de un SBR anaerobio con

constituyentes que dan lugar a ácidos (situaciones en las que las relaciones S_0/X_0 son elevadas), pueden conducir a una rápida acumulación de AGVs hasta provocar la inhibición de la biomasa.

Paradójicamente, una de las principales estrategias de operación utilizada en el ASBR ha sido el llenado rápido del reactor, con una relación entre el tiempo de llenado (F) y el tiempo de reacción (R) inferior a 0.1 ($[F:R]<0.1$). Esta estrategia ha sido empleada por distintos autores para el tratamiento de distintos tipos de sustrato (Dague *et al.*, 1998; Dague *et al.*, 1992; Ndon y Dague, 1994; Ndon y Dague, 1997b; Sung y Dague, 1992; Timur y Öztur, 1997, 1999).

Kennedy y colaboradores (Kennedy *et al.*, 1991) estudiaron, en un UASB de funcionamiento secuencial, alimentado con sacarosa y ácido acético, los efectos de las relaciones F:R así como cargas másicas aplicadas. Examinaron distintas relaciones F:R para cada carga orgánica aplicada. A altas cargas orgánicas ($>9 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$) y cortas relaciones F:R (<0.5), que daban lugar a una alta concentración de DQO inicial en el reactor, había inhibición por acumulación de AGVs y mostraban rendimientos de depuración menores que largas relaciones F:R, en todos los casos.

Bagley y Brodkorb (Bagley y Brodkorb, 1999), también estaba de acuerdo en que la estrategia de altos S_0/X_0 y cortos periodos de llenado, que podían aumentar las velocidades de reacción, no eran necesariamente las más apropiadas. Primero, porque cuando las concentraciones de sustrato excedían la K_s , la velocidad de reacción era esencialmente de orden-cero, para la eliminación de AGVs. Segundo, la DQO no puede tratarse como una entidad simple en un ASBR, las reacciones acidogénicas podían provocar acumulación de AGVs. Por lo que, sugirieron que tiempos largos de alimentación darían lugar a concentraciones bajas y velocidades de reacción más lentas, que podrían ser muy beneficiosas para

el ASBR, en particular para altas cargas aplicadas y efluentes muy concentrados en materia orgánica.

Esta información tiende a indicar que se podrían obtener mejores rendimientos en reactores con altas cargas orgánicas y largos periodos de alimentación (larga relación F:R) que con cortas relaciones F:R (Kennedy y Lentz, 2000).

I-3.3.3.2. Agitación

En los sistemas de tratamiento anaerobio la agitación tiene un efecto directo sobre el contacto entre la materia orgánica y los microorganismos y, en consecuencia, sobre la cinética del proceso. El sistema debe estar bien agitado y con una cierta intensidad para asegurar condiciones uniformes de parámetros tan importantes como la temperatura, el pH y la concentración de sustrato. No obstante, diversos estudios en ASBRs indicaron que la agitación intensa podía fragilizar los flóculos bacterianos y dar como resultado un empobrecimiento del rendimiento del sistema (Dague *et al.*, 1992).

En muchos de los estudios, la agitación está promovida por la recirculación del biogas producido por el sistema, mediante un sistema de bombas, aunque se encontrar también, sistemas mezclados por la recirculación del líquido contenido en el reactor, agitadores magnéticos y mecánicos.

Dague y colaboradores (Dague *et al.*, 1970), tras un estudio fundamental sobre la retención de sólidos en procesos de crecimiento suspendido anaerobios, mostraron que una agitación demasiado intensa podría provocar rotura de los flóculos y dar como resultado una pobre separación sólido-líquido. De acuerdo con estos resultados, Sung y Dague (Sung y Dague, 1992) en uno de los primeros trabajos de la aplicación del ASBR, propusieron la agitación intermitente

promovida por recirculación del biogas. Comparaban la diferencia en la eficacia de eliminación de materia orgánica, en las mismas condiciones, entre reactores agitados de forma intermitente y con agitación continua. El resultado fue que la agitación intermitente conducía a una eficiente separación gas-líquido mejorando las características de decantación de la biomasa y el rendimiento del proceso. En este caso, la frecuencia de agitación fue de 2-5 minutos.h⁻¹, 3-2.5 minutos cada 30 minutos y 4-100 segundos cada 20 minutos. Esta frecuencia varia según los autores. Encontramos valores como los 2 minutos.h⁻¹ propuesto por Massé *et al.* (2001), 30 segundos cada 10 minutos y/o 3 minutos.h⁻¹ (Massé *et al.*, 2001; Morris *et al.*, 1997; Wirtz y Dague, 1997; Zhang *et al.*, 1997), hasta 12 minutos.h⁻¹ por Massé y sus colaboradores (Massé *et al.*, 2000).

Massé y Droste (1997), utilizaron tiempos de reciclaje de biogas más elevados, del orden de 20 minutos.h⁻¹, aunque concluyeron que la agitación no parecía ser necesaria. Massé *et al.* (1996) en el estudio del tratamiento de purines de cerdo en condiciones psicrófilas, llegaron a la conclusión de que era posible obtener un buen rendimiento del ASBR sin agitación externa. El lodo presentaba excelentes características de decantación, pudiéndose observar una clara separación entre el líquido y la zona de lodos.

Ndon y Dague (1994, 1997) y Dugba y Zhang (1999), utilizaron la recirculación del biogas producido por el sistema aplicada de forma continua a lo largo de la fase de reacción.

De acuerdo con Brito *et al.* (1997), la utilización del ASBR para el tratamiento de aguas residuales de baja carga orgánica, da como resultado una pequeña producción de biogas y en consecuencia, una turbulencia insuficiente en el reactor, aumentando la posibilidad de tener zonas muertas y una mayor resistencia en la transferencia de masa externa. Por esta razón propuso un sistema denominado Reactor Anaerobio Secuencial Pulso (Pulsed-SBR) para el

tratamiento de un aguas residual sintética de baja carga (glucosa + ác. grasos). La agitación se llevó a cabo mediante la recirculación del efluente, por medio un sistema de bombas que funcionaba por pulsos. La frecuencia fue de 2 mL 20 veces por minuto, es decir, 1.8 % del contenido del reactor cada 3 segundos con una velocidad de 2.4 L.h⁻¹, minimizando así las posibles zonas muertas.

Hirl e Irvine (1996) comentaron que durante el tratamiento para la eliminación del percloroetileno en un ASBBR (anaerobic sequencing biofilm batch reactor) la agitación intermitente podría conducir a la liberación de sustancias volátiles. La agitación fue llevada a cabo mediante la recirculación del líquido del reactor (efluente en tratamiento) durante la fase de reacción.

La agitación promovida por agitadores magnéticos y mecánicos es otra posibilidad utilizada por algunos investigadores, pudiendo ser intermitente, con frecuencias de 1 minuto.h⁻¹ (Dugha y Zhang, 1999; Timur y Öztur, 1997, 1999) o de 6 minutos.h⁻¹ aplicada por Ng (1989), o continua desde la alimentación hasta el final de la reacción (Hur *et al.*, 1999). Un sistemas de palas agitando continuamente el reactor fue utilizado por Chang y colaboradores (Chang *et al.*, 1994) para el tratamiento de lodos de depuradora.

Por último, Ratuzsnei *et al.* (2000, 2001) agitaron el reactor de forma continua a lo largo de la fase de reacción. La influencia de la velocidad de agitación sobre el rendimiento del sistema fue estudiada haciéndola variar entre 50 y 750 rpm.

I-3.3.3.3. Granulación de la biomasa

Otro factor importante de los procesos ASBR es la conversión gradual de la biomasa flocular en biomasa granular, con buenas características de sedimentación y altamente activa (Lettinga *et al.*, 1980). La agitación, la relación

S_0/X_0 y la estrategia de alimentación son factores que pueden afectar, en mayor o menor grado, a la granulación de la biomasa. Para un tratamiento más estable y un eficiente rendimiento de depuración en ASBR es deseable conseguir la granulación de la biomasa lo más rápido posible (Sung, 1995).

Normalmente, para obtener la configuración granular de la biomasa en un ASBR se necesitan varios meses, ya que es un proceso lento. (Sung y Dague, 1995), observaron la formación de gránulos tras 300 días de operación del reactor. Estos autores consideran que el arranque del reactor se ha finalizado después de la formación de los gránulos, por lo que estos reactores se caracterizan por tener periodos de arranque más largos que otros sistemas anaerobios.

Wirtz y Dague (1996, 1997), intentaron minimizar la duración del periodo requerido para el desarrollo de los gránulos en un ASBR. Varias matrices de fijación y coagulantes fueron, independientemente, añadidos a los reactores para intentar minimizar la duración del tiempo requerido para el desarrollo de los gránulos: carbón activo granular y en polvo, arena de sílice, polímeros y cloruro férrico. El polímero catiónico dio los mejores resultados desde el punto de vista de rapidez en el desarrollo de los gránulos y arranque del reactor. Se observó desarrollo de los gránulos 30 días después del arranque, completándose en 2 meses de operación, frente a 4-5 meses que fueron necesarios para los reactores control (sin matrices ni polímeros).

I-3.3.3.4. Efecto de la temperatura

La actividad metabólica y, en consecuencia, la velocidad de crecimiento de las bacterias metanógenas, disminuye con la temperatura, por lo que puede ser un factor limitante, que impida el buen desarrollo del proceso. Dague *et al.* (1970), tras un estudio fundamental sobre la retención de sólidos en procesos anaerobios a 25°C y 35°C, observaron que el aumento de la población microbiana a bajas

temperaturas, daba lugar a la misma velocidad de eliminación del residuo que a temperaturas más elevadas. Los procesos anaerobios eran potencialmente capaces de compensar los efectos de la temperatura aumentando la concentración de biomasa o TRS en el reactor.

Gracias a la alta capacidad de retención de microorganismos del ASBR como resultado de la floculación/granulación y la escasa gasificación al final de la fase de reacción, estos sistemas son capaces de ajustarse a las variaciones de temperatura (Dague *et al.*, 1992; Ndon y Dague, 1994; Schmit y Dague, 1993). Schmit y Dague (1993) estudiaron el tratamiento de purines de cerdo a distintas temperaturas, 20°C, 25°C y 35°C. Los reactores habían funcionado durante 10 meses primero a 35°C y después a 25°C y posteriormente la temperatura se disminuyó a 20°C. Los reactores a 25 y 35°C, con un TRH de 6 días, trabajaron a cargas entre 1 y 6.8 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ con rendimientos de eliminación de la DQO_t entre 65-80 %. A 20°C, uno de los reactores mantuvo un TRH de 6 días, mientras que en los otros fue aumentado a 9 y a 12 días. El ASBR fue capaz de tratar el residuo en un rango de cargas aplicadas entre 0.9 y 4.2 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ con un rendimiento entre 30-60 % a 20°C. El sistema funcionó, incluso a bajas temperaturas, debido a la gran retención de biomasa. Se observó una variación en el funcionamiento del reactor más acusada de 25°C a 20°C que de 35°C a 25°C.

Banik y colaboradores (Banik *et al.*, 1997), observaron la microestructura de los gránulos de un SBR tratando un agua residual sintética en un rango de temperatura de 5 a 25°C. Cuando la temperatura disminuyó de 25 a 5°C, observó que la estructura de los gránulos cambió. Los que crecían a 5°C, tenían una mayor diversidad de especies en el interior que en el exterior. En el centro se podían encontrar dos tipos de estructura celular, típicas de *Methanotrix*. En los gránulos obtenidos del ASBR a 15 y 25°C, el perfil estructural era diferente. A 25°C, los gránulos no presentaban una amplia variedad de especies y estaban principalmente compuestos por un conjunto empaquetado de células del tipo *Methanotrix*,

material inorgánico y polímero extracelular, mientras que a 15°C, tenían superficie irregular y compleja. Altos rendimientos en la eliminación de la materia orgánica se obtuvieron incluso a 5°C (Banik *et al.*, 1997 ; Dague *et al.*, 1998)

Harris y Dague (1993), desarrollaron una experiencia donde se comparaban dos filtros anaerobios, que trabajaban a 56°C y 35°C, para el tratamiento de leche reconstituida (LDD). Casi al final de dicha experiencia se observó que colocando en serie los dos reactores, termófilo y después mesófilo, el rendimiento de eliminación de la DQO soluble aumentaba hasta casi el 100 %. Potencialmente, se podía conseguir un aumento del rendimiento de los procesos anaerobios usando el nuevo sistema que empezó denominarse de fases de temperatura o "temperature-phased" (TPAP). El trabajo de Kaiser y Dague (Kaiser y Dague, 1994) evaluó el TPAP y concluía que era una nueva tecnología de tratamiento anaerobio con la capacidad de alcanzar rendimientos de eliminación de la materia orgánica más altos que con un sistema de una sola fase operados a iguales TRH y COA.

En 1997, fueron publicados los primeros resultados de la aplicación del ASBR en fases de temperatura o TPASBR para el tratamiento de residuos industriales de alta carga orgánica, lodos de depuradora y purines de vaca de (Dugha *et al.*, 1997; Han y Dague, 1997; Welper *et al.*, 1997). De acuerdo con los autores, este tipo de reactores incorporan las ventajas del tratamiento termófilo (alta velocidad de reacción) y el mesófilo (alta calidad del efluente). El desarrollo de biomasa granular y la alta retención de la misma debida a su alta velocidad de sedimentación fue otra de las ventajas aportadas por este sistema.

Más tarde, Dugba *et al.* (1997) realizaron la comparación de dos sistemas de dos fases de temperatura que consistían en un termófilo (55°C) seguido de un mesófilo (35°C) y otro formado por dos mesófilo (35°C) en serie. El rendimiento del sistema termófilo-mesófilo fue mejor que el del sistema mesófilo-mesófilo. El

sistema fue capaz de eliminar los sólidos totales y volátiles y consecuentemente la velocidad de producción de biogas fue mayor que la del sistema operado a 35°C. Los autores concluyeron que el ASBR de fases de temperatura podía ofrecer los beneficios de una rápida velocidad de digestión, destrucción de patógenos y un proceso estable para el tratamiento de aguas residuales animales. Sin embargo, había que tener en cuenta el aumento en la energía requerida para el calentamiento.

Los estudios realizados por Ndon y Dague (1997b), indicaron que la aplicación de estos sistemas para el tratamiento de aguas residuales poco cargadas en materia orgánica a bajas temperaturas, podrían permitir un tratamiento de bajo coste de aguas urbanas e industriales, las cuales suelen ser tratadas por tratamiento aerobio.

I-3.3.4. Parámetros de funcionamiento

Los procesos anaerobios discontinuos son una nueva tecnología en desarrollo, pero hasta el momento las investigaciones realizadas sobre los aspectos fundamentales no han sido muy numerosas. En la literatura se pueden encontrar, no obstante, algunos estudios sobre parámetros importantes de funcionamiento como son las cargas orgánicas a aplicar, volumétricas y másicas, tiempos de retención sólidos e hidráulicos, etc..., con el fin de establecer las bases racionales para el diseño de estos reactores.

I-3.3.4.1. Carga orgánica y tiempo de retención hidráulico

Los datos de operación obtenidos de los procesos anaerobios discontinuos se encuentran resumidos en las tablas I-4 y I-5.

Los TRH utilizados han variado mucho dependiendo de los estudios realizados, el tipo de sistema y el efluente tratado. Así, podemos ver TRH desde

0.5 hasta 15 días. Los valores más altos, corresponden a efluentes con alto contenido en sólidos, en su mayoría, como son los purines de cerdo y de vaca y los lodos de depuradora, aunque también podemos encontrar efluentes con alta carga orgánica como los lixiviados utilizados por Timur y Özturk (1999) y reactores que trabajaron a temperaturas por debajo del óptimo (Brito *et al.*, 1997). Los valores más bajos se corresponden con efluentes de baja concentración.

Los valores de las cargas orgánicas aplicadas se encuentran dentro de un rango bastante amplio, pudiéndose observar valores de 0.29 a 18.4 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. No obstante, para realizar una buena apreciación de los mismos, es necesario tener en cuenta factores como la temperatura de trabajo y la concentración del efluente empleado así como los rendimientos de depuración obtenidos en cada caso.

En el estudio realizado por Kennedy *et al.* (1991), por ejemplo, en el que los reactores UASB en SBR fueron conducidos a 35°C y la alimentación tenía una concentración de 7 g.L⁻¹, se puede observar que las cargas aplicadas fueron relativamente altas, con valores comprendidos entre 2.5-18.4 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. Con cargas por encima de 9 gDQO.L⁻¹.d⁻¹, el rendimiento disminuyó por debajo del 80 %.

En cultivo libre, no granular a 35°C y con una concentración del efluente entre 3.8-15.94 gDQO.L⁻¹, Timur y Özturk (1999) aplicaron cargas volumétricas entre 0.38-9.43 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ y los rendimientos de eliminación de la DQO oscilaron entre 64-85 %. A cargas aplicadas por encima de 4.74 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ los rendimientos disminuyeron por debajo de 75 %.

Agua Residual	T (°C)	COA ^a	TRH ^b	E _{DQO} (%)	E _{Sól.} (%)	Referencia
Purines de cerdo	28 ± 2	0.4-6.45 ⁺	15; 10; 5; 3; 1	53-85 ^T	-	Ng, 1989
	25	1.09-5.38 ⁺⁺	-	-	77-92	Dague <i>et al.</i> , 1992
	35	1.04-6.82 ⁺⁺	-	-	74-87	Dague <i>et al.</i> , 1992
	35; 25; 20	0.93-5.37 ⁺⁺	6-12	24-79.9	41-71.9	Schmit y Dague, 1993
	20	0.81-1.22 ⁺⁺	-	84-93 ^S	46-84	Massé <i>et al.</i> , 1996
				41-83 ^T		Massé <i>et al.</i> , 1996
	25	0.9-5.5 ⁺⁺	2; 3; 6	-	55-61	Zhang <i>et al.</i> , 1997
	20	0.7-1.2 ⁺⁺	-	96-85 ^S	27-74	Massé <i>et al.</i> , 1997
				58-73 ^T		Massé <i>et al.</i> , 1997
		20	2.5-3.2 ⁺⁺	-	76 ^S	75
				62 ^T		Massé <i>et al.</i> , 1997
						Massé y Droste, 2000
						Massé <i>et al.</i> , 1997
Sintética (sacarosa + acét.)	35	2.5-18.4 ⁺	-	35-97	-	Kennedy <i>et al.</i> , 1991
Sintética (sacarosa)	30	0.29 ⁺	-	86	-	Ratusznei <i>et al.</i> , 2000
Sintética (gluc. + AGV)	22	5-6 ⁺	5; 6	60-70		Brito <i>et al.</i> , 1997
Sintética (glucosa)	25-34	-	-	73 ^S	-	Suthaker <i>et al.</i> , 1991
				53 ^T		Suthaker <i>et al.</i> , 1991
Lodos de depuradora	35	0.8-1.5 ⁺⁺	10	90	83-99	Chang <i>et al.</i> , 1994
	55 y 35 ^{FT}	2.1-2.9 ⁺⁺	10; 15	-	39.1-53.2	Han y Dague, 1997
	55	1.1-5.6 ⁺⁺	3.3; 5; 10	65-87	65-88	Hur <i>et al.</i> , 1999
	35	0.8-3.6 ⁺⁺	5; 10	91.8-93.4	93.4-95.4	Hur <i>et al.</i> , 1999

^aCarga orgánica aplicada, g. L⁻¹. d⁻¹. ⁺en DQO, ⁺⁺en SV; ^bTiempo de retención hidráulico, días; ^TDQO total; ^SDQO soluble

Tabla I-4. Condiciones de operación y rendimientos obtenidos en ASBR.

Agua Residual	T (°C)	COA	TRH	E _{DQO} (%)	E _{Sól.} (%)	Referencia
Leche reconstituida (LDD)	35	0.5-5.0 ⁺	2.17-0.54	70-80 ^S	-	Dague <i>et al.</i> , 1992
	-	4-12 ⁺	2; 1; 0.5	90.3-99.7 ^S	-	Sung y Dague, 1992
	35	2-12 ⁺	2; 1; 0.5	<90 ^S	-	Sung y Dague, 1995
	55 y 35 ^{FT}	6-22 ⁺	0.75	90 ^T	-	Welper <i>et al.</i> , 1997
				99 ^S	-	Welper <i>et al.</i> , 1997
	35	-	2-0.5	92-99 ^S	-	Dugha y Zhang, 1999
	25	-	2-0.5	88-98 ^S	-	Ndon y Dague, 1997a,b
	20	-	2-0.5	82-98 ^S	-	Ndon y Dague, 1997a,b
	15	-	2-0.5	<82 ^S	-	Ndon y Dague, 1997a,b
Purines de vaca	55 y 35 ^{FT}	2; 3; 4 ⁺⁺	3; 6	-	26-44	Dugha <i>et al.</i> , 1997
		2-8 ⁺⁺	3; 6	-	37.1-44.1	Dugha y Zhang, 1999
		2-8 ⁺⁺	3; 6	-	37.1-44.1	Dugba <i>et al.</i> , 1999
Lixiviados	35	0.4-9.4	10-1.5	64-85	-	Timur y Öztur, 1999
	35	0.6-18.4 ⁺	1; 0.75; 0.5	71-92 ^S	-	Kennedy y Lentz, 2000
Aguas de matadero	30	-	1.5-0.75	89-95 ^G	-	Morris <i>et al.</i> , 1997
	30	-	1.5-0.75	85-91 ^F	-	Morris <i>et al.</i> , 1997
	30	2.07-4.93	2	95 ^S	-	Massé y Masse, 2000
				90-96 ^T	-	Massé y Masse, 2000
	30; 25; 20	2.75-4.93	-	90 ^T	-	Massé y Masse, 2001
	20	0.4-1.39	-	47-94 ^T	-	Massé <i>et al.</i> , 2001
25	0.4-1.61	-	72-95 ^T	-	Massé <i>et al.</i> , 2001	

^aCarga orgánica aplicada, g. L⁻¹. d⁻¹; ⁺en DQO, ⁺⁺en SV; ^bTiempo de retención hidráulico, días; ^TDQO total; ^SDQO soluble

^FBiomasa flocular; ^GBiomasa granular

Tabla I-5. Condiciones de operación y rendimientos obtenidos en ASBR.

I-3.3.4.2. Carga orgánica específica

La carga orgánica específica (COE) o carga másica aplicada (CMA) es un parámetro de operación ampliamente utilizado en los procesos anaerobios discontinuos con cultivo mixtos en suspensión. También es utilizado como forma de expresar la disponibilidad de sustrato por parte de la biomasa (S_0/X_0) como ya fue comentado en el apartado I-3.3.3.1..

Así por ejemplo, Reyes III y Dague (1995) estudiaron el arranque de reactores anaerobios discontinuos con distintas relaciones S_0/X_0 , expresa como COE ($\text{gDQO.gSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$). Estas se encontraban en un rango de entre 0.09 y $1.33 \text{ gDQO.gSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$. El arranque más rápido y estable, fruto de una mayor retención de biomasa, se obtuvo cuando se aplicaron bajas CMA. Los mejores resultados se consiguieron utilizando una CMA de $0.5 \text{ gDQO.gSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Cuando las CMA superaron el valor de 0.5, el rendimiento de eliminación de la DQO disminuyó, debido a la pérdida de lodos a la salida del efluente, provocada por la gran producción de biogas.

Ndon y Dague (1997a) hablaron de un rango recomendado, dentro del cual se podía optimizar el desarrollo del proceso. Estos valores recomendados se encontraban entre 0.1 y $1 \text{ gDQO.gSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Kennedy *et al.* (1991) mostraron que la carga orgánica específica, basada en el tiempo de llenado o alimentación, era un parámetro de diseño crítico en los SBR anaerobios. Obtuvieron buenos resultados con una carga másica de $1 \text{ gDQO.gSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ para la alimentación (efluente sintético sacarosa y ácido acético), la temperatura, la estrategia de operación y la configuración del reactor que utilizaron en su estudio. Enfatizaron que este valor de la CMA es específico de las condiciones de este estudio y que podían cambiar en condiciones diferentes. La COE óptima aplicada al sistema fue de $0.85 \text{ gDQO.gSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ y la más elevada

fue de $1 \text{ gDQO.gSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$, a partir de la cual el rendimiento de depuración disminuyó.

En un estudio sobre los efectos de la temperatura sobre la CMA para varias concentraciones de sustrato (leche reconstituida, LDD) y varios TRH, Ndon y Dague (1994, 1997b) mostraron que había una influencia directa de manera que la CMA aumentaba con la disminución de la temperatura. Para TRH elevados la COE se mantuvo en torno a $0.1 \text{ gDQO.gSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$, alcanzando un valor máximo de $0.3 \text{ gDQO.gSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$ a TRH más cortos.

Con relación al problema que planteaba la alta producción de biogas cuando se trabajaba a altas cargas específicas, Herum y Dague (1993) aplicaron vacío en la cabeza del reactor (zona no ocupada por el líquido) durante 15 minutos al mismo tiempo que se agitaba lentamente, justo antes de la etapa de decantación. Esto provocaba la degasificación del medio facilitando la sedimentación de los lodos. Las COEs fueron menores de $0.3 \text{ gDQO.gSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Timur y Öztur (Timur y Öztur, 1997, 1999) observaron en un ASBR tratando lixiviados que la velocidad volumétrica de producción de metano aumentaba linealmente con la carga másica aplicada. Además, mostraron que las variaciones en el rendimiento de eliminación de la DQO a la misma carga orgánica aplicada y la disminución de la producción de metano, podrían ser debidas a las variaciones en la concentración de sólidos en el reactor. En este caso, las cargas específicas variaron entre $0.17\text{-}1.85 \text{ gDQO.gSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

I-3.4. Modelización de los procesos anaerobios discontinuos

Debido a la simplicidad de instrumentación y la facilidad de operación, los procesos anaerobios discontinuos pueden ser empleados para elucidar aspectos básicos sobre el procesos de la digestión anaerobia (Zaiat *et al.*, 2001). El mejor conocimiento de las cinéticas de reacción podría permitir obtener las condiciones óptimas de funcionamiento y facilitar en gran medida el control de los mismos.

Fernandes y sus colaboradores (Fernandes *et al.*, 1993), desarrollaron un modelo dinámico que describía la degradación del sustrato en un ASBR basado en los resultados obtenidos por Kennedy *et al.* (1991). Asumieron que: a) la degradación del sustrato tenía lugar sólo en las fases de alimentación y reacción, siendo despreciable el sustrato que podía ser consumido en las fases de decantación, vaciado y en la fase de reposo; b) el reactor estaba mezclado de forma homogénea durante las fases de alimentación y reacción; c) el aumento en la concentración de biomasa en un ciclo era insignificante si es comparada con la cantidad total de biomasa del reactor y d) el pH del reactor estaba controlado en un rango óptimo, por lo que no se espera inhibición por pH. El modelo fue creado utilizando un modelo tipo Haldane y un modelo de inhibición no competitiva. Observaron que tales funciones de inhibición podrían predecir el desarrollo del proceso. La concentración de sustrato del influente y el pH fueron los parámetros más sensibles en el modelo.

Un modelo dinámico para la digestión de purines de cerdo en un digestor anaerobio psicrófilo (PAD) en SBR fue desarrollado y validado por Massé y Droste (Massé y Droste, 1997). Con este modelo intentaban ampliar el conocimiento que existía, hasta el momento, sobre los procesos anaerobios psicrófilos: predecir los pasos de velocidad limitante durante las fases de alimentación y reacción, reducir el número de experiencias y optimizar el diseño y la estrategia de control de los bioreactores. Utilizaron una modelo de cinética de

primer orden para la hidrólisis de las partículas y las cinéticas de eliminación de sustrato fueron desarrollados usando el modelo cinético de Monod. El modelo fue válido para predecir la acumulación de AGVs, de DQO soluble y las velocidades de producción de metano en el reactor. También condujo a ampliar conocimientos sobre la interacción dinámica entre los microorganismos formadores de ácidos y metano y la respuesta de los microorganismos a las diferentes estrategias de operación.

Bagley y Brodkord (Bagley y Brodkorb, 1999), propusieron un modelo más complejo y detallado para reactores anaerobios discontinuos. Fue desarrollado y validado para un ASBR tratando glucosa como fuente de carbono. Permitía predecir la concentración de sustrato inicial, la presión parcial de hidrógeno y la concentración de AGVs (acetato, propionato, butirato y lactato) para un ciclo.

El comportamiento de un reactor anaerobio discontinuo de fases de temperatura tratando purines de vaca fue simulado por Dugba *et al.* (1999). Utilizaron un modelo doble-sustrato, éstos fueron los compuestos orgánicos solubles y los ácidos grasos volátiles. El modelo empleaba ecuaciones desarrolladas para predecir la variación entre la concentración de biomasa, bacterias acetogénicas y metanogénicas, y sus sustratos. Las ecuaciones utilizadas seguía la cinética de Monod tanto para el crecimiento bacteriano como para el consumo de sustrato. Los datos a partir de los cuales se desarrolló este modelo fueron los resultados obtenidos por Dugba y Zhang (1999). Los autores concluyeron que el modelo preveía eficazmente el comportamiento de un ASBR de fases de temperatura (TPASBR) y podía ser utilizado para el diseño de los mismos.

En 2000, Massé y Droste, también para el tratamiento de purines de cerdo en ASBR, desarrollaron otro modelo algo más complejo. El modelo simulaba las interacciones entre las fases biológica, líquida y gaseosa. Incluía

cinco pasos de la digestión anaerobia y seis poblaciones bacterianas, entre ellas dos poblaciones de la acetoclásticas. El modelo fue simulado con éxito para la mayoría de parámetros: DQO soluble, ácidos acético y propiónico y la producción de metano.

I-3.5. Control y automatización de procesos anaerobios discontinuos

Los reactores anaerobios discontinuos necesitan estar provistos de bombas y sensores controlados y coordinados cuidadosamente de forma secuencial. La temporización de las fases de un ciclo de tratamiento y la frecuencia de los mismos, se pueden llevar a cabo utilizando programadores eléctricos, autómatas programables o sistemas de control más complejos, los denominados sistemas de control-acción.

Los estudios llevados a cabo sobre la automatización en ASBR son muy escasos. Sólo algunos autores citan haberlos utilizado. Incluso, podemos encontrar autores que realizaron los ciclos de operación del reactor de forma manual (Suthaker *et al.*, 1991).

En su mayoría, los estudios han sido llevados a cabo con sistemas de control no correctivos, donde los ciclos tenían una duración fija y determinada como condición de operación desde el principio al final de la experiencia. Estos sistemas fueron empleados para hacer funcionar las bombas de alimentación y vaciado del reactor, recirculación del efluente o del biogas para promover la agitación, etc,...y asegurar que parámetros importantes como el pH, la temperatura o la presión, se mantengan dentro de las condiciones de operación establecidas. Ng (1989), por ejemplo, empleó un microprocesador controlador, mostró que su sistema era capaz de controlar eficazmente el modo de operación elegido pero no lo describió con detalle. Kennedy *et al.* (1991), también mencionaron haber utilizado un sistema de válvulas y un controlador para permitir la salida o entrada

de biogas en el reactor dependiendo de la fase del ciclo, así como la recirculación del efluente y las bombas de alimentación y descarga del reactor.

La utilización de sistemas de control más eficaces, ayudarían a conseguir las condiciones de operación que hagan máximas las velocidades de consumo de sustrato, minimizando al mismo tiempo los costes de construcción y operación de los mismos. No obstante, parece ser que este tipo de sistemas no han sido aún aplicados de forma intensiva. Pocos trabajos han sido publicados.

Dugba y Zhang (1996), se sirvieron de un software de adquisición de datos e intentaron desarrollar un sistema viable, un algoritmo de control, que permitiera determinar la respuesta de los microorganismos a los cambios en los parámetros de su entorno. El sistema de control fue descrito pero los datos resultantes no fueron publicados. Este mismo sistema fue empleado más tarde por los mismos autores (Dugba y Zhang, 1999) para el tratamiento de purines de vaca en un reactor discontinuo de fases de temperatura (TPASBR).

I-3.6. Reactores anaerobios discontinuos con células fijadas a un soporte inerte

La utilización de un soporte inerte en reactores anaerobios discontinuos puede potencialmente eliminar el fenómeno de granulación, pero no por ello debe ser descartado ya que además de las ventajas que representa la operación por ciclos, el sequencing batch biofilm reactor anaerobio (ASBBR) ofrece las ventajas asociadas a los sistemas de crecimiento fijo. Éstas incluyen: la mejora del tratamiento de compuestos orgánicos presentes en baja concentración, la retención de un gran número de organismos de crecimiento lento y/o de organismos con pobre capacidad de sedimentación y la disminución o eliminación del tiempo necesario para la decantación dando como resultando una disminución del tiempo total del ciclo.

Hirl e Irvine (1996) usaron un ASBBR a escala de laboratorio para promover la dechloración del percloroetileno (PCE) a etileno. El reactor empleado era un filtro anaerobio de flujo ascendente y el soporte utilizado gravilla lavada con ácido. Cada ciclo estaba compuesto sólo de tres fases: llenado, reacción y vaciado, eliminando por completo la fase de decantación. Menos de 15 minutos fueron empleados para la realización de la alimentación y la salida del efluente tratado, por lo que el tiempo restante de cada ciclo fue para la fase de reacción. Los resultados fueron satisfactorios, el reactor pudo enriquecerse con un cultivo mixto de metanógenas capaces de dechlorar el PCE a etileno usando el acetato como donador de electrones.

Ratusznei y colaboradores (2000), propusieron una nueva configuración de reactor anaerobio discontinuo de mezcla homogénea en el cual las células estaban inmovilizadas o fijadas a un soporte inerte. El soporte elegido, en este caso, fue la espuma de poliuretano. El reactor era de forma cilíndrica y en su interior había una estructura donde se encontraba el soporte y en consecuencia las células inmovilizadas. El sistema operó durante 36 días consecutivos (108 ciclos de 8 horas) tratando un efluente sintético de baja concentración a base de sacarosa. Sólo requerían 6 minutos para realizar la descarga y la alimentación del reactor, eliminando por completo la fase de decantación. Como continuación de dicho trabajo, Ratusznei y colaboradores (Ratusznei *et al.*, 2001), estudiaron la influencia de la velocidad de agitación sobre la eficiencia del sistema y establecieron una correlación empírica con el perfil de degradación de la materia orgánica durante el "batch" o fase de reacción. Un incremento de la velocidad de agitación permitía una mejora de la transferencia de masa y, en consecuencia, un incremento de los parámetros cinéticos. La duración de los ciclos de tratamiento se redujo de 8 a aproximadamente 3 horas.

I-4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

La investigación y el desarrollo de los procesos anaerobios discontinuos es relativamente reciente y los resultados que se encuentran en la literatura pueden considerarse indicativos más que concluyentes.

Es una tecnología en pleno desarrollo y aunque poseen ventajas potenciales para su aplicación industrial, carecen de técnicas de operación bien definidas y establecidas. Podemos encontrar aún problemas, no completamente resueltos, que pueden afectar al rendimiento del proceso, como son: la existencia de zonas muertas, los largos periodos de arranque y tiempos de decantación, la pérdida de biomasa, la agitación, la inhibición por sobrecarga y el desconocimiento de la estrategia de alimentación más adecuada.

Para resolver dichos problemas, la investigación debe estar orientada no sólo hacia los aspectos tecnológicos, sino también hacia los aspectos fundamentales de la operación en ASBRs, tales como: la carga orgánica a aplicar, volumétrica y específica, transferencia de masa, cinética e hidrodinámica del proceso, con el fin de optimizar las condiciones y parámetros de operación, poder realizar un correcto diseño de los mismos y transmitirlo a escala industrial.

Con el fin de ampliar conocimientos y facilitar la aplicación a escala industrial de los reactores anaerobios discontinuos para el tratamiento de aguas residuales industriales, en este trabajo se han estudiado dos áreas principales de investigación. En primer lugar, la optimización de los parámetros de operación (de reactores secuenciales con cultivo en suspensión) mediante la utilización de un sistema de control automático eficaz. El objetivo fue, no sólo facilitar el manejo de la planta de tratamiento y disminuir la intervención de personal de operación, sino también, de poder controlar el reactor frente a variaciones de carga contaminante y/o la capacidad de eliminación biológica del sistema. En segundo lugar, se

desarrolló un sistema que contenía células fijadas a un soporte inerte móvil (lecho fluidizado). Con este sistema se intentó conseguir la retención de biomasa de crecimiento lento y de baja capacidad de sedimentación, alcanzar cargas orgánicas más elevadas, aumentar la estabilidad del proceso, obtener velocidades de eliminación específica superiores que en sistemas con cultivo en suspensión y disminuir considerablemente el tiempo necesario para la decantación.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

II-1. EFLUENTES ESTUDIADOS

Durante la realización de este trabajo los reactores fueron alimentados con distintos tipos de aguas residuales de origen agroalimentario, con contenido variable en materia orgánica (aguas residuales de matadero, de industria láctea, efluente vinícola, vinazas de destilería, mosto de uva y vinazas de caña de azúcar y de melazas). Todos ellos a excepción del efluente de lechería fueron efluentes reales recogidos directamente en el lugar de producción. La composición de los efluentes será precisada en la presentación de los resultados.

El efluente de industria láctea fue preparado por dilución a partir de leche pasteurizada desnatada. La cantidad de materia orgánica, en demanda química de oxígeno (DQO) de la misma era de 100 gDQO.L^{-1} , preparándose una dilución 1:5 (leche:agua), hasta conseguir una solución de 20 gDQO.L^{-1} . La solución no fue complementada en nitrógeno, fósforo o nutrientes.

Las aguas relacionadas con la producción de vino, efluente vinícola, vinazas de vino, mosto y las vinazas de caña de azúcar, fueron complementadas con nitrógeno, fósforo, nutrientes y oligoelementos. La complementación en nitrógeno y fósforo, fue siempre realizada en exceso siguiendo la relación 100:5:1 (DBO/N/P). La cantidad de elementos nutritivos añadidos al efluente por gramo de DQO se muestra en la tabla II-1.

Compuestos añadidos (por gramo de DQO)		Solución mineral (para un litro)	
NH ₄ Cl	según relación	FeCl ₃ 6H ₂ O	500 mg
NH ₄ H ₂ PO ₄	según relación	H ₃ BO ₃	50 mg
MgSO ₄ 7H ₂ O	10 mg	CuSO ₄ 5H ₂ O	100 mg
Peptona	4 mg	NaI	10 mg
Extracto de levadura	4 mg	MnCl ₂ 4H ₂ O	40 mg
Solución mineral	0,48 mL	Na ₂ MoO ₄ 5H ₂ O	20 mg
		ZnSO ₄ 7H ₂ O	40 mg
		CoCl ₂ 6H ₂ O	50 mg

Tabla II-1. Composición del medio nutritivo.

II-2. DESCRIPCIÓN DE LOS REACTORES BIOLÓGICOS Y DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Varios reactores completamente mezclados o de mezcla homogénea y un reactor de lecho fluidizado fueron utilizados, todos de funcionamiento secuencial, dependiendo del estudio realizado y de los criterios elegidos para su automatización. Los reactores de mezcla homogénea se dividen en dos grupos dependiendo de si la duración de los ciclos de tratamiento estaba predeterminada (ciclos de duración fija) o controlada (ciclos de duración variable). En el sistema de lecho fluidizado la duración de los ciclos fue controlada durante toda la experiencia.

II-2.1. Reactores de mezcla homogénea con duración de ciclo predeterminada.

La duración de los ciclos de tratamiento fue el criterio elegido para la automatización de estos sistemas, fue fijada al principio y se mantuvo constante durante toda la experiencia. Para poder aumentar la carga orgánica aplicada al reactor se aumentaba el volumen de alimentación al principio del ciclo.

II-2.1.1. Reactor alimentado con aguas de matadero a 35°C

La unidad experimental se componía de un reactor cilíndrico de doble camisa de 0.185 m de diámetro y 0.35 m de longitud, con una capacidad total de 5 L (figura II-1). Para el mantenimiento de la temperatura, se utilizó un baño termostatzado que calentaba y al mismo tiempo hacían circular agua alrededor del reactor (doble camisa) a 35°C.

Tanto la alimentación del reactor como el vaciado del mismo se llevaban a cabo mediante bombas peristálticas (MASTERFLEX). Ambas se encontraban asociadas a programadores eléctricos así como un sistema de agitación magnética, a nivel del reactor, permitiéndonos fijar el número de ciclos realizados por día y la duración de todas las fases de cada uno de ellos (alimentación, reacción, decantación y vaciado). La medida de la cantidad de biogas producido por ciclo y/o por día se realizó mediante un contador volumétrico de aguja SCHLUMBERGER.

II-2.1.2. Reactor alimentado con efluente lácteo a 35°C

La unidad experimental era básicamente la misma de la figura II-1 a diferencia de que en lugar de un contador de aguja para la medida del volumen de biogas producido, se utilizó un caudalímetro másico AALBORG. La medida del caudal de biogas fue realizada en línea (*on-line*), registrándose en un ordenador y permitiendo la visualización de las curvas correspondientes en cada ciclo.

La supervisión del sistema en el ordenador se llevó a cabo por medio del software Control-BUFFER desarrollado por el LBE (Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement) (Steyer *et al.*, 1997). Este programa permite regular los parámetros de adquisición (calibración de entradas-salidas, periodo de adquisición, alarmas,...), de visualizar el proceso así como las alarmas en forma de un esquema sinóptico y observar la evolución de los principales parámetros a lo largo del

tiempo en forma de curvas. Este programa puede también integrar, de manera opcional, los algoritmos para el funcionamiento automatizado del reactor (Apartado II-2.2.)

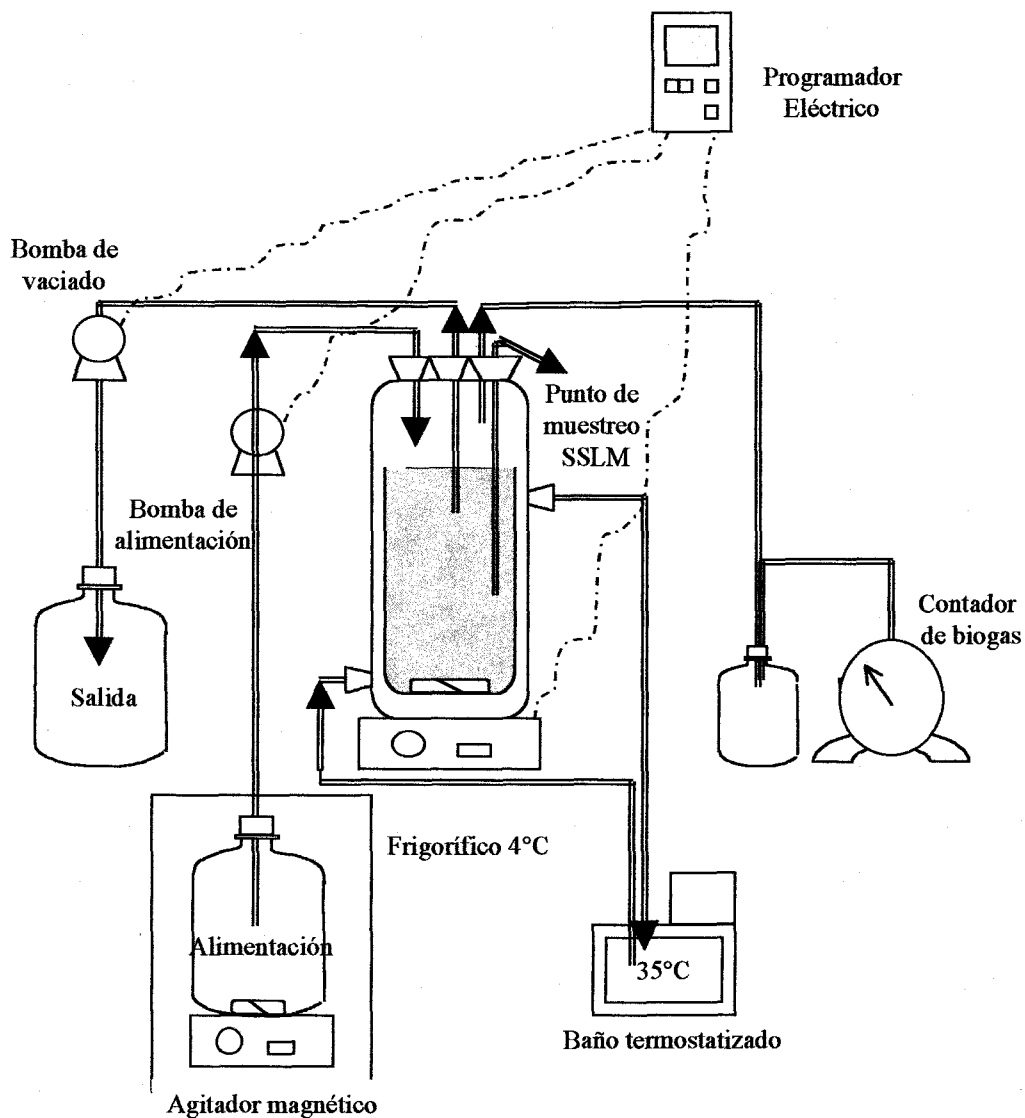


Figura II-1. Esquema del ASBR alimentado con efluente de matadero.

II-2.1.3. Reactor alimentado con efluente vinícola a 20°C

El dispositivo experimental era muy similar al de la figura II-1. Estaba compuesto de un reactor cilíndrico de doble camisa de 0.185 m de diámetro y 0.50 m de longitud, con una capacidad total de 10 L. El volumen de trabajo fue de 8 L, el baño termostatzado mantenía la temperatura del reactor a 20°C y una sonda de pH, introducida en el sistema, realizaba medidas en línea del pH en el reactor.

La supervisión del sistema se realizó mediante Control-BUFFER y la duración de los ciclos de tratamiento y las distintas fases que lo componen, fueron fijadas utilizando un autómata, en lugar de programadores eléctricos.

II-2.2. Reactores de mezcla homogénea con duración de ciclo controlada

En este caso, la duración de los ciclos no era fija sino que por el contrario era variable y dependiente de la cinética intrínseca de consumo de sustrato por la biomasa del sistema. El criterio aplicado para la automatización del proceso estaba formado por un conjunto de tres requisitos (que responden a una señal todo o nada, u *on-off*, accionando el autómata): duración mínima de los ciclos de tratamiento realizados (en horas), un pH límite y de seguridad por debajo del cual no realiza un nuevo ciclo y un valor de caudal de biogas ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) por debajo del cual se considera finalizado el ciclo y se comienza el siguiente.

Las aguas residuales tratadas en este reactor procedían de la industria láctea, vinícola, de la producción de mosto de uva y de la destilación del jugo de caña de azúcar y de melazas. El reactor fue operado a 35°C.

En el tratamiento de todos estos efluentes la unidad experimental (figura II-2) fue la misma. Se trata del mismo reactor cilíndrico, de capacidad 5 L,

que ya hemos descrito anteriormente. El sistema se completó con una sonda de pH y con una bomba peristáltica MASTERFLEX para la adición de sosa en el caso en el pH del reactor disminuyera por debajo del valor óptimo deseado.

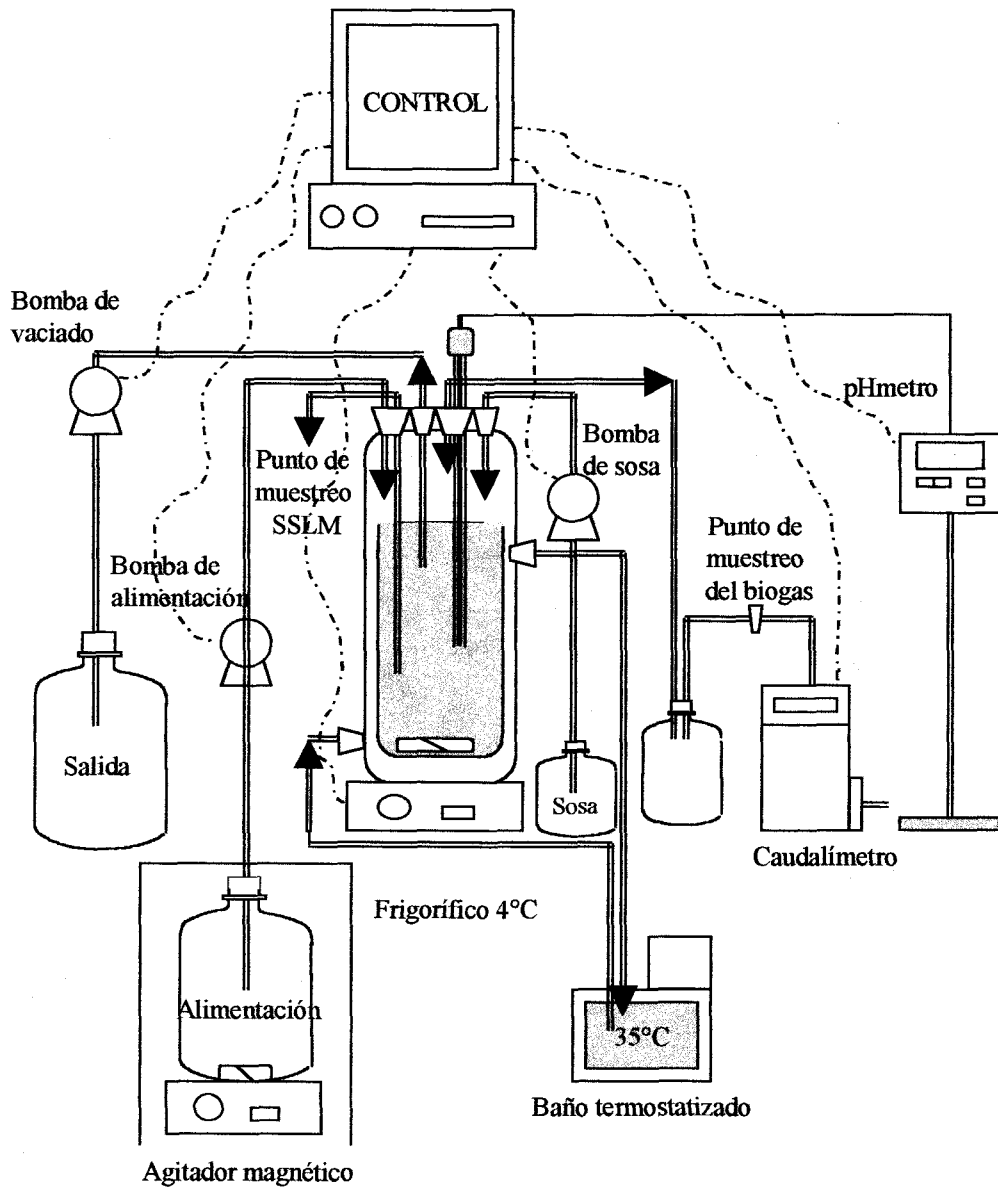


Figura II-2. Esquema del reactor automatizado según el caudal de biogas producido

II-2.3. Lecho fluidizado ascendente

El reactor estaba compuesto por una columna de PVC (plexiglas) de 0.085 m de diámetro y 1 m de longitud, representando un volumen útil trabajo de 5 L. El volumen ocupado por la fase líquida fue de 4.25 L. La cantidad introducida de fase sólida, material de soporte, fue de 1.5 L, lo que suponía, teniendo en cuenta la porosidad del lecho (ϵ) un volumen de 0.75 L. Para mantener la temperatura, el reactor estaba provisto de una doble envoltura por la circulaba agua calentada por un baño termostatzado a 35°C (figura II-3).

El sistema estaba provisto de dos bombas peristálticas MASTERFLEX para la realización de la alimentación y el vaciado del reactor. La fluidización del soporte se llevó a cabo mediante una tercera bomba que recirculaba el líquido en sentido ascendente, durante la fase de reacción del ciclo de tratamiento. La velocidad de fluidización necesaria para expandir el lecho fue igual a 2,3 m.h⁻¹. La alimentación se realizaba por medio de la bomba desde una botella en el interior de un frigorífico a 4°C, homogéneamente mezclada con la ayuda de un agitador magnético.

El resto del equipo se componía de una sonda de pH, conectada al tubo de la recirculación y un caudalímetro másico AALBORG para la medida del caudal de biogas producido, tal y como hemos descrito antes.

La automatización de la unidad se realizó de igual forma que en el último sistema descrito (apartado II-2.2.)

El soporte utilizado fue la puzolana, roca volcánica proveniente de una cantera (Puy-de-Dôme, Francia). Antes de introducirla en el reactor fue lavada y tamizada para seleccionar el tamaño de partícula deseado, dentro del intervalo de

280-400 μm . La puzolana utilizada tiene una densidad real media de $1,988 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ y una superficie muy accidentada y rugosa, propicia para la adhesión bacteriana.

El reactor está compuesto por una columna de PVC (plástico de 6,082 m de diámetro y 1 m de longitud) equipada con volantes en su interior. El volumen ocupado por la fase líquida es de 433 L. La cantidad introducida de fase sólida (material de soporte) fue de 1 L, lo que supone, teniendo en cuenta la porosidad del lecho (un volumen de 0,75 L) una concentración de la suspensión de 0,00133 g/L.

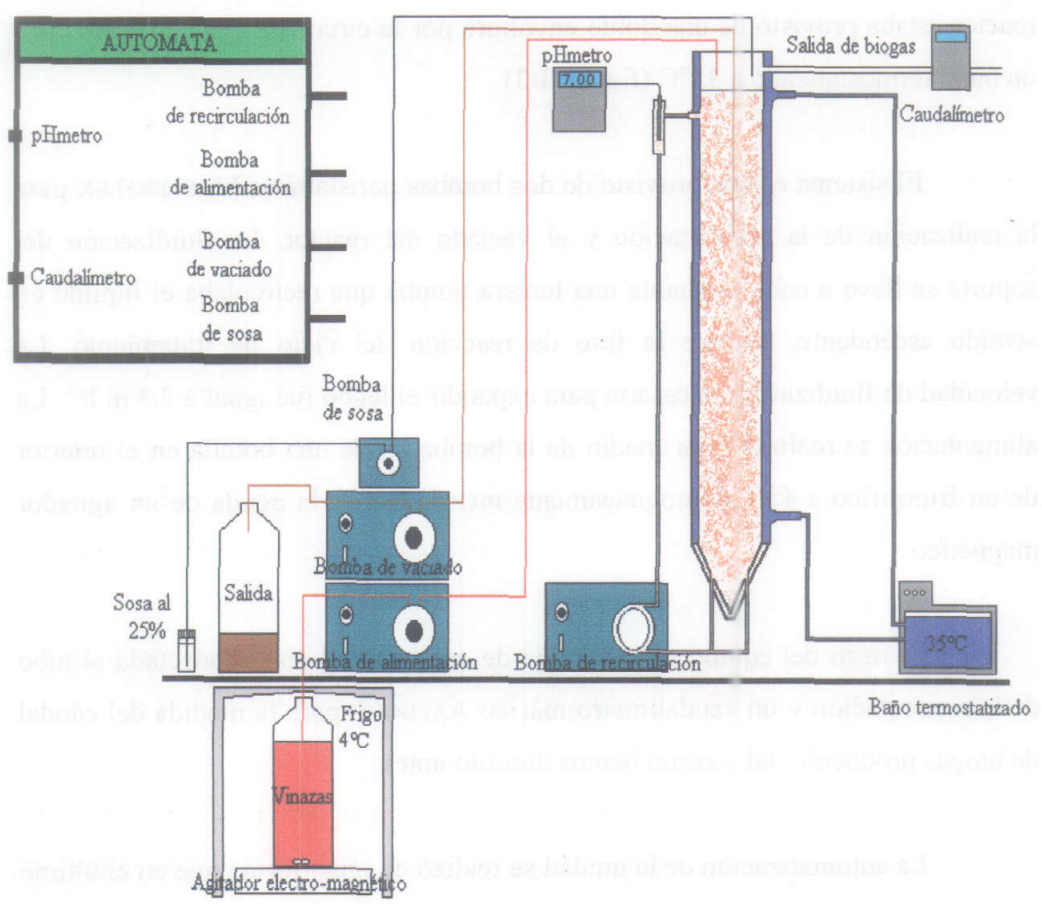


Figura II-3. Esquema del funcionamiento ASBBR

II-2.4. Sensores y adquisición de datos

Los sensores utilizados fueron dos: una sonda de pH y un caudalímetro másico para la medida del caudal de biogas producido por el reactor. Ambos sensores liberan señales analógicas 4-20 mV que son convertidas en señal digital por medio de un transformador analógico-digital (TES Leroy Automatique Industrielle) y la comunicación con el ordenador se realiza por el puerto RS232 (protocolo de transmisión).

El software Control-BUFFER (programa de supervisión) registra los datos recibidos y los trata, permitiendo el trazado de la curvas de ambos parámetros, pH y caudal de gas.

El algoritmo retenido e integrado en el programa de supervisión (Figura II-4) determina el momento de puesta en marcha del autómeta y consecuente inicio de un nuevo ciclo de tratamiento. El accionamiento del autómeta se hace desde el ordenador al transformador digital-analógico a través del puerto RS232 y el autómeta se activa por una señal lógica (impulsión eléctrica del tipo todo o nada, 0 ó 5 Volts).

II-2.5. Caudalímetro másico

Se encuentra colocado a la salida del reactor conectado al mismo por un tubo. Entre éste y el sistema se coloca una botella, como seguridad en el caso de desbordamiento.

En continuo, el flujo de gas generado entra en el caudalímetro a través de un conducto calibrado. Una pequeña parte de éste es desviada a un capilar detector y el resto continua por el conducto principal. Los caudales medidos en capilar son directamente proporcionales al caudal total, la geometría de ambos tubos asegura

un flujo laminar. En el interior hay dos bobinas que aportan un flujo de calor constante hacia el gas que pasa y las dos ofrecen la misma resistencia a una temperatura dada. Cuando el gas atraviesa el tubo detector, el flujo de calor es arrastrado. El diferencial de resistencia depende de la temperatura detectada y compensada por un circuito de control electrónico. Por último, la energía necesaria para restaurar el equilibrio de resistencia al arrastre, es linealmente proporcional al caudal instantáneo del flujo que pasa.

En función de la cantidad de calor transportada por el gas se genera una señal de salida e indica los caudales basados en la masa molecular.

El rango de caudal de gas que es capaz de detectar este caudalímetro es variable. En este trabajo se han utilizado tres rangos diferentes: 0-10 mL.min⁻¹, 0-20 mL.min⁻¹ y 0-50 mL.min⁻¹.

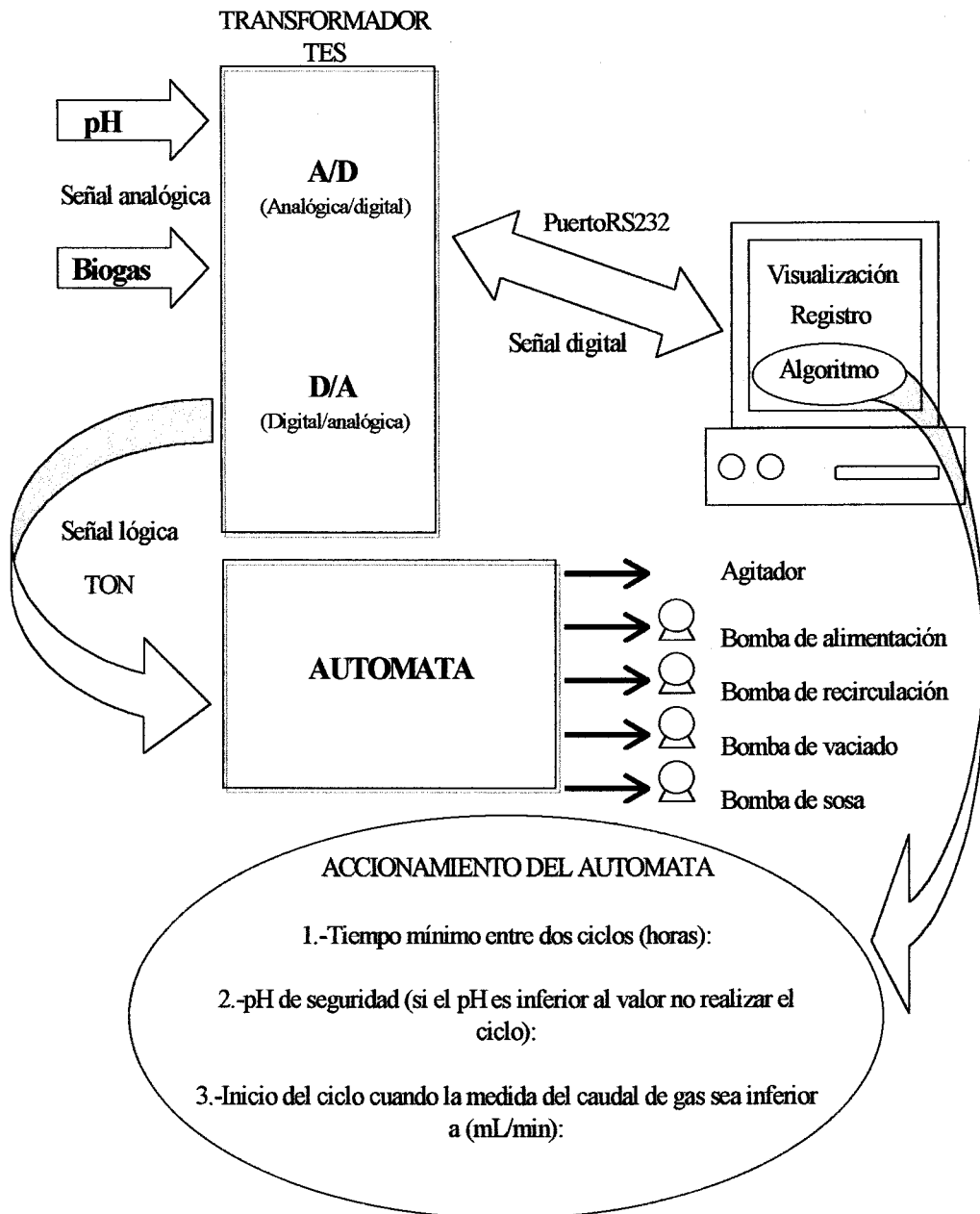


Figura II-4. Sistema de adquisición de datos y automatización.

II-3. DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS

Se han realizado análisis tanto de las muestras brutas como de los compuestos solubles de las mismas. Para la determinación analítica de los compuestos solubles las muestras fueron previamente centrifugadas (20.000 r.p.m. durante 15 min).

II-3.1. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Representa la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar por vía química la totalidad de la materia orgánica presente en la muestra. La medición se realizó por dos métodos basados en la oxidación con dicromato potásico.

Método AFNOR T90-101 (a reflujo abierto)

La materia orgánica es oxidada con un exceso de dicromato potásico en un medio ácido (H_2SO_4), en presencia de sulfato de plata (catalizador) y de sulfuro de mercurio (evita las posibles interferencias por cloruros) calentada a $150^\circ C$ durante 120 min. La DQO se determina por la medición del dicromato en exceso con ayuda de una solución titulada de sulfato de hierro y amonio (sal de Möhr, 0.25 N) en presencia de algunas gotas de ferroína (indicador de oxidoreducción).

Método colorimétrico (reflujo cerrado)

Se utilizan tubos ya preparados al uso, comercializados por HACH. En este procedimiento, se introducen 2 mL de muestra bruta o diluida en cada tubo y se calientan a $150^\circ C$ durante 2 horas, en un reactor HACH, con un oxidante fuerte, dicromato potásico. Los compuestos orgánicos oxidables reaccionan, reduciendo el ion dicromato a ion crómico verde (Cr^{3+}). La determinación resulta de una medida directa de la cantidad de ion Cr^{3+} producido. Los tubos contienen también

iones de plata y de mercurio. La plata interviene como catalizador y el mercurio evita las posibles interferencias generadas por los cloruros.

La lectura se realiza, tras enfriar los tubos, en un espectrofotómetro especial para este tipo de medidas (HACH DR/2010, programa 435, para un rango de concentración de 0-1.500 mg.L⁻¹ y 620 nm de longitud de onda), dándonos directamente la concentración de materia orgánica de las muestras.

En ambos casos los resultados se expresan en mg de O₂ necesarios para oxidar un litro de muestra (mg.L⁻¹).

II-3.2. Carbono Orgánico Total (COT) y carbono total (CT)

El carbono soluble ha sido medido con un analizador DOHRMANN DC-80. La técnica consiste en una oxidación U.V. a baja temperatura en un medio fuertemente oxidante (persulfato de potasio saturado en oxígeno). El aparato previamente calibrado nos da un valor expresado en mg de carbono por litro de muestra (mg.L⁻¹).

Para la medición del CT, la muestra se inyecta directamente en el aparato, diluyéndola tanto como sea necesario con agua destilada con el fin de alcanzar el rango de medida. La medición del COT necesita una decarboxilación previa, por lo que la muestra se diluye 1:2 con ácido ortofosfórico al 10 % y se burbujea con oxígeno durante 5 min. La acidificación permite convertir las especies carbonadas en CO₂ que el burbujeo elimina. Cuando las dos medidas se realizan de una misma muestra, se puede calcular el carbono inorgánico (CI) por diferencia.

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI}$$

II-3.5. Alcalinidad Total

Considerada generalmente como la medida de la concentración de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos presentes en la muestra, también puede incluir boratos, fosfatos y otras bases presentes.

La alcalinidad ha sido analizada mediante la valoración con un ácido fuerte (HCl 0,1 N), determinando el volumen necesario de ácido para llevar el pH de la muestra hasta un valor de 4,3. La medida se realiza con la ayuda de un pH-metro y los resultados son expresados como g.L⁻¹ de CaCO₃, aplicando la siguiente fórmula:

$$AT = \frac{V_1 \times N \times 1000}{V_2}$$

siendo:

V₁: volumen de ácido consumido.

V₂: Volumen de muestra utilizado.

N: Normalidad de la solución de ácido.

II-3.3 Ácidos Grasos Volátiles

Según las reacciones metabólicas de los procesos anaerobios, la acumulación de ácidos grasos volátiles en el digestor es síntoma inequívoco de desestabilización causada por un desacople en las cinéticas de las reacciones de producción y eliminación de los mismos.

Los ácidos grasos volátiles determinados son el ácido acético, propiónico, butírico, isobutírico, valérico e isovalérico. El análisis se realiza por cromatografía gaseosa con un aparato CHROMPACK C 9000 acoplado a un detector de ionización de llama y a un integrador Shimadzu CR 3A. Los distintos ácidos son separados por adsorción en una columna capilar Econocap FFAP, cuyas

medidas son 18 metros de longitud y 0,53 mm de diámetro. Las condiciones de operación utilizadas eran la siguientes:

- Temperatura del horno: de 80 a 120°C con un gradiente de 10°C/mn.
- Temperatura de inyección: 250°C
- Temperatura del detector: 275°C
- Gas portador (N₂): 335 kPa
- Presión de aire: 140 kPa
- Presión de H₂: 150 kPa

Todas las medidas se realizaron con un patrón interno compuesto por ácido etil-2-butírico en una solución al 5 % de ácido fosfórico. El aparato fue calibrado a cada uso con una solución patrón que contenía los seis ácidos grasos y el patrón interno en una proporción 1:1.

II-3.4. Nitrógeno Total Kjeldahl (NTK)

Este método permite medir el nitrógeno orgánico (proteínas, péptidos, urea...) y amoniacal, sin tener en cuenta el nitrógeno de los nitritos y los nitratos. El aparato utilizado es un BUCHI 316.

El nitrógeno en primer lugar es mineralizado en caliente en medio ácido (H₂SO₄ + Catalizador de Kjeldahl) transformándose en sulfato de amonio. Después de la alcalinización con sosa (al 30 %), el amonio es destilado durante 6 minutos y recogido en una solución ácida (ácido bórico saturado). Posteriormente se realiza la medida por titulación con HCl (0.02 N) en presencia de un indicador de rojo de metilo y verde bromocresol.

II-3.6. Sólidos Totales y Sólidos Volátiles

Esta medida tiene como objetivo determinar el contenido en materia seca y materia orgánica (volátil a 550°C) de una muestra, representando ésta última una medida de la concentración en biomasa.

Estos fueron determinados sólo en el caso del SBR anaerobio alimentado con efluente de lechería. Los ST se calcularon a partir de la pérdida de peso a 105°C durante las 24 horas de un volumen conocido V de muestra. Los STV se determinaron tras la calcinación de la misma en un horno a 550°C, hasta peso constante (aproximadamente dos horas). El resultado se obtiene a partir de la fórmula siguiente:

$$ST = \frac{P_2 - P_1}{V} \cdot 1000 \qquad SV = \frac{P_2 - P_3}{V} \cdot 1000$$

siendo:

ST: Sólidos totales (g.L⁻¹).

SV: Sólidos volátiles (g.L⁻¹).

P₁: Tara de la cápsula vacía (g).

P₂: Peso de cápsula + muestra tras 24 h a 105°C.

P₃: Peso de cápsula + muestra tras 2 h a 550°C.

V: Volumen de muestra (L).

II-3.7. Sólidos en Suspensión Totales y Sólidos en Suspensión Volátiles

Se realizaron medidas de los sólidos en suspensión totales (SST) y los sólidos en suspensión volátiles (SSV) tanto en la fase líquida, a la salida del reactor y del interior del mismo, como del material de soporte colonizado, en el ASBBR.

En la fase líquida

Todas las muestras fueron previamente centrifugadas a 20.000 r.p.m. durante 15 min. El sobrenadante se desechó y el pelet se resuspendió en agua destilada. A partir de este último se realizó el análisis en las mismas condiciones descritas para los ST y SV, obteniendo así los SST y los SSV. Los resultados fueron expresados en g.L⁻¹.

Adheridos al soporte

Para la determinación de la materia volátil adherida al soporte, las muestras son previamente lavadas con agua destilada con el fin de eliminar las materias sólidas intersticiales o materias volátiles en suspensión que no forma parte de la biomasa adherida. El procedimiento es análogo al realizado en el apartado II-3.7., teniendo en cuenta, en este caso, el volumen de la muestra en reposo (mgSBV.mLsoporte⁻¹):

$$SVF = \frac{P_2 - P_3}{V}$$

El soporte sin colonizar puede sufrir una pérdida de masa cuando se calcina a 550°C. Por lo que es necesario introducir una corrección en la que se tenga en cuenta esta pérdida. Para determinarla se toma una masa conocida de soporte (P'₁) que se calcina a 550°C durante dos horas y se realiza el mismo cálculo que para el soporte colonizado con respecto al volumen de la muestra en reposo (P'₂). La aplicación de dicho factor de corrección nos permite conocer la cantidad real de sólidos volátiles adheridos al soporte que representan la biomasa (mgSBV.mLsoporte⁻¹):

$$SVF = \frac{P_2 - P_3}{V} \cdot \frac{P'_2 - P'_3}{V'}$$

II-3.8. Determinación de la producción de biogas

La producción de biogas es un parámetro indicativo de la biodegradabilidad del effluente problema, los gases producidos son el producto final del metabolismo de las bacterias anaerobias (vía catabolismo). Además, el análisis de su composición, sobre todo del metano y el dióxido de carbono, nos proporciona una medida indirecta de la actividad de las bacterias metanogénicas y de la evolución de la alcalinidad (equilibrio carbónico).

Medida de la composición de biogas

La medida de la producción de gas se realizó por cromatografía en fase gaseosa inyectando 1mL de gas tomado directamente de la salida del reactor. El aparato utilizado es un SHIMADZU GC 8A equipado de un detector catarométrico y asociado a un integrador Shimadzu CR 3A. El horno estaba equipado de dos columnas: una precolumna de 0.5 m de longitud rellena de gel de sílice para separar el CO₂ del resto de componentes y de una columna de 2 m de longitud que separa gracias a un tamiz molecular los otros gases: H₂, O₂, N₂, CH₄. La condiciones de operación fueron:

- Gas vector: argón a 300 kPa (3 bar).
- Temperatura del horno: 35°C.
- Temperatura del detector: 100°C.

La calibración del aparato se realiza mediante un patrón de concentración conocida de CO₂, H₂, O₂, N₂ y CH₄. Los resultados se expresan en porcentaje (v/v).

Medida del volumen de biogas

El volumen de gas fue determinado en la primera experiencia realizada, ASBR alimentado con aguas de matadero, por un contador volumétrico de aguja SCHLUMBERGER. A la salida del resto de los reactores se conectó un caudalímetro másico AALBORG que medía en continuo, basado en la masa molecular, el caudal de biogas producido.

Este tipo de caudalímetros están comercialmente calibrados para medir caudal de aire, por lo que para poder conocer el caudal real de biogas tuvieron que ser calibrados con un patrón. Este estaba compuesto por un 30 %CO₂ y 70 %CH₄. A partir de los caudales obtenidos para el patrón, se realizaron curvas de calibración, pudiendo así corregir los caudales para el gas apropiado, el biogas. Posteriormente se comprobó que la variación en composición del biogas, en CO₂ y CH₄, no afectaba de forma significativa las lecturas realizadas por el caudalímetro, por lo que no fue necesario tener en cuenta ningún factor de corrección de variación de la composición.

Los datos medidos por el caudalímetro eran registrados y tratados por el software Control-BUFFER, permitiendo su visualización, en forma de curvas, en el ordenador. Se realizaba un registro del caudal cada dos minutos. La cantidad total de biogas producido por ciclo se obtuvo mediante la integración de los caudales medidos en cada registro con respecto al tiempo, es decir, con respecto a la duración del ciclo.

II-3.9. Cuantificación de la biomasa viva

La cantidad de biomasa viva se determinó mediante el análisis de la concentración de fosfato unido a fosfolípido. La técnica utilizada fue propuesta por (Arnaiz *et al.*, 1998; Arnaiz, 2000). El procedimiento analítico fue el siguiente:

A. Extracción de lípidos.

1. En un tubo con tapón de rosca de 70 mL se añade a un volumen de muestra conocido 20 mL de cloroformo + 20 mL de metanol + 20 mL de agua destilada.
2. La mezcla de extracción se agita durante 10 minutos y se espera una perfecta separación de las fases (mínimo 2 h).
3. Se retira la fase acuosa por aspiración, con ayuda de una bomba, para facilitar la extracción del cloroformo.
4. Se dosifican alícuotas de 5 mL en un tubo de cristal de tapón de rosca. En este punto se pueden almacenar los lípidos extraídos a -20°C .

B. Liberación del fosfato unido a fosfolípidos.

1. Se elimina el cloroformo en corriente de N_2 .
2. Se añaden 2,7 mL de persulfato potásico (5 g de persulfato potásico en 100 mL de ácido sulfúrico H_2SO_4 0,36 N).
3. Se colocan los tubos en una estufa durante 1 hora a 105°C .

C. Determinación colorimétrica del fosfato liberado.

1. Se añaden 0,6 mL de molibdato amónico (2,5 % de $(\text{NH}_4^+)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$ en H_2SO_4 5,72 N) y se esperar 10 minutos.
2. Se añaden 2,7 mL de una solución de verde malaquita en polivinilalcohol (0,111 % de polivinilalcohol disuelto en H_2O_d a 80°C . Dejar enfriar y añadir verde malaquita al 0,011 %). Esperar 30 minutos.
3. Lectura en un espectrofotómetro a 610 nm. El cero se hace exactamente igual que las muestras a partir del punto B.2.

Todos los reactivos utilizados eran de gran pureza. El material de vidrio empleado fue lavado con detergente sin fosfatos. La concentración de fosfato fue calculada mediante una recta patrón realizada a partir de la digestión de distintos volúmenes de una solución 1 mM de glicerol-fosfato. Los resultados se expresan como concentración de fosfatos en nmol.mL^{-1} .

II-3.10. Observación al microscopio óptico

Para observar la colonización de las partículas se utilizó un microscopio óptico OLYMPUS BX 60 y fueron fotografiadas por una cámara asociada al mismo OLYMPUS OM 4TI.

II-4. PARÁMETROS Y CÁLCULOS

El seguimiento de los distintos ASBR, de mezcla homogénea y fluidizado, ha permitido definir sus parámetros de funcionamiento.

Los cálculos efectuados se presentan en la tabla II-2:

Parámetro	Cálculo	Unidad
Carga volumétrica aplicada ^(*)	$CVA = \frac{Q_a S_o}{V_r}$	$\text{gDQO} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$
Carga másica aplicada	$CMA = \frac{CVA}{X}$	$\text{gDQO} \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$
Tiempo de retención hidráulico	$TRH = \frac{V_r}{Q_a}$	días
Rendimiento eliminación DQO _t	$Y_{DQO_{total}} = \frac{(S_{T0} - S_T)}{S_{T0}} \cdot 100$	%DQO _t
Rendimiento de eliminación DQO _s	$Y_{DQO_{so\text{ soluble}}} = \frac{(S_{S0} - S_S)}{S_S} \cdot 100$	%DQO _s
Velocidad de consumo de sustrato	$r_s = CVA \cdot Y_{DQO_s}$	$\text{gDQO}_{elim} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$
Velocidad específica de consumo de sustrato	$q_s = \frac{r_s}{X} = \frac{CVA \cdot Y_{DQO_s}}{X}$	$\text{gDQO}_{elim} \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$
Rendimiento de producción de biogas	$Rdt. = \frac{V_{gas}}{Q_a \cdot S_{T0} \cdot Y_{DQO_t}}$	$\text{L} \cdot \text{gDQO}_{elim}^{-1}$

^(*) Para el cálculo de la carga volumétrica aplicada en el ASBR fluidizado se tuvo en cuenta como volumen útil el volumen ocupado por la fase líquida, considerando en reposo el material de soporte.

Tabla II-2. Cálculos efectuados durante el seguimiento de los reactores.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III-1. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN Y CONDUCCIÓN AUTOMÁTICA.

III-1.1. Introducción

En esta primera parte de los resultados obtenidos se va a presentar el estudio de las bases de funcionamiento del reactor anaerobio en modo secuencial y la posibilidad de una conducción automática. Tres sistemas experimentales, de 5 L de volumen, reactores de mezcla homogénea, fueron operados. Dos de ellos destinados a estudiar la capacidad del ASBR tratando efluentes con diferente concentración y naturaleza orgánica y un tercero, para verificar la posibilidad de operar de forma automática los reactores anaerobios discontinuos.

En primer lugar, se describirá detalladamente el comportamiento de dos ASBR, uno tratando aguas residuales de matadero, de baja carga orgánica y otro, aguas residuales de industria láctea, efluente con alta concentración en materia orgánica. El punto de interés principal será la evolución del sistema, tras el aumento progresivo de la carga volumétrica aplicada, siendo operados de forma intensiva hasta su capacidad máxima de depuración.

Posteriormente, serán mostrados los resultados del estudio de la cinética de degradación del sustrato a lo largo de un ciclo, así como el seguimiento en continuo de la velocidad de producción de biogas y como a partir de ellos es posible operar automáticamente el sistema y eliminar periodos de reposo y/o sin operación.

III-1.2. Bases de funcionamiento del ASBR

El objetivo de esta etapa fue el estudio de los principios básicos de operación del ASBR tratando aguas residuales generadas por la industria agroalimentaria. Para ello, se llevó a cabo el aumento progresivo de la carga orgánica hasta el máximo soportado por el sistema, observando el comportamiento y la capacidad depurativa del mismo tratando efluentes de alta y baja carga. Los reactores trabajaron con ciclos de duración fija durante toda la experiencia, por lo que para el aumento de la carga se incrementaba el volumen de alimentación. El criterio elegido para el aumento de la carga aplicada fue: una tasa de depuración de la DQO_s por encima del 80 %, una baja concentración o ausencia de AGVs en el efluente y el volumen de biogas producido.

III-1.2.1. Reactor anaerobio discontinuo tratando agua residual de matadero

Inoculación del reactor

La siembra del reactor fue realizada al 20 % sobre un volumen útil de 3.5 L obteniendo una concentración de SSLM de 6 g.L⁻¹. El inóculo utilizado provenía de un digestor de mezcla homogénea para el tratamiento de vinazas de destilería localizado en LBE-INRA (Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement-Institut de Recherche Agonomique), Francia.

Características del efluente

El agua residual fue recogida directamente en el punto de producción, matadero de Narbonne (Aude, Francia), tras un pretratamiento consistente en desbaste, para eliminación de partículas sólidas de gran tamaño, desengrase y desarenado. Una vez recuperada se mantuvo a 4°C para evitar posibles cambios en su composición.

La concentración de materia orgánica en DQO total del agua residual (tabla III-1) varió entre 3.1 y 4.6 g.L⁻¹ y la DQO soluble entre 1.4 y 3 g.L⁻¹, representando una media del 53 % de la DQO_t. La concentración de sólidos totales en suspensión fluctuó, a lo largo de la experiencia, entre 0.6 y 2.36 g.L⁻¹. Estas fluctuaciones en la composición fueron debidas a las diferentes tomas del efluente realizadas en el matadero. La relación DBO/N/P media fue de 100/17/2 que comparada con los valores promedios orientativos para los sistemas anaerobios, DBO/N/P: 100/0.5/0.1 (Aznar y Jimenez, 1993a; Fernández-Polanco, 1987), representó operar con concentraciones en exceso de nitrógeno y fósforo.

Parámetro	Concentración (g.L ⁻¹)
DBO ₅	1.75
DQO _T	3.1-4.6
DQO _s	1.4-3
SST	0.62-2.36
NTK	0.292
P _T	0.036

Tabla III-1. Composición del agua residual de matadero

Ciclos de funcionamiento

El reactor funcionó durante 3.2 meses con una sucesión de ciclos de 12 horas (figura III-1). La operación se llevó a cabo a 35°C.

Para el aumento de la carga orgánica aplicada se realizó un aumento progresivo del volumen de alimentación sin modificar la concentración del influente.

La estrategia de operación empleada fue alimentar rápidamente el reactor, con relaciones entre el tiempo de alimentación y el tiempo de reacción menores de 0.1, a lo largo de la experiencia. El reactor fue agitado de forma continua durante la fase de llenado hasta el final de la fase de reacción. La fase de decantación representó un 6.25 % de la duración total del ciclo, tal y como se muestra en la figura III-2.

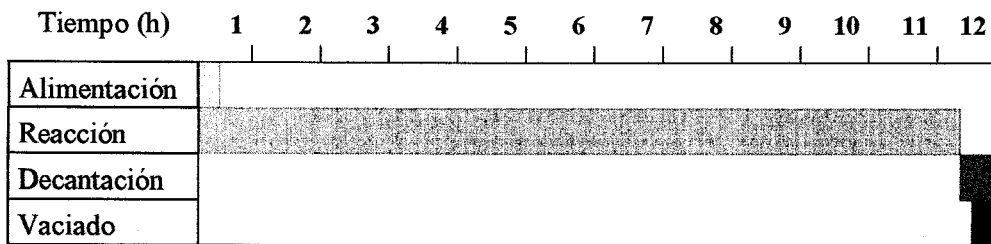


Figura III-1. Fases de operación en el ASBR tratando aguas de matadero

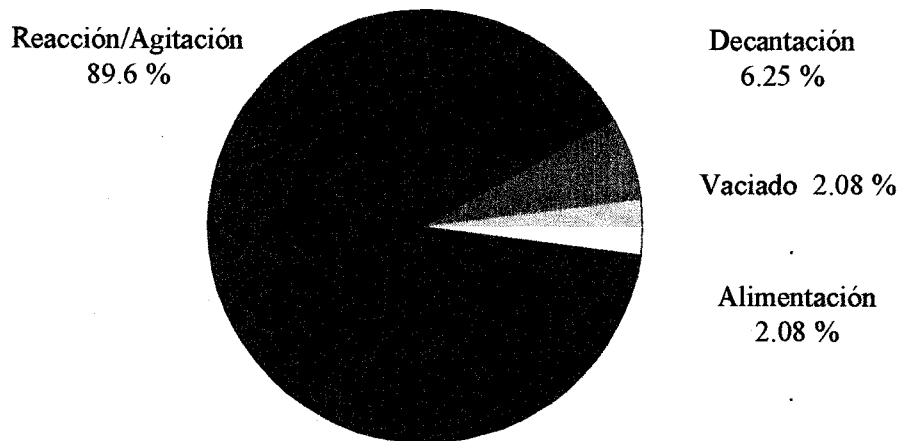


Figura III-2. Distribución de las fases de operación con respecto a la duración total del ciclo en el ASBR tratando aguas de matadero

La distribución de tiempos que está representada en la figura III-1 se corresponde con la COA inicial. Los tiempos de reacción y de decantación totales permanecieron constantes, mientras que los tiempos de vaciado y de alimentación aumentaron proporcionalmente con la COA al sistema. En los últimos 8 días, a causa del gran volumen que debía ser añadido para aumentar la carga aplicada al sistema, la frecuencia de los ciclos tuvo que ser aumentada. Entonces, se realizaron 3 ciclos de 8 horas por día, repartidos entre alimentación, reacción, decantación y descarga.

Evolución del sistema y características del efluente tratado

La evolución de la carga entrante (expresada en $\text{kgDQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$) está representada en la figura III-3. Se puede ver que la carga evolucionó de 0.5 a $6.1\text{ kgDQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, durante la experiencia, y que el TRH disminuyó de 6.6 a 0.62 días. El volumen de alimentación se mantuvo constante durante los primeros 22 días, tiempo necesario para la adaptación de los lodos y la estabilización del sistema, y posteriormente fue aumentado un 20 % todas las semanas.

Las fluctuaciones observadas en la curva representada para la carga aplicada, están ligadas a las variaciones en la concentración de carbono en el influente, como se puede ver en la figura III-4. A pesar de estas fluctuaciones, tanto en la DQO total como soluble en el influente, la DQO en el efluente tratado permaneció casi constante, con valores medios de $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $0.16\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente, para cargas aplicadas entre 0.6 y $3.6\text{ kgDQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$. Excepto en la etapa de adaptación (primeros 22 días), donde se obtuvieron puntualmente valores inferiores a $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, la concentración de AGVs en el efluente tratado fue igual a cero. Este resultado nos indicaba que las reacciones de conversión de substrato y consumo de AGVs habían terminado, pudiendo así suponer que la materia orgánica restante no era biodegradable o bien, se trataba de compuestos persistentes bajo las condiciones específicas de este estudio. La DQO_s remanente

en el efluente tratado, para cargas menores de $3.6 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, representó un 8% de la DQO_s del influente o DQO_s inicial.

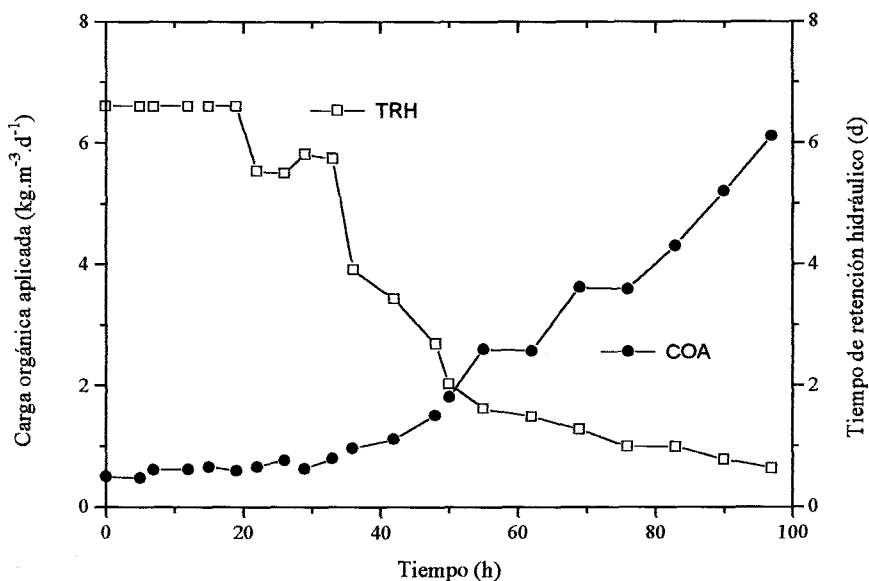


Figura III-3. Evolución de la carga aplicada al sistema y el tiempo de retención hidráulico en el ASBR tratando aguas de matadero.

Para cargas superiores la concentración en materia orgánica a la salida del reactor aumentó, pero la DQO_s se mantuvo siempre por debajo de $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. La concentración de AGVs aumentó a $270 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, para la carga orgánica aplicada más elevada ($6.1 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$), lo que nos indicó que la duración de los ciclos no era suficiente para que el sistema pudiera acabar de degradar la materia orgánica aplicada. No obstante, fue la única ocasión en la que se observaron AGVs en el efluente tratado. Aunque se eligió alimentar de forma rápida el reactor, con relaciones entre el tiempo de alimentación y el tiempo de reacción menores de 0.1, la utilización de bajas relaciones S_0/X_0 , en torno a $0.3 \text{ gDQO} \cdot \text{gSSV}^{-1}$, favoreció un buen desarrollo del proceso, sin inhibición por acumulación de AGVs, tal y como se ha sido descrito en la literatura (Bagley y Brodkorb, 1999; Kennedy y Lentz, 2000).

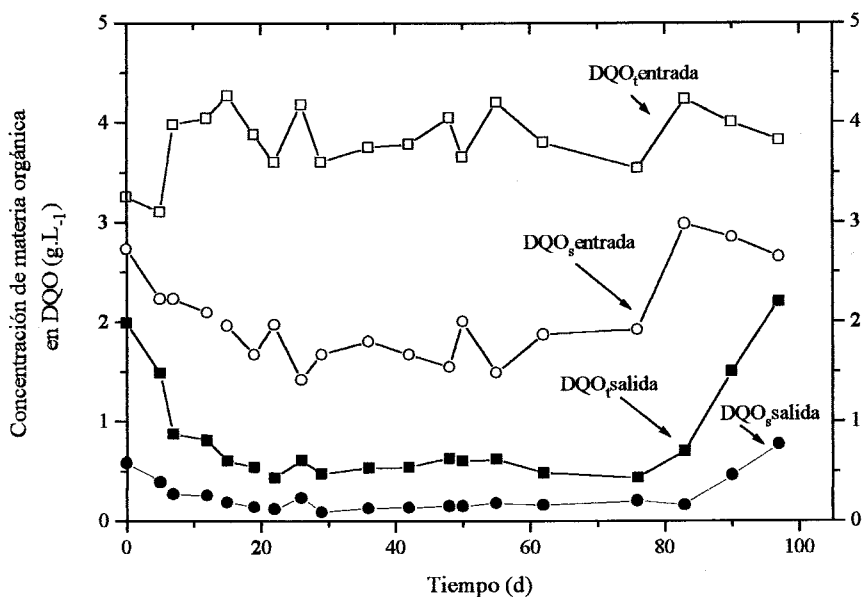


Figura III-4. Evolución de la DQO a la entrada y salida del ASBR tratando aguas de matadero

El pH en el reactor fluctuó entre 7.0-7.6 y la alcalinidad entre 3.0-1.5 gCaCO₃.L⁻¹, no fue necesario tomar ninguna medida para el ajuste del pH.

Los sólidos en suspensión en el efluente tratado, a pesar de las fluctuaciones que hubo en la alimentación (figura III-5) y tras el periodo de arranque, se encontraron por debajo de 1.5 g.L⁻¹. Para cargas comprendidas entre 0.5 y 3.6 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, el valor promedio fue de 0.7 g.L⁻¹, para cargas superiores fue de 1.35 g.L⁻¹ (figura III-6). Al igual que en los sistemas aerobios, se pudo apreciar durante la fase de decantación, la formación de agregados o flóculos que sedimentaban permitiendo la separación sólido-líquido (sobre todo para COA inferiores a 3.6 kgDQO.m⁻³.d⁻¹), sin embargo, el sobrenadante permanecía siempre algo turbio.

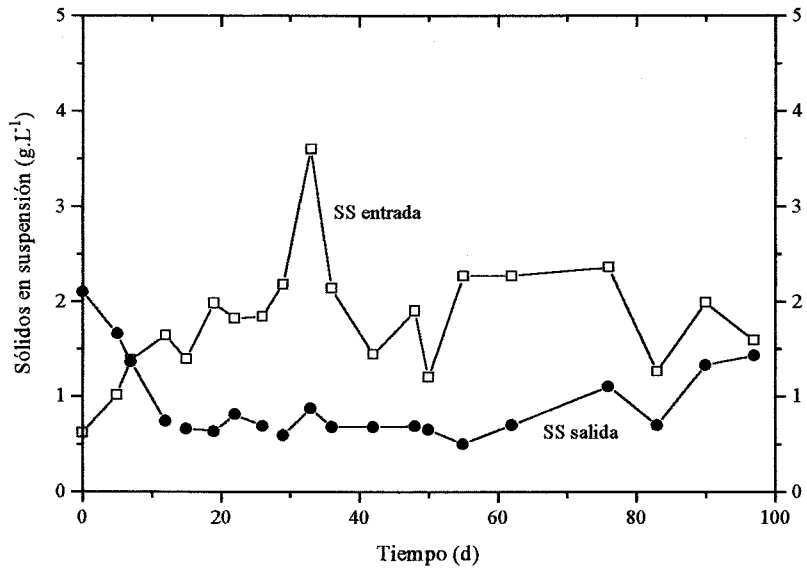


Figura III-5. Evolución de los sólidos en suspensión a la entrada y salida en el ASBR tratando aguas de matadero.

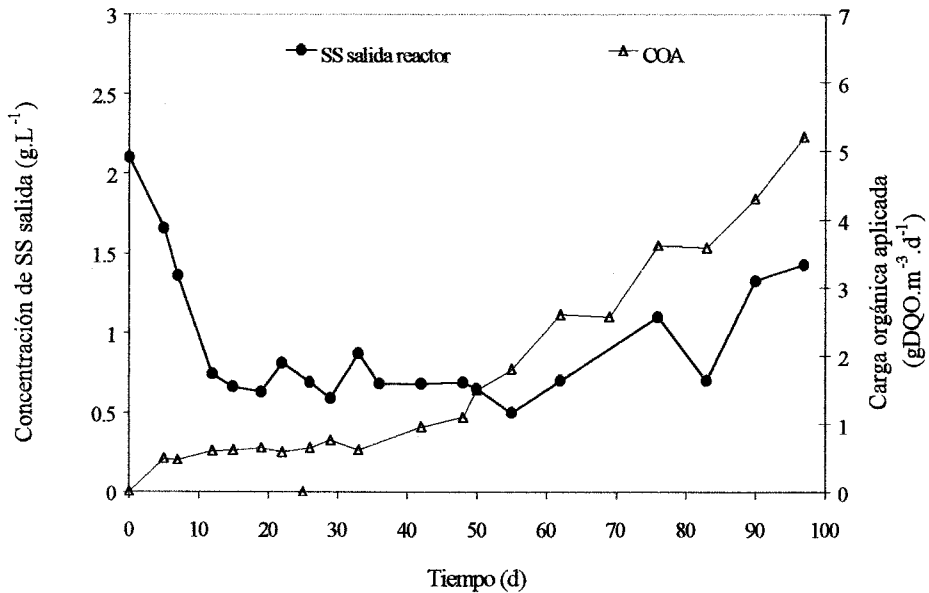


Figura III-6. Evolución de COA y la concentración de SS en el efluente de salida en el ASBR tratando aguas de matadero

La concentración de sólidos en suspensión en el reactor, partiendo de una concentración inicial de 6 g.L^{-1} , disminuyó durante los primeros días de operación, correspondiéndose con el periodo de estabilización de reactor, como se muestra en la figura III-7. Una vez estabilizado el sistema, la concentración siguió una progresión en alza, alcanzando un valor de 8.8 g.L^{-1} . Este aumento se produjo en el rango de COAs entre 0.6 y $4 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, descendiendo posteriormente, para COAs entre 4 y $6.1 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, hasta 5.9 g.L^{-1} .

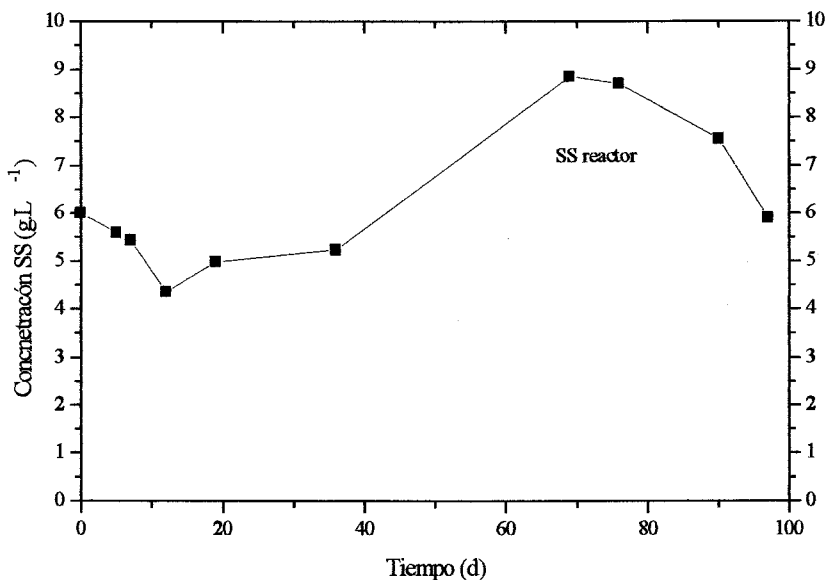


Figura III-7. Evolución de la concentración de SS en el ASBR tratando aguas de matadero

La figura III-8, representa la evolución del rendimiento de depuración frente a la carga orgánica aplicada al sistema. La tasa de depuración para la DQO_s se mantuvo por encima del 80 %, incluso para cargas orgánicas aplicadas de $5.2 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, aunque para la DQO_t , comenzó a degradarse debido al aumento de la concentración de sólidos en el efluente tratado. Este valor para la carga aplicada es comparable a las encontradas por Massé y Masse (2001).

Tratando un efluente de matadero con una concentración en materia orgánica de 7.5 gDQO.L^{-1} , alcanzaron una COA de $4.93 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ y una tasa de depuración en torno a 90 %, utilizando un ASBR con agitación intermitente a 30°C . Observaron, al igual que en nuestro caso, una importante pérdida de biomasa causada por las turbulencias generadas durante la fase de decantación. La disminución de la tasa de depuración para la DQO_t fue, también, observada por Morris *et al.* (1998) para efluente de matadero, especialmente a pequeños TRHs, del orden de 0.75 días.

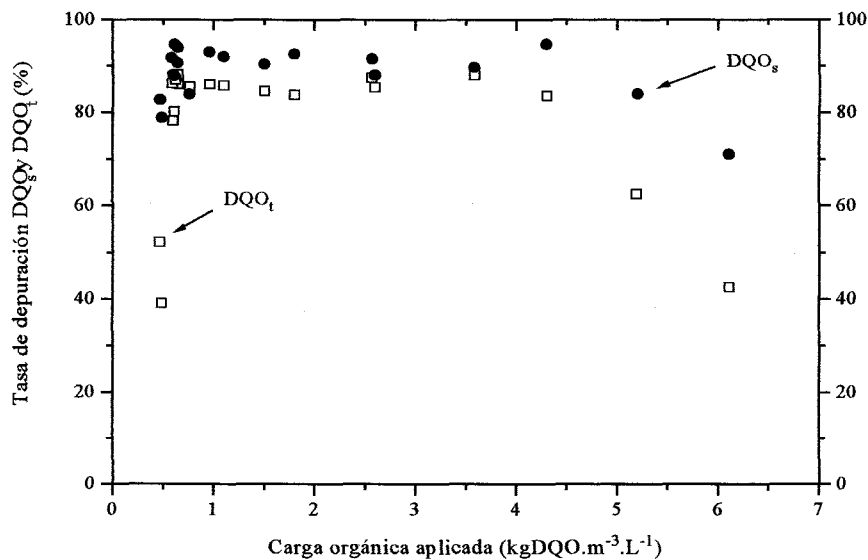


Figura III-8. Evolución de la tasa de depuración en DQO_t y DQO_s frente a la carga orgánica aplicada, ASBR tratando aguas de matadero

Para el mismo efluente de este estudio y con un reactor piloto de lecho fijo (2 m^3), Habouzit (Habouzit, 2001) mostró que el TRH mínimo se situó entre 16 y 12 horas, lo que correspondía a cargas orgánicas de 4.6 y $6.2 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, y rendimientos de eliminación de la DQO_s entre un 73 y un 83 %. De esta forma, los resultados obtenidos tras la experiencia en ASBR con cultivo en suspensión

(para el mismo agua residual), resultaron estar muy próximos a los obtenidos en un lecho fijo.

La mayor producción de gas se obtuvo a una carga orgánica aplicada medida en DQO de $6.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ y un TRH de 0.62 días: $2.86 \text{ L}\cdot\text{L}_{\text{reactor}}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. El rendimiento de biogas promedio del sistema fue de $0.5 \text{ L}_{\text{biogas}}\cdot\text{gDQO}_{\text{elim.}}^{-1}$.

III-1.2.2. Reactor anaerobio discontinuo tratando aguas residuales de la industria láctea

Inoculación del reactor

El inóculo utilizado para la siembra del reactor provenía de una laguna anaerobia para el tratamiento de efluente vinícola, localizada en una parcela de experimentación del LBE-INRA. El reactor, con un volumen útil de 3.5 L, fue llenado con una proporción al 50 % del inóculo y del agua residual ya tratada por otro reactor. La concentración de ST y de SV del lodo fue de 22.7 y 11.8 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Características del efluente

El agua problema, simulando un agua residual de una industria láctea, se preparó a partir de leche pasteurizada desnatada cuya concentración en materia orgánica tenía un valor promedio de $100 \text{ gDQO}\cdot\text{L}^{-1}$. La DQO_t del efluente a tratar (tabla III-2) con valores entre $17.6\text{-}22 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, se obtuvo por dilución 1:5 de la misma (leche:agua). La DQO_s representó entre un 70-80 % del total de la materia orgánica. La fracción soluble del carbono orgánico total del mismo, tenía un valor promedio de $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, su pH se mantuvo en torno a 7.4 y la concentración de SST y de SSV fluctuó entre $0.8\text{-}5.45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $0.68\text{-}4.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. No se añadieron a la solución ni nutrientes (P y N) ni oligoelementos. La alimentación se preparó dos veces por semana y permaneció refrigerada a 4°C hasta la entrada al

reactor para evitar posibles contaminaciones. Se observó que la leche diluida, preparada para alimentar al reactor, tenía una fuerte tendencia a la coagulación durante el almacenamiento en frío, motivo por el cual existen grandes fluctuaciones en la concentración de sólidos.

PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN (g.L ⁻¹)
pH	7.4
DQO _t	17.6-22
DQO _s	13.2-18
SST	0.8-3.5
SSV	0.68-3.08
COT	5.0
Ácido acético	0.338
Proteínas	6.4
Glúcidos	10.0
Lípidos	< 0.2
Calcio	0.24

Tabla III-2. Características del efluente lácteo.

Ciclos de funcionamiento

El reactor operó durante 2 meses con una sucesión de dos ciclos de 12 horas por día, repartidas entre alimentación, reacción y decantación. La distribución del tiempo para las distintas fases se puede observar en la figura III-9. Estos tiempos se corresponden a la menor carga orgánica que fue aplicada al sistema ya que, para el aumento de la COA, como para el ASBR tratando agua residual de matadero, se aumentó el volumen de alimentación y en consecuencia, la duración de las fases de alimentación y descarga.

La estrategia de operación fue alimentar el reactor rápidamente, empleando relaciones entre el tiempo de alimentación y el tiempo de reacción menores de 0.1. No obstante, se utilizaron bajas relaciones entre la concentración inicial de sustrato y la concentración de biomasa en el reactor (S_0/X_0), para no tener problemas de inhibición por sustrato o por acumulación por AGVs. Éstas se encontraban dentro de un rango que varió entre 0.086 a 0.15 gDQO.gSSV⁻¹.

El reactor fue agitado desde el comienzo de la fase de llenado hasta el final de la fase de reacción. La duración de la fase de decantación fue fijada, permaneciendo constante durante todo el estudio, en 1 hora y media, dentro de la cual estaba incluido el tiempo requerido para la descarga del efluente tratado.

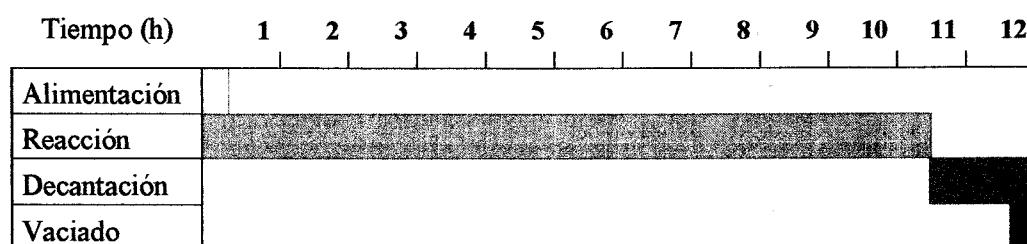


Figura III-9. Distribución de la duración y realización de las fases de un ciclo en el ASBR tratando efluente de industria láctea.

Evolución del sistema y características del efluente tratado

Tras la siembra y puesta en marcha del reactor, se aplicó una carga orgánica de 1.5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ y fue mantenida durante los primeros 15 días de operación (figura III-10), periodo tras el cual fue aumentada 20 ó 30 % todas las semanas, alcanzando un máximo de 6.5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. Al mismo tiempo, el TRH disminuyó de 12.8 a 3.2 días, al final del estudio.

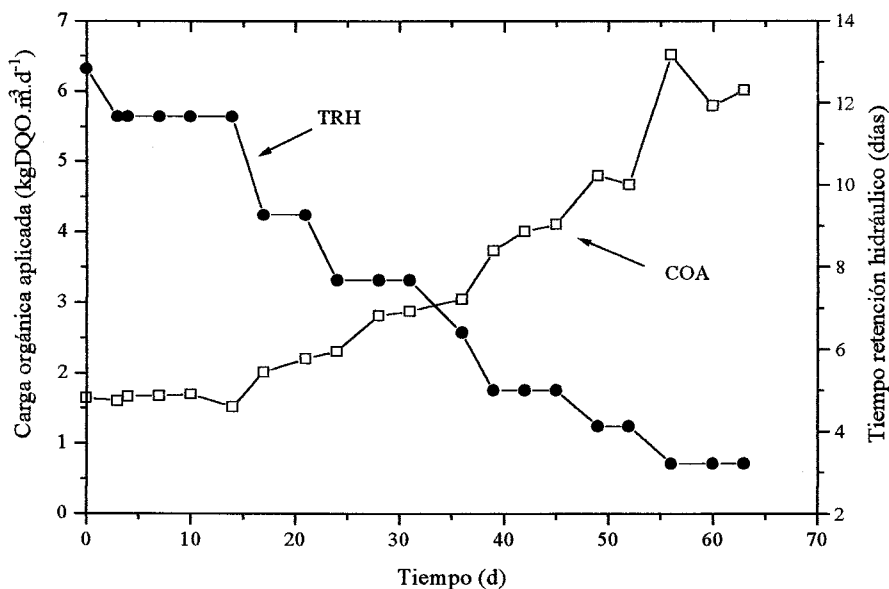


Figura III-10. Evolución de la carga orgánica aplicada y el tiempo de retención hidráulico en el ASBR tratando efluente lácteo

Tanto la DQO_t como la DQO_s en el efluente se mantuvieron prácticamente estables (figura III-11), para todas las cargas aplicadas, con un valor promedio de 1.3 g.L^{-1} y 0.4 g.L^{-1} , respectivamente.

Durante el periodo de estabilización del reactor, primeros 15 días, con una COA media de $1.6 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, se encontraron puntualmente pequeñas concentraciones de AGVs en el efluente de salida, concentraciones que no sobrepasaron los 240 mg.L^{-1} , en ningún caso. Pasado dicho periodo, para cargas superiores, entre 1.6 y $6.5 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, no se volvieron a encontrar AGVs en el efluente tratado hasta el final de la experiencia. La DQO_s que se encontraba en el efluente de salida, 0.4 g.L^{-1} , fue considerada como materia orgánica no biodegradable o recalcitrante, representando un 2.5 % de la DQO_s entrante.

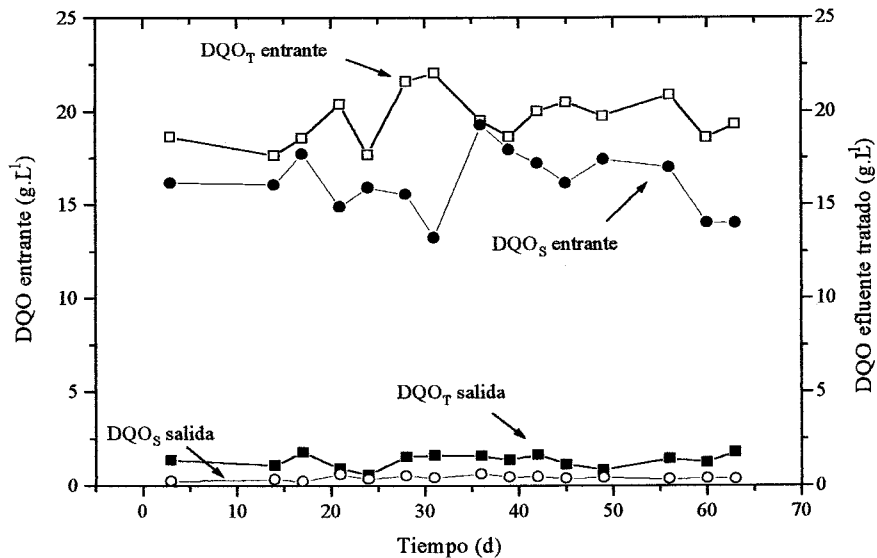


Figura III-11. Evolución de la DQO_t y DQO_s en el influente y efluente tratado en el ASBR tratando aguas de industria láctea.

Aunque, como ya fue comentado anteriormente existían variaciones en la composición en sólidos en suspensión en el influente (Figura III-12), se puede observar que las concentraciones de SST y de SSV a la salida, permanecieron inferiores a 1 g.L^{-1} , con valores medios de 0.73 g.L^{-1} y 0.46 g.L^{-1} , respectivamente, obteniendo rendimientos de eliminación de sólidos de hasta el 91 %.

A partir del tercer día de operación comenzó a realizarse el seguimiento de la concentración de los SSV en el reactor, obteniéndose un valor de 9.2 g.L^{-1} (figura III-13). Esta concentración se fue incrementando regularmente, durante el periodo de estudio, hasta alcanzar una valor de 21.2 g.L^{-1} , al final del mismo. Incluso a estas altas concentraciones, las características de sedimentación del lodo fueron lo suficientemente buenas para que la biomasa decantada quedara retenida en el reactor tras la fase de vaciado.

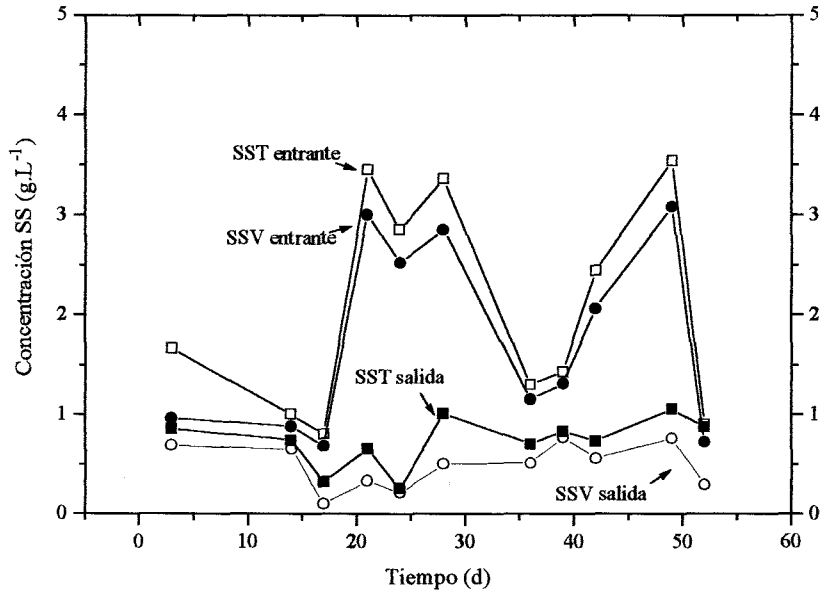


Figura III-12. Evolución de la concentración de SS a la entrada y salida del ASBR tratando aguas de industria láctea

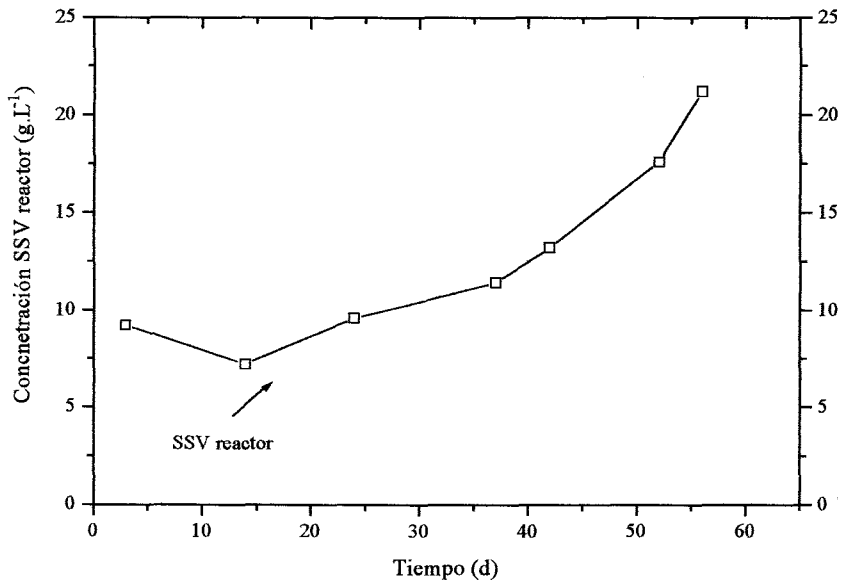


Figura III-13. Evolución de la concentración de SSV en el reactor en el ASBR tratando efluente de la industria láctea

La alcalinidad no sufrió grandes cambios a lo largo del estudio, encontrándose por encima de $3 \text{ gCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, por lo que no se utilizó ningún tipo de regulación, el pH en el reactor se mantuvo entre 7 y 7.5, indicando la eficiencia del proceso de digestión anaerobia (Stronach *et al.*, 1986).

Para todas las cargas aplicadas, la tasa de depuración de la DQO_t , así como la DQO_s , se mantuvo por encima del 90% (Figura III-14), variando entre 90-97 % para la DQO_t y 96-99 % para la DQO_s .

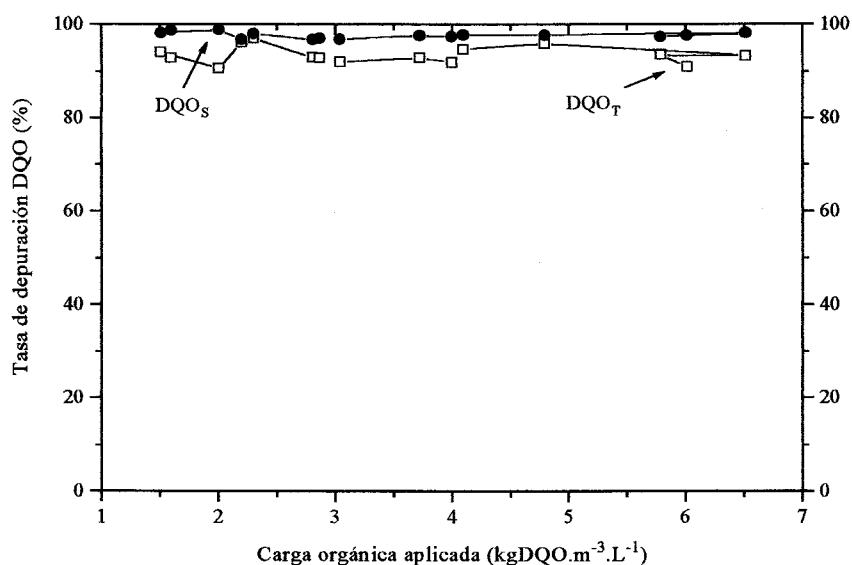


Figura III-14. Tasa de depuración de la DQO total y soluble frente a la COA en el ASBR tratando efluente lácteo.

La carga orgánica específica o carga orgánica másica evolucionó de 0.17 a $0.3 \text{ kgDQO} \cdot \text{kgSSV} \cdot \text{d}^{-1}$, la operación se desarrolló dentro de un rango de valores que coincidían con el rango empleado por (Ndon y Dague, 1997b), en el tratamiento de un efluente reconstituido a base de leche descremada deshidratada. La máxima velocidad específica de sustrato, con un valor de

0.28 kgDQO_{elim.}.kgSSV.d⁻¹, se obtuvo para una COA de 6.5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ y un TRH de 3.2 d. Dichas cargas orgánicas son superiores a las que se encuentran en la bibliografía, pero al mismo tiempo, los estudios desarrollados hasta el momento en ASBR alimentados con aguas residuales de la industria láctica, son difícilmente comparables con los resultados aquí presentados. El agua residual a tratar, leche reconstituida (LDD), era un efluente de baja concentración (<2 gDQO.L⁻¹), las COAs se encontraban en torno a 5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ con rendimientos de eliminación que no superaban el 80 % (Dague *et al.*, 1992), el TRH resultaba ser limitante, siendo para la carga máxima igual a 0.54 días. Cargas orgánicas de tratamiento superiores a las de este estudio sólo se han encontrado cuando se utilizó biomasa granular o bien separación de fases de temperatura. En el primer caso, se consideró que el arranque del reactor había finalizado después de la formación de los gránulos, por lo que estos reactores se caracterizan por tener periodos de arranque más largos que otros sistemas anaerobios (Sung y Dague, 1995). En el segundo caso, Welper *et al.* (1997), consiguieron rendimientos de eliminación de la DQO de 90 % para una COA de 22 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ y un TRH de 18 horas, con dos ASBR en serie a diferentes temperaturas (uno a 55°C y otro a 35°C).

La evolución del volumen de biogas en función de la COA a la largo de la experiencia, está representada en la figura III-15. Se puede observar que ésta fue proporcional al aumento de la COA en todo el rango de aplicación. La producción de biogas varió de 0.55 L_{biogas}.L_{reactor}⁻¹.d⁻¹, para la menor carga aplicada (1.6 kgDQO.m⁻³.d⁻¹) y 2.57 L_{biogas}.L_{reactor}⁻¹.d⁻¹, para la COA más elevada (6.5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹). El rendimiento de biogas promedio del sistema fue de 0.48 L_{biogas}.gDQO_{eliminada}⁻¹.

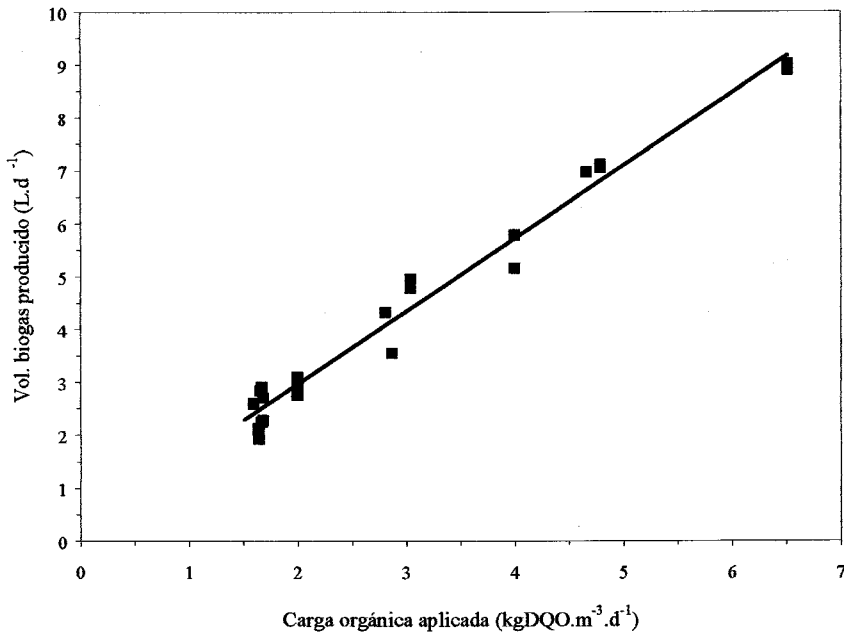


Figura III-15. Evolución de la COA y la producción de biogas en el ASBR tratando efluente lácteo

Para el seguimiento del volumen de biogas producido por el ASBR tratando aguas residual de la industria láctea, se utilizó un caudalímetro másico AALBORG (Apartado II-2.5.). La medida del caudal de biogas fue realizada en línea (*on-line*), registrándose en un ordenador y permitiendo la visualización de las curvas correspondientes en cada ciclo. Par ello, se empleó el software Control-BUFFER (Steyer *et al.*, 1997). De esta forma, fue posible observar los cambios en la producción de biogas durante un ciclo de tratamiento de acuerdo con las distintas COAs.

Las curvas obtenidas fueron muy similares entre sí. La velocidad de producción fue máxima al inicio del ciclo para ir después disminuyendo con el tiempo, alcanzando niveles muy bajos y relativamente estables, al final del ciclo de operación (figuras III-16 a III-21). Los resultados constantes en los primeros

minutos se corresponden con la saturación del caudalímetro durante la alimentación del reactor.

Para una COA de $2 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ y un TRH de 9.26 d, se puede observar que hubo producción de biogas durante las 6 primeras horas de un total de 12 h, duración predeterminada del ciclo de tratamiento (figura III-16). Durante las 6 horas restantes la producción fue prácticamente nula. El volumen promedio total de biogas generado por el sistema a dicha carga fue de $3.087 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$.

El hecho de que existieran tiempos de inactividad, debido a la finalización de la producción de biogas, antes de llegar al final del ciclo, las bajas concentraciones de DQO_s y la ausencia de AGVs en la salida, sugirieron que la carga aplicada al sistema podía ser incrementada.

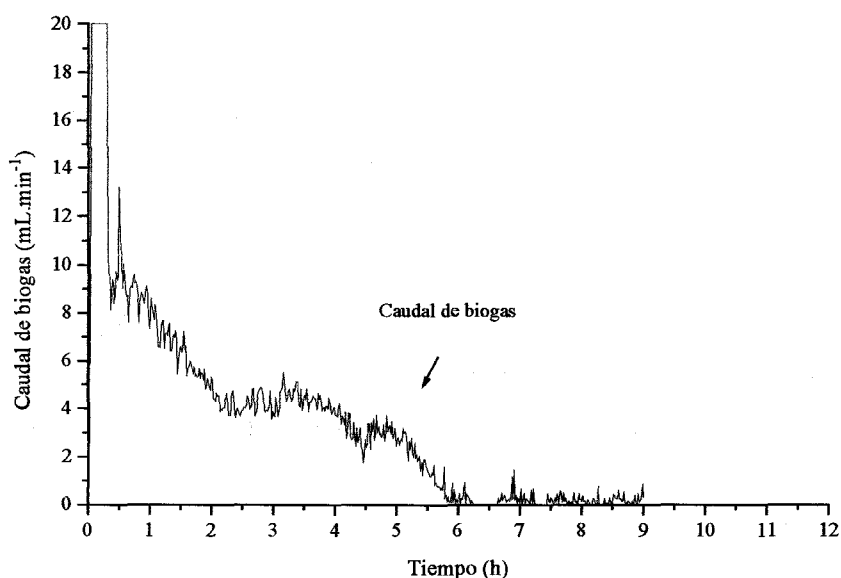


Figura III-16. Velocidad de producción de biogas para una COA de $2 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ en el ASBR tratando efluente lácteo.

Cuando la COA fue aumentada a $2.8 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (figura III-17), se produjo un incremento de la velocidad de producción y el periodo de reacción se prolongó hasta 6 h y media. El volumen total de biogas generado fue $4.32 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$.

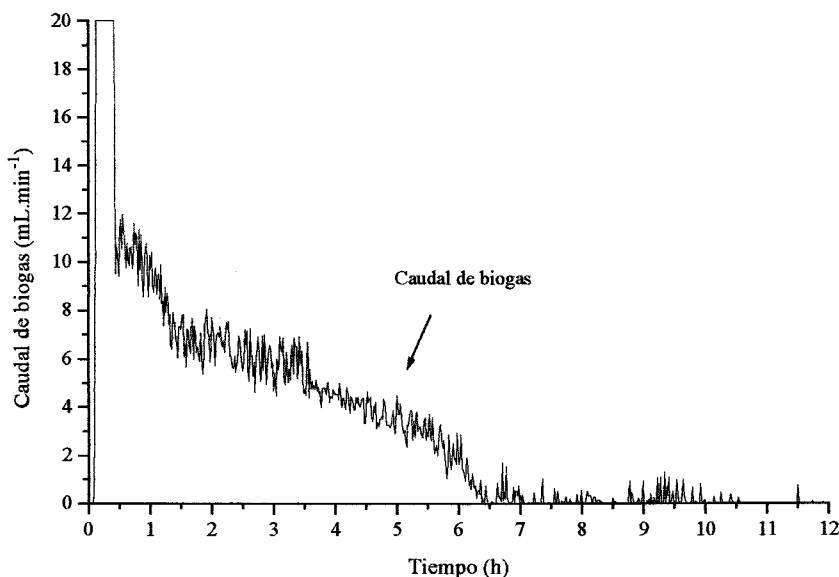


Figura III-17. Velocidad de producción de gas para una COA de $2.8 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ en el ASBR tratando efluente lácteo.

Para cargas orgánicas de $3.9 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, $4.7 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ y $5.7 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, la duración del periodo de producción siguió incrementándose, con tiempo promedios comprendidos entre 7 y 9 horas (figuras III-18 a 20). Los volúmenes de gas total generados fueron de $5.15 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$, $6.16 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$, $7.64 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$. En este rango de COA, aunque la producción de gas descendió a niveles muy bajos, no se detuvo totalmente hasta que el reactor dejó de ser agitado, pudiendo incluso observar, para la carga de $5.6 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, que la gasificación continuó durante la fase de decantación. Esta gasificación provocó una ligera elevación de la altura de la columna de lodos decantados, pero no llegó a perturbar el buen

funcionamiento del reactor. No obstante, la calidad del efluente tratado se encontraba todavía dentro del criterio de operación elegido para el aumento de la carga, por lo que se procedió en consecuencia aumentándola un 30 %.

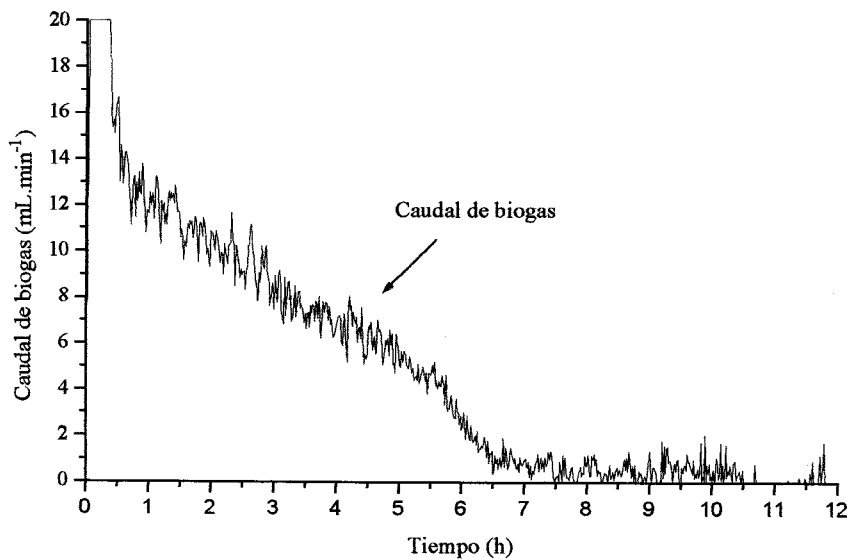


Figura III-18. Velocidad de producción de gas para una COA de $3.9 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ en el ASBR tratando efluente lácteo

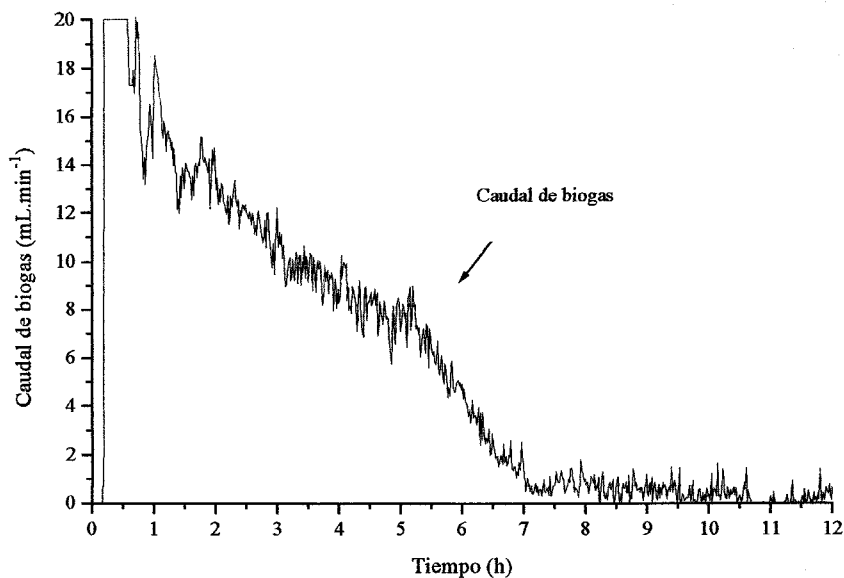


Figura III-19. Velocidad de producción de gas para una COA de $4.7 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ en el ASBR tratando efluente lácteo.

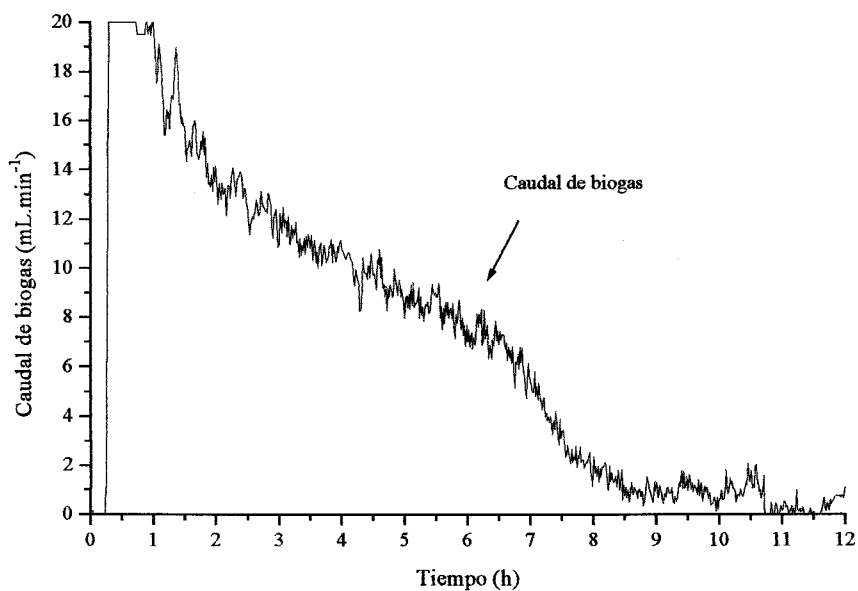


Figura III-20. Velocidad de producción de gas para una COA de $5.7 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ en el ASBR tratando efluente lácteo

En la figura III-21, se encuentra representada la velocidad de producción de biogas para la carga más elevada aplicada al sistema, $6.5 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. El volumen de gas generado alcanzó los 9 L y la velocidad de producción aumentó considerablemente. No obstante, la gasificación durante la fase de decantación fue importante y la sedimentación de la biomasa se vio perjudicada; se observó flotación de los lodos, no considerándose oportuno continuar el régimen de aumento de carga.

Durante el estudio, la carga orgánica fue incrementada y la concentración de biomasa en el reactor fue aumentando progresivamente. Con el incremento del volumen de alimentación, y en consecuencia, de la cantidad de materia orgánica al inicio del ciclo se obtuvo: un aumento de la cantidad de biogas producido por ciclo, la prolongación del tiempo necesario para completar un ciclo de tratamiento y un incremento de la velocidad de producción de biogas instantánea (Figura III-22).

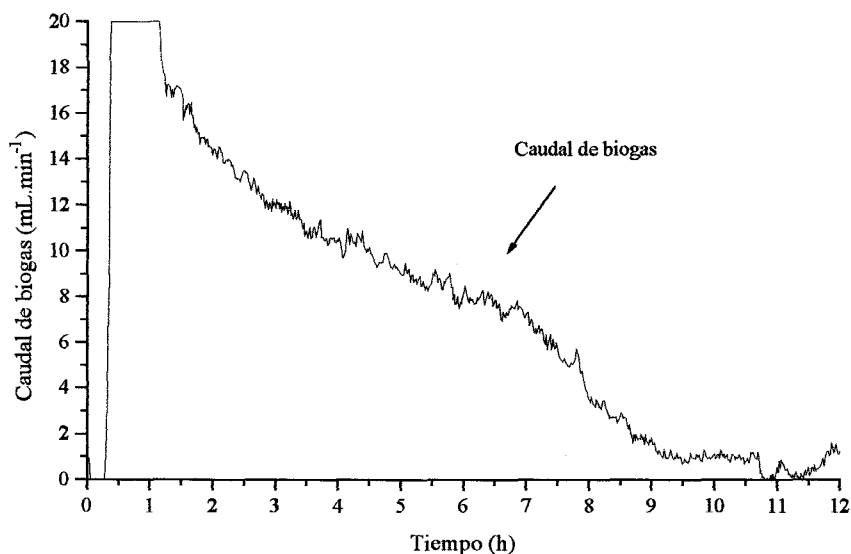


Figura III-21. Velocidad de producción de gas para una COA de $6.5 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ en el ASBR tratando efluente lácteo

El incremento de la concentración de biomasa en el reactor así como el mantenimiento de la actividad de la misma, a lo largo de la experiencia, permitió que la velocidad específica máxima de producción de biogas (expresada como $\text{mLbiogas.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$) permaneciera aproximadamente constante, con un valor promedio de $16 \text{ mL.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$, independientemente de la cantidad de materia orgánica añadida al inicio del ciclo (figura III-23).

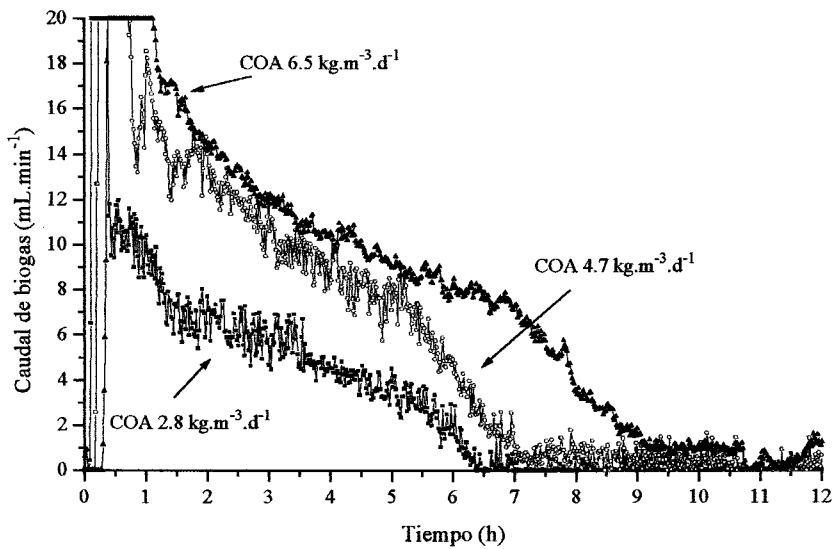


Figura III-22. Velocidad de producción de biogas durante un ciclo para varias cargas orgánicas en el ASBR tratando efluente lácteo.

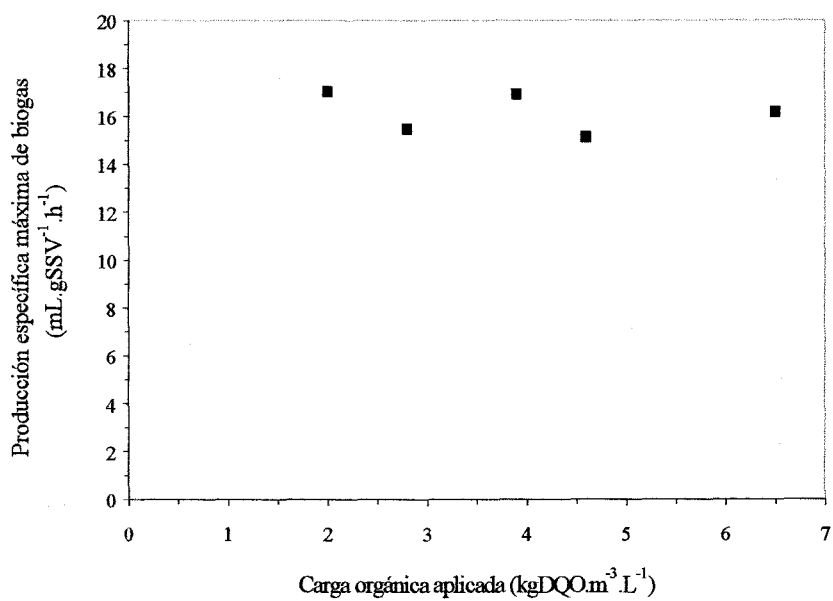


Figura III-23. Producción específica máxima de producción de biogas frente a la COA en el ASBR tratando efluente lácteo

III-1.2.3. Conclusión

Los dos ASBRs funcionaron con una duración de ciclo de operación predeterminada y fija, a lo largo de la experiencia; uno alimentado con efluente de matadero de baja concentración en materia orgánica ($3.5-4.5 \text{ g.L}^{-1}$) y el otro con un efluente lácteo de alta concentración (en torno a 20 g.L^{-1}). En ambos casos los valores de la relación S_0/X_0 se mantuvieron bajos, 0.3 y 0.15 (como promedio) respectivamente, lo que permitió optimizar la actividad metabólica de los microorganismos, trabajando a velocidades máximas de eliminación del sustrato, de acuerdo con la cinética de Monod.

La tasa de depuración para la DQO_s , en el ASBR tratando efluente de matadero, se mantuvo por encima del 80 %, incluso para cargas orgánicas aplicadas de $5.2 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. Posteriormente, la DQO_t comenzó a degradarse debido al aumento de la concentración de sólidos en el efluente tratado. Dicha carga fue, por lo tanto, considerada como la COA máxima con una tasa de eliminación de 84 % y un TRH de 0.77 d.

Para el ASBR tratando efluente lácteo, el aumento de la COA se realizó, según los criterios mencionados anteriormente: una tasa de depuración de la DQO_s por encima del 80 %, una baja concentración o ausencia de AGVs en el efluente y con ayuda de la visualización instantánea del caudal de biogas producido. Los resultados mostraron que con el incremento de la cantidad de materia orgánica al inicio del ciclo, se obtenía una prolongación del tiempo necesario para completar el ciclo de tratamiento, así como un incremento de la velocidad de producción de biogas instantánea. Para un ciclo, se podía fácilmente observar, por lo tanto, si aún quedaba tiempo para finalizar la reacción de degradación, es decir, si existían periodos de reposo, de inactividad, antes de completar la duración de ciclo que había sido predeterminada y fijada. La máxima carga orgánica aplicada resultó ser

de $6.5 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ y un TRH de 3.2 días y tasas de eliminación entre 96 y 99 %.

En ambos casos, por tanto, los resultados sugirieron que es preferible no operar el ASBR, para los efluentes en cuestión, a COAs superiores por dos razones: (i) los reactores comenzaron a ser difíciles de operar, principalmente por problemas de decantación del lodo, dando lugar a la pérdida de biomasa del reactor y en consecuencia, al aumento de la concentración de SS en el efluente tratado y (ii) disminución de la eficiencia de depuración del sistema. Para cargas elevadas, la duración predeterminada de los ciclos no resultaba suficiente para una total degradación de la materia orgánica, de manera que ésta continuaba degradándose durante la fase de decantación. En este caso, la burbujas de biogas generadas podían llegar a causar la elevación de los lodos decantados. Durante la fase de decantación pudo ser observada la formación de agregados o flóculos que permitían una buena separación sólido-líquido, sin embargo, el sobrenadante permanecía siempre algo turbio.

Los resultados obtenidos para las cargas aplicadas, en ambos reactores, fueron más que aceptables para reactores de mezcla completa. Además, encontraron dentro del rango de valores para las cargas orgánicas promedio aplicadas en sistemas de contacto anaerobios (Hall, 1992), reactor continuos con cultivo en suspensión que también pueden alcanzar elevados TRS, con la ventaja añadida de utilizar un único digestor o tanque para la realización de la degradación de la materia orgánica y posterior decantación de los lodos.

III-1.3. Automatización

Gracias a la adquisición de datos y registro de la evolución de la velocidad de producción de biogas, para una carga dada, y a los resultados obtenidos tras la realización de muestreos puntuales a lo largo de un ciclo, se estudió la posibilidad de automatizar el sistema. El criterio de automatización utilizado fue el caudal de biogas generado por el sistema, determinando la duración de la fase de reacción. En esta segunda etapa, la robustez del controlador fue comprobada mediante la aplicación de perturbaciones al sistema. Se aplicaron cambios en la concentración del efluente a tratar y/o de la temperatura, observando si la duración de los ciclos podría ajustarse automáticamente de acuerdo con la cantidad de materia orgánica introducida al principio del ciclo o a la disminución de la actividad metabólica de los microorganismos.

III-1.3.1. Estudio de la cinética de degradación a lo largo de un ciclo

Durante la experiencia, para el ASBR tratando efluente lácteo, se realizaron medidas puntuales de la concentración de AGVs y COT a lo largo de un ciclo de tratamiento dado, para distintas COAs. Un ejemplo de los resultados obtenidos, para una carga aplicada de $4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, se muestran en la figura III-24.

Se puede observar que la producción de biogas, tras el pico inicial provocado por la alimentación, alcanza un valor aproximado de $8.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ que disminuirá progresivamente hasta alcanzar un valor inferior a $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 6.1 horas después del inicio del ciclo de tratamiento.

Al inicio del ciclo, la curva que representa la evolución de la concentración de AGVs es similar a la curva de COT. Durante la primera hora y media, el aumento de la concentración de COT estaba relacionado con el aumento de la concentración de AGVs en la fase líquida. Esta acumulación de AGVs es

debida a que las bacterias metanogénicas no son capaces de degradarlos tan rápido como son producidos por las bacterias acidogénicas. No obstante, tras 5 horas del comienzo del ciclo, no se encontraron AGVs solubilizados en el medio y la concentración de COT había disminuido considerablemente y permaneció prácticamente constante durante las últimas horas del ciclo. Este hecho confirmó que la reacción de degradación había llegado a su fin.

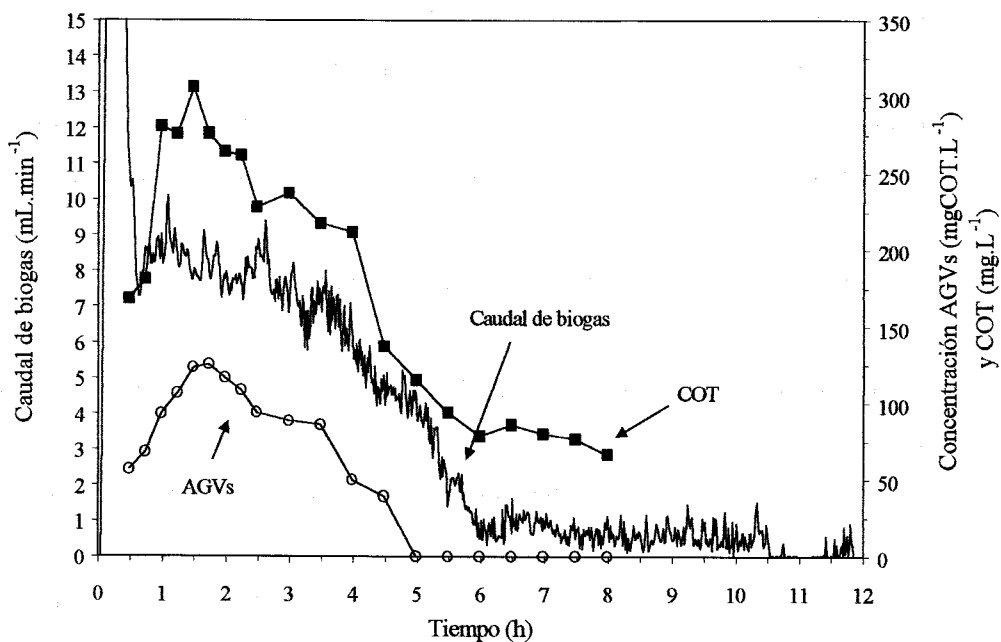


Figura III-24. Evolución de la concentración de COT y AGVs durante un ciclo a una COA de $4 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ en el ASBR tratando efluente lácteo.

III-1.3.2. Principios de automatización del proceso

Tras la obtención de los resultados descritos en el apartado anterior (III-1.3.1.), el software de adquisición y control automático, Control-BUFFER, fue utilizado para la automatización del proceso. A partir de entonces, la duración de los ciclos no estaba fijada sino que, por el contrario, era variable y dependiente de la cinética intrínseca de consumo de sustrato por la biomasa del sistema. El criterio aplicado para la automatización fue el caudal de biogas generado por el sistema (medido en mL.min⁻¹). Una vez la velocidad de producción de biogas llegaba a un valor predeterminado, por debajo del cual se considera finalizado el ciclo, el sistema recibía la señal de comenzar el siguiente. Además, como seguridad, se estableció una duración mínima para los ciclos de tratamiento (en horas) y un pH límite (pH=7), por debajo del cual no realiza un nuevo ciclo.

III-1.3.2.1. Ciclos de funcionamiento automatizado

El ASBR tratando efluente lácteo operó en modo automático durante 72 días, Durante dicho periodo, la temperatura de operación cambió, dividiendo en dos partes la experiencia: 36 días trabajando a 35°C y los 36 restantes, a 25°C.

La duración de la fase de decantación se disminuyó a 30 minutos, en función de los resultados obtenidos anteriormente.

Un nuevo ciclo era comenzado cuando el caudal de biogas llegaba a un valor igual o menor a 1.5 mL.min⁻¹, siempre que el pH fuera superior a 7 y que el tiempo mínimo fijado entre dos ciclos se hubiera cumplido. Tanto el caudal de gas fijado, por debajo del cual el ciclo se consideraba terminado, como el tiempo mínimo entre dos ciclos de tratamiento, podían variar en función de los resultados que se iban obteniendo.

En este caso, se eligió un volumen de alimentación de $350 \text{ mL.ciclo}^{-1}$, para así operar con una baja relación S_0/X_0 . La determinación de la COA iba a depender directamente del tiempo que necesitase el sistema para degradarla la materia orgánica añadida, por lo que pudo ser calculada después de los primeros ciclos.

Los primeros 28 días de operación a 35°C , la carga orgánica promedio que se aplicó al sistema fue de $5.34 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, con una concentración de materia orgánica en el influente de 20 y 15.4 g.L^{-1} de DQO total y soluble, respectivamente. La tasa de depuración en DQO_s , para dicha carga, fue de 99.2 %.

En la figura III-25 se puede observar una sucesión de ciclos automatizados durante la etapa de operación a 35°C . La eliminación de los periodos inactivos al final del ciclo y la reducción del tiempo dedicado a la decantación, hizo posible que el reactor funcionara con una duración media de los ciclos de tratamiento igual a 7.8 horas, lo que suponía una media de 3.1 ciclos por día y, en consecuencia, una carga orgánica de $5.34 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. Dicha carga resultó ser la COA máxima que podía degradar el reactor, en las condiciones elegidas en este estudio.

Es importante remarcar que para el mismo volumen de alimentación ($350 \text{ mL.ciclo}^{-1}$) cuando el ASBR operaba con ciclos de duración fija, la carga orgánica aplicada fue de $4 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$.

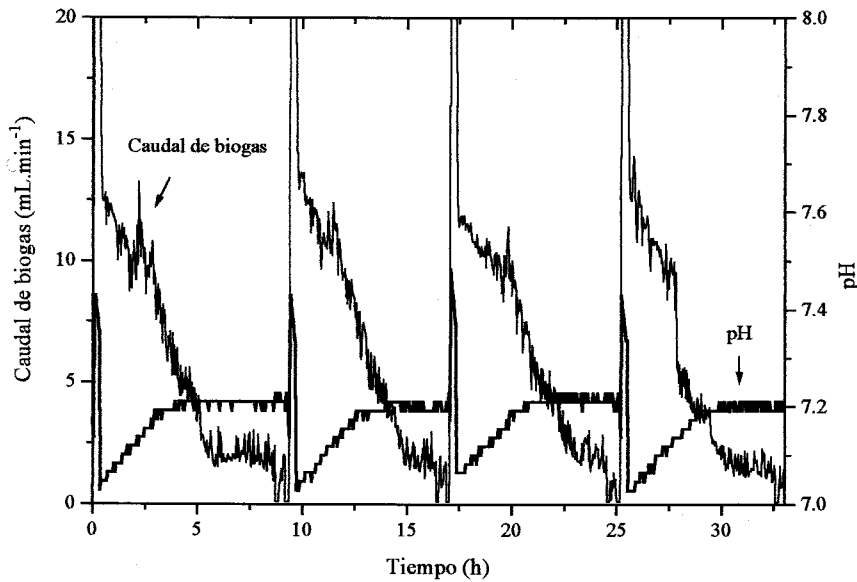


Figura III-25. Evolución de la velocidad de producción de biogas para varios ciclos sucesivos en el ASBR tratando efluente lácteo

III-1.3.2.2. Efecto de las perturbaciones sobre el sistema automatizado

Con el fin de observar la respuesta del sistema frente a perturbaciones, se modificó la concentración del influente a tratar, a un tiempo dado, para dos ciclos: de 20 gDQO.L⁻¹ a 30 gDQO.L⁻¹, el día 29, y de 20 gDQO.L⁻¹ a 10 gDQO.L⁻¹, el día 30 (figura III-26). Durante dichos cambios, el volumen de alimentación, añadido al principio del ciclo, se mantuvo constante.

La duración de los ciclos se ajustó automáticamente de acuerdo con la cantidad de materia orgánica introducida al inicio del ciclo. Para una misma cantidad de materia aplicada la COA permaneció constante. Así, la duración de ciclo promedio fue de 7.8 horas, para una concentración del agua residual de 20 gDQO.L⁻¹, 10.3 horas a 30 gDQO.L⁻¹ y 5.28 horas a 10 gDQO.L⁻¹. Del día 14

al 15, el reactor no fue alimentado, por lo que se observa en la figura que la COA fue reducida a cero.

La temperatura de operación se disminuyó a 25°C, el día 36. Esto produjo un descenso de la velocidad de reacción metabólica, y en consecuencia, una prolongación del tiempo necesario para llevar a cabo el ciclo de tratamiento (21 horas). La COA disminuyó inmediatamente de 5.34 kg.m⁻³.d⁻¹ a 2 kg.m⁻³.d⁻¹, lo que representa una disminución con un factor de 2.7.

Estos resultados sugirieron que, al igual que lo intentaron Dugba y Zhang (1996), sirviéndose de un software de adquisición de datos se podía desarrollar un sistema viable, un algoritmo de control, que permitiera determinar la respuesta de los microorganismos a los cambios en los parámetros de su entorno.

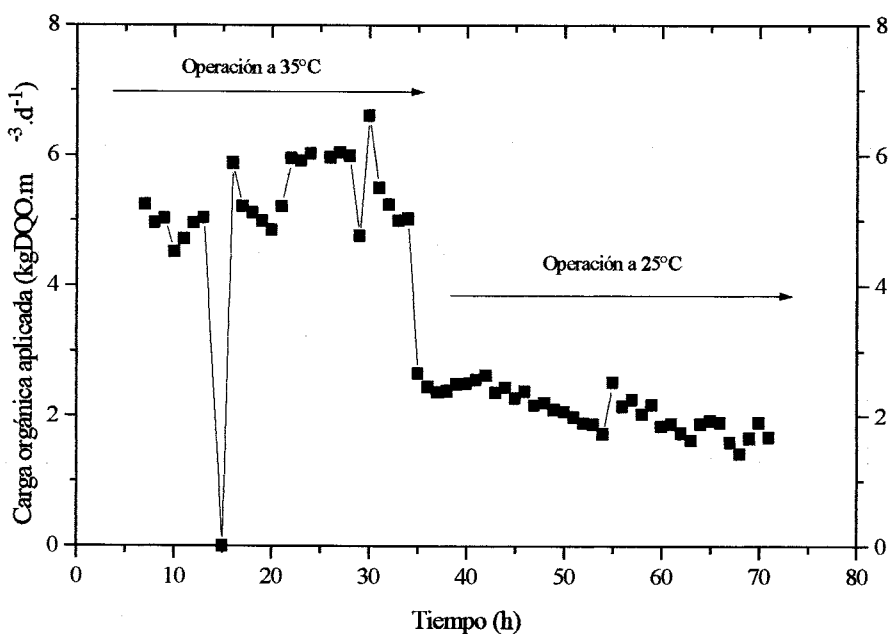


Figura III-26. Evolución de la carga orgánica aplicada durante el periodo automatizado a 35°C y 25°C en el ASBR tratando efluente lácteo

III-1.3.3. Conclusión

El estudio de la evolución de las concentraciones de AGVs y COT durante un ciclo, junto con la velocidad de producción de biogas, permitió desarrollar un sistema simple de control-acción para operar el ASBR. Mediante la adquisición y el registro en continuo de la velocidad de producción de biogas, o lo que es lo mismo, el biogas generado por el sistema, la duración de las secuencias pudo ser gobernada. Cuando la producción alcanzaba el valor cero, o un valor próximo, la reacción de degradación se consideraba terminada y el sistema de control se activaba dando comienzo a un nuevo ciclo de tratamiento.

La duración de los ciclos, no obstante, dependía directamente de las condiciones de operación establecidas. Entre ellas, las que más incidencia tienen sobre el desarrollo del proceso son: la cantidad de materia orgánica introducida al inicio de ciclo con respecto a la concentración de biomasa, es decir, S_0/X_0 y la temperatura de proceso. Este sistema permitió comenzar un nuevo ciclo, inmediatamente después de la descarga del efluente tratado, sin intervención de periodos de inactividad entre el final de la fase de reacción y la decantación.

Las modificaciones esporádicas de la concentración del influente y/o la temperatura, mostraron que el sistema de control automático reaccionó bien a tales variaciones, sugiriendo que podría hacerlo, de igual forma, frente a otras perturbaciones que puedan ocasionarse. Así, se demostró su capacidad para adaptar la duración de la fase de reacción, y por lo tanto, la COA, a la capacidad de tratamiento intrínseca del reactor.

De la misma forma, diversos efluentes de origen agroalimentario fueron tratados en un ASBR de funcionamiento automatizado. Los resultados de dicha experiencia se muestran a continuación.

III-2. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES EN ASBR CON CULTIVO EN SUSPENSIÓN A 35°C

III-2.1. Introducción

En esta segunda parte de los resultados obtenidos, se realizó el seguimiento de un reactor anaerobio discontinuo, con el objetivo de comprobar la viabilidad del sistema en el tratamiento de diferentes efluentes de origen agroalimentario.

Al igual que para los efluentes de matadero y lácteo se utilizó un ASBR de mezcla homogénea, con cultivo en suspensión operado a 35°C. Para los efluentes procedentes del proceso de vinificación, de la extracción del mosto de uva, de la destilación del jugo de caña de azúcar y de melazas de caña de azúcar, el ASBR operó de forma automatizada (gobernado por el biogas generado por el sistema).

Con el fin de observar la evolución del sistema frente a posibles variaciones en el flujo, la concentración, e incluso, la naturaleza del residuo, el ASBR con cultivo en suspensión fue alimentado sucesivamente con los distintos efluentes a lo largo de la experiencia. Al mismo tiempo, mediante el estudio de los ciclos de producción de biogas, a lo largo del tiempo y para los diferentes efluentes, se observó la influencia que dichas variaciones podían ejercer sobre la actividad de la biomasa en las diferentes condiciones de operación. Problemas técnicos puntuales pudieron ser la causa de la inestabilidad temporal del sistema (cortes de corriente, problemas de conexión entre el autómata y control-buffer,...).

Las características de cada uno de los efluentes así como los parámetros de funcionamiento, en las condiciones del estudio, han sido sintetizados y serán mostrados a continuación.

III-2.2. Características de los efluentes tratados

Las características de los efluentes de matadero y de la industria láctea han sido ya mostrados en los apartados III-1.2.1. y III-1.2.2..

Los efluentes vinícolas fueron recogidos de la balsa de almacenaje de aguas residuales procedentes del proceso de vinificación de la Bodega Cooperativa de Narbonne (France). Aunque provengan del mismo punto de producción, no forman parte del mismo periodo de vertido, razón por la que se encuentran diferencias considerables, sobre todo a nivel de la concentración en materia orgánica. Dicha materia orgánica está formada en su mayor parte por azúcares y ácido tartárico, y productos derivados del proceso de fermentación, como el etanol (Chapman y Sefton, 1994; Onofrio y Cugliangolo, 1999). Este último, puede representar más del 95 % del total, en función del periodo de muestreo (Bories *et al.*, 1998). También se puede encontrar presencia de compuestos fenólicos, tales como taninos que podrían ejercer efectos tóxicos sobre los microorganismos involucrados en los procesos de degradación anaerobia (Daffonchio *et al.*, 1998). Las características de ambos se pueden observar en la tabla III-3. Por lo general, estas aguas residuales tienen bajas concentraciones de nitrógeno y fósforo con respecto a la cantidad de materia carbonada, por lo que las relaciones C/N/P están desequilibradas (Chapman, 1998; Müller, 1998; Raynal, 1994). Los efluentes vinícolas fueron complementados en nitrógeno y fósforo, según se muestra en la tabla II-1.

El agua residual de mosto de uva, fue recogida de la balsa de aguas de vertido de una fábrica de extracción del mismo, en Azille (France). Estas aguas proceden sobre todo del lavado de la fábrica (desde la maquinaria al suelo) y los tanques de almacenamiento del mosto, por lo que en su composición se encuentra principalmente materia orgánica soluble (82 % del total). Esta materia orgánica está representada, en su mayoría, por glúcidos y ácidos orgánicos (Cabanis *et al.*,

1998). También se caracterizaron por poseer una baja concentración de sólidos en suspensión y un pH ácido de 4.67.

Las vinazas de caña de azúcar y de melazas proceden de una fábrica de destilación de ron en Guadalupe (France). Ambas son el residuo líquido producido durante la destilación de subproductos (jugo y melazas de caña de azúcar) de la producción de azúcar. Las vinazas de melazas empladas para alimentar del reactor fueron diluidas con agua con el fin de obtener una concentración en materia orgánica de la alimentación de 25 gDQO.L⁻¹.

Como se puede observar en la tabla III-3, la concentración en materia orgánica (expresada en gDQO.L⁻¹) de las melazas fue significativamente más elevada que la que se encontró en las vinazas. La fracción soluble de la DQO, para las vinazas de caña y de melazas, representó un 75 y un 95 %. Ambas poseían una relativamente alta concentración de sólidos y un pH en torno a 4.

Sólo las vinazas de melazas poseían una cantidad limitada, pero suficiente, de nitrógeno para su degradación por vía anaerobia, por lo que no fueron complementadas.

PARÁMETROS (*)	AGUA RESIDUAL				
	E. Vinícola (1)	E. mosto uva	E. Vinícola (2)	Vinazas caña azúcar	Melazas
DQO_T	17.6-22.3	5.1	10	23.8	90
DQO_s	16.2-18.7	4.7	9.3	17.8	85.5
SST	1.38	0.65	1.05	6.14	5.5
SSV	1.08	0.5	0.77	5.25	3.93
AGV_s	1.42	-	2.8	0.44-2.1	0.637
pH	5.53	4.65	5.73	3.8	4.12
NTK	0.055	trazas	-	0.105	1.25

(*) Concentración en g.L⁻¹; (1) Procedente de la primera salida; (2) Procedente de la segunda salida

Tabla III-3. Características de las aguas residuales tratadas en el ASBR a 35°C

III-2.3. Parámetros de funcionamiento del SBR anaerobio para los diferentes efluentes

Para el efluente de matadero y lácteo el reactor funcionó con ciclos de duración fija, predeterminada al inicio de la experiencia. Para el resto de las aguas residuales estudiadas, el reactor operó de forma automatizada, siendo la velocidad de producción de biogas el parámetro utilizado para ello. El caudalímetro de gas empleado realizaba mediciones dentro de un rango entre 0 y 50 mL.min⁻¹. El pH, medido en continuo, fue regulado por adición de NaOH al 25 % (8.4 M). La temperatura del reactor se mantuvo a 35°C a lo largo de todo la experiencia.

La etapa de funcionamiento automatizado se desarrolló durante un periodo de 10 meses, con una de funcionamiento de 2 meses para cada agua residual. Una vez puesto en marcha, el reactor trató de forma sucesiva todos los efluentes (comenzando por el EV (1)) y sólo en una ocasión, cuando la alimentación cambió de efluente de EV (2) a vinazas de jugo de caña de azúcar, fue de nuevo inoculado, ya que la concentración en el reactor disminuyó tras algunos problemas técnicos que dieron lugar a una pérdida puntual de biomasa. El inóculo utilizado provenía de la salida decantada de un reactor de lecho fijo que trataba vinazas de destilería, localizado en el LBE-INRA.

Los microorganismo mostraron una buena capacidad de adaptación a los cambios de alimentación, observándose, en algunos casos, que el reactor operaba a la carga orgánica máxima desde el principio al final del tratamiento del efluente, incluso aumentando el volumen introducido del mismo.

En la tabla III-4, se ilustran los resultados obtenidos del tratamiento en ASBR. Para los efluentes de matadero y lácteo, se trata de los valores obtenidos para las COAs más elevadas. Para el resto de los residuos, se muestran los valores promedio encontrados para las condiciones de operación elegidas en este estudio.

Las relaciones S_0/X_0 empleadas fueron relativamente bajas, entre 0.15 y 0.49 gDQO.gSSV⁻¹, para el ASBR tratando efluente lácteo y efluente de mosto de uva respectivamente. Con ello, aunque la estrategia de alimentación elegida fue la alimentación rápida del reactor, con relaciones entre la duración de alimentación y la duración de la fase de reacción menores o iguales de 0.1, se evitaron problemas de sobrecargas e inhibición por acumulación de AGVs. Estas relaciones correspondían a COE entre 0.3-1.25 gDQO.gSSV⁻¹.d⁻¹, lo que nos situó dentro del rango empleado en la mayoría de trabajos realizados para el tratamiento de efluentes en ASBR (Herum y Dague, 1993; Kennedy *et al.*, 1991; Ndon y Dague, 1994; Ndon y Dague, 1997b; Reyes III y Dague, 1995; Timur y Öztur, 1997, 1999) y el rango típico para el diseño de reactores anaerobios a 35°C (Grady *et al.*, 1999; Hall, 1992; Henze y Harremoës, 1983; Noyola, 1992).

Las cargas orgánicas aplicadas, en conjunto para todos los efluentes, se encontraron entre 3.3 y 8.6 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ y los TRHs variaron entre 0.98 y 6.6 días, dependiendo de la concentración de la alimentación.

La COA más elevada fue obtenida para el tratamiento de EV (1), seguida de 6.5, 4.8, 5.6 y 4.5 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ para el efluente lácteo, vinazas de caña de azúcar y de melazas y aguas de matadero, respectivamente. Las tasas de depuración en DQO_s variaron entre 90-98.8 %, a excepción de las vinazas de melazas para las cuales disminuyó a 75.3 %. La tasa de depuración en DQO_t varió entre 74.7-93.2 %, y para las vinazas de melazas fue igual 63 %. Las vinazas de melazas son una de las cargas contaminantes más elevadas del sector agroalimentario, y con más dificultad para ser tratados por vía biológica, con relaciones DBO/DQO en torno a 0.4 (Bories *et al.*, 1985; Yeoh, 1997), el efluente anaerobio aún tiene una alta DQO no biodegradable, que incluso un tratamiento aerobio no sería capaz de eliminar significativamente. La vinaza de jugo de caña es más biodegradable que la melaza ya que contiene compuestos orgánicos más simples y menor concentración de sales inorgánicas. Con la vinaza de jugo de caña

se puede alcanzar una eliminación de la DQO del 80 %, mientras que para la vinaza de melaza el límite superior parece encontrarse alrededor del 60 % (Noyola, 1996). De esta forma, los rendimientos de eliminación obtenidos en el caso de las vinazas de melazas pueden considerarse coherentes.

Estos resultados superan (para ciertos efluentes; otros no han sido nunca tratados en reactores discontinuos) a los obtenidos en los trabajos realizados hasta el momento en ASBR con biomasa libre no granular, y a otros sistemas con cultivo en suspensión con alta capacidad de retención de biomasa, como son los reactores anaerobios de contacto (Hall, 1992; Noyola, 1992). No obstante, es necesario tener en cuenta factores como la temperatura de trabajo y la concentración del efluente, es decir, en general, las condiciones de operación empleadas en cada caso.

Por otro lado, y no menos importante, remarcar que la concentración de materia orgánica soluble a la salida del reactor se mantuvo en concentraciones muy bajas, que no sobrepasaban los 0.65 gDQO.L^{-1} (dentro de rango entre $0.18\text{-}0.641 \text{ gDQO.L}^{-1}$), a excepción del efluente tratado de vinazas de melazas, para las que aumentó a 5.8 gDQO.L^{-1} . Los valores obtenidos para la DQO_t fueron algo más elevados, debido fundamentalmente a pérdidas puntuales de biomasa en el efluente tratado.

El rendimiento de biogas se mantuvo en torno a un valor igual o próximo a $0.5 \text{ L}_{\text{biogas}}.\text{gDQO}_{\text{clim.}}^{-1}$, en todos los casos, y la velocidad de producción de metano se encontró situada entre $0.91 \text{ L.L}_{\text{reactor}}^{-1}.\text{d}^{-1}$, correspondiente al tratamiento de vinazas de melazas, y $3.14 \text{ L.L}_{\text{reactor}}^{-1}.\text{d}^{-1}$, al tratamiento de EV (1).

PARÁMETROS DE FUNCIONAMIENTO	AGUA RESIDUAL						
	E. matadero	E. industria láctea	E. Vinícola (1)	E. mosto uva	E. Vinícola (2)	Vinazas caña azúcar	Vinazas de Melazas
Relación S_o/X_o (gDQO.gSSV ⁻¹)	0.3	0.08-0.15	0.38	0.49	0.38	0.29	0.31
COA (gDQO.m ³ .d ⁻¹)	4.5	6.5	8.6	3.5	3.3	4.8	5.6
COE (gDQO.gSSV ⁻¹ .d ⁻¹)	0.6	0.17-0.3	0.96	0.5	1.25	0.67	0.5
SSV (g.L ⁻¹)	6	9.2-21.2	9.1-6.5	6.31	5.9-2.6	7.1	9.2
TRH (d ⁻¹)	0.98	3.21	2.2	1.45	3.05	6.6	5.3
DQO _t salida (g.L ⁻¹)	0.64	1.29	2.13	1.36	1.66	3.3	9.2
DQO _s salida (g.L ⁻¹)	0.18	0.39	0.20	0.22	0.25	0.64	5.86
Rend. DQO _{total} (%)	85	93.2	88.1	74.7	82.4	86.7	62.8
Rend. DQO _{soluble} (%)	90	98	98.8	95.5	97.1	96.3	75.3
DQO _s degradada (gDQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	3	5.2	7.41	2.53	3	3.21	3.3
% CH ₄	-	-	83	80	83	63	57.4
Vel. Esp. Prod. CH ₄ (L.L _{reactor} ⁻¹ .d ⁻¹)	2.28	2.57	3.14	0.93	1.2	1.01	0.91
Rend. de biogas (L _{biogas} .gDQO _{elim.} ⁻¹)	0.5	0.48	0.5	0.5	0.44	0.59	0.49

(1)Procedente del primer vertido; (2)Procedente del segundo vertido

Tabla III-4. Parámetros de funcionamiento obtenidos para los efluentes tratados en el ASBR a 35°C

III-2.4. Ciclos de producción de gas para los diferentes efluentes

En los ciclos de producción de biogas que van a ser mostrados a continuación el pico de biogas correspondiente a la entrada del efluente a tratar y consecuente saturación del caudalímetro de gas, a sido eliminado con el fin de facilitar la interpretación de las curvas. Podrá diferenciarse como una zona de producción constante al inicio del ciclo.

Los primeros perfiles de la velocidad de producción de biogas observados, fueron los obtenidos en el tratamiento de aguas procedentes de la industria láctea, cuando el reactor aún funcionaba con ciclos de duración fija. Las curvas fueron representadas en los apartados III-1.2.2. y III-1.3.1, pudiendo observar que la velocidad de producción describió una progresión descendente desde un valor máximo, al principio del ciclo, a un valor próximo a cero al final del mismo. La velocidad específica máxima de producción de biogas permaneció estable, para todas las COAs, con un valor promedio de $16 \text{ mL.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

En la figura III-27, está representado el perfil tipo de la velocidad de producción de biogas, así como del pH, obtenidos durante el tratamiento del EV (1) en el ASBR. Dicho perfil específico mostraba dos zonas bien diferenciadas a dos niveles de producción diferentes. Un ciclo de tratamiento se puede, entonces, dividir en dos partes. En primer lugar, correspondiendo aproximadamente a las dos horas siguientes a la alimentación, la producción de biogas fue máxima y constante, en torno a 27 mL.min^{-1} . En segundo lugar, la velocidad de producción disminuyó bruscamente hasta alcanzar un valor promedio de 14.5 mL.min^{-1} , donde permaneció varias horas (de 5 a 6 horas) antes de llegar al final del ciclo.

En la primera parte del perfil, se puede observar cómo una hora después del comienzo del ciclo el pH disminuyó a un valor por debajo de 7. El sistema de control respondió añadiendo sosa y el reactor alcanzó de nuevo la neutralidad.

Posteriormente, el pH volvió a disminuir manteniéndose, en esta ocasión, por encima de 7. Cuando la velocidad de producción de biogas descendió (segunda parte del perfil), la evolución del pH cambió, siguiendo una progresión en alza hasta el final del ciclo de tratamiento. La fuerte acidificación del medio, correspondiéndose con la velocidad de producción máxima de biogas, había sido observada con anterioridad para el efluente lácteo (apartado III-1.3.1.), siendo originada por la rápida descomposición de la materia orgánica en AGVs. Parte de éstos fueron degradados en esta primera zona y parte se acumularon en el medio debido a la diferentes velocidades de reacción (acetogénesis y metanogénesis). Cuando la producción de biogas disminuyó, para mantenerse casi constante hasta el final de la fase de reacción, el pH comenzó a aumentar, pudiendo suponer que en esta segunda parte del perfil, tenía lugar la biodegradación de los AGVs acumulados.

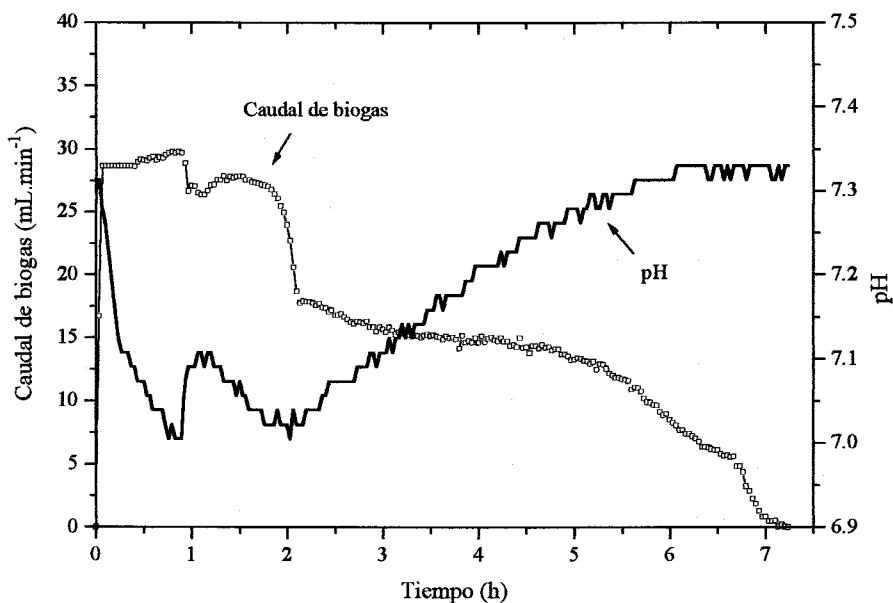


Figura III-27. Perfil tipo de la evolución de la velocidad de producción de biogas y el pH en el ASBR tratando efluente vinícola (1).

La velocidad específica de producción de biogas máxima a lo largo de la

experiencia, expresada en $\text{mL.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$, se encontró en torno a 29.8 y la duración total (reacción + decantación) promedio de los ciclos fue de 8.45 horas.

Para el tratamiento del efluente de mosto de uva se pudieron encontrar perfiles de producción de biogas como el que se ilustra en la figura III-28. Existían dos zonas con distinta velocidad de producción, aunque no tan evidentes como para el EV (1), sobre todo la primera zona. En la primera parte, 1.1 hora después del comienzo de la alimentación (tiempo común encontrado a lo largo de toda la experiencia), la velocidad de producción de biogas fue aumentando hasta hacerse máxima para disminuir después bruscamente hasta la segunda zona. Las producciones máximas se encontraron dentro de un rango que varió entre 10.42 y 6.8 mL.min^{-1} , valores que se correspondían con velocidades de producción específicas, expresadas como $\text{mLbiogas.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ de 19.7 a 13.5 (o de 0.33 y 0.22 en $\text{mLbiogas.gSSV}^{-1}.\text{min}^{-1}$). En la segunda zona, la velocidad de producción se mantuvo prácticamente constante durante varias horas (de dos a tres horas) con valores entre 6 y 4.6 mL.min^{-1} (0.18-0.15 expresadas en $\text{mL.gSSV}^{-1}.\text{min}^{-1}$) y descendió posteriormente hasta el final del ciclo. La duración de los ciclos a lo largo de este periodo se redujo a valores entre 5 y 6.6 horas.

Tras un primer descenso del pH debido a la alimentación, a su pH ácido y la baja alcalinidad que contenía, el sistema de control respondió añadiendo sosa, recuperando rápidamente la neutralidad. Se pueda observar que la acidificación del medio, coincidiendo con la velocidad máxima de producción, continuó hasta completarse la primera hora de ciclo, momento a partir del cual (segunda parte del perfil) el pH aumentó poco a poco hasta el final del mismo.

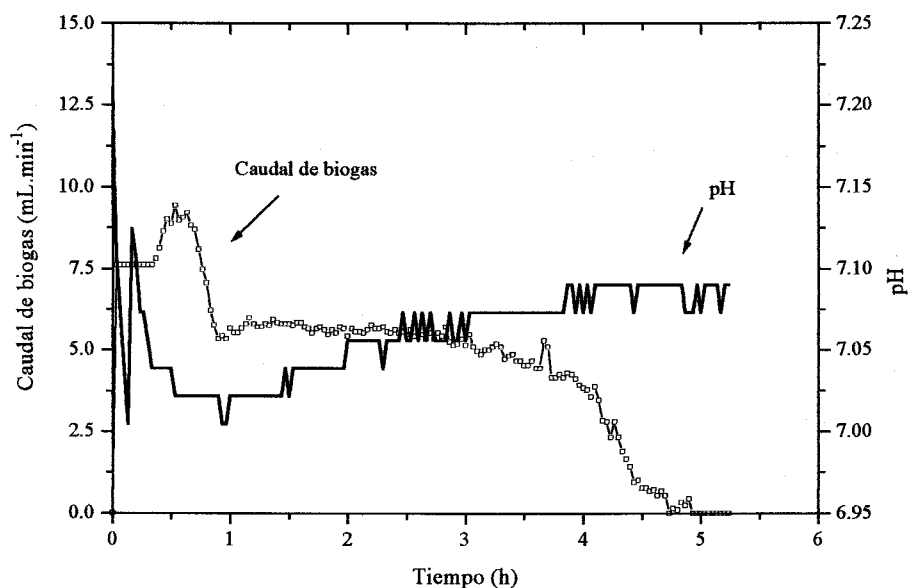


Figura III-28. Evolución de la velocidad de producción de biogas y el pH en el ASBR tratando efluente de mosto de uva

Las curvas de velocidad de producción obtenidas para el EV (2) fueron similares a las ya descritas para el EV (1). La composición de ambos residuos era básicamente la misma (tabla III-3), aunque la cantidad de materia orgánica expresada en DQO_s en el segundo caso era 2 veces menor que en el primero. El agua residual se encontraba parcialmente acidificada, pudiendo encontrar el doble de la concentración de AGVs que en el EV (1). El perfil tipo se encuentra representado en la figura III-29.

El valor encontrado para la velocidad máxima de producción de gas se vio reducido a $11.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (en el caso del ciclo ilustrado), en la primera zona. En la segunda zona, el caudal de biogas había disminuido considerablemente y descendió poco a poco partiendo de un valor en torno a $6.7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta el final de la producción de biogas, aproximadamente 4.5 horas más tarde. La evolución

del pH resultó ser idéntica a los casos anteriores. La velocidad de producción específica de biogas máxima se encontró en torno a $30 \text{ mL.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ($0.5 \text{ mL.gSSV}^{-1}.\text{min}^{-1}$) y la duración total promedio de los ciclos fue de 7 horas.

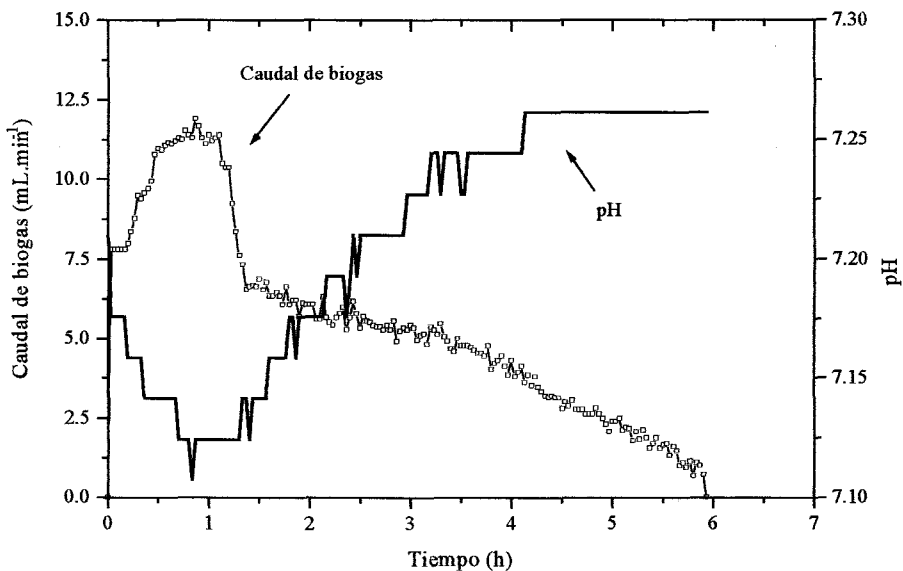


Figura III-29. Perfil tipo de la evolución de la velocidad de producción de biogas y el pH en el ASBR tratando efluente vinícola (2)

En el tratamiento de las vinazas de caña de azúcar las curvas obtenidas cambiaron con respecto a las observadas anteriormente (figura III-30). Tras la alimentación, la velocidad de producción aumentó en primer tiempo (alcanzando un valor promedio de 11.8 mL.min^{-1}) para disminuir después relativamente rápido, durante las 2.3 primeras horas del ciclo. Posteriormente, el caudal de gas continuó descendiendo hasta el final de la fase de reacción con una velocidad más o menos constante promedio de 5.6 mL.min^{-1} . Durante las últimas horas del ciclo se puede observar una zona donde la velocidad de producción se mantuvo en torno a valores muy bajos (menores de 1 mL.min^{-1}). Dicha zona fue observada de forma puntual

en algunos ciclos de tratamiento. La velocidad específica de producción de biogas máxima fue de $17.8 \text{ mL.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ y la duración total promedio de los ciclos aumentó a 17 horas.

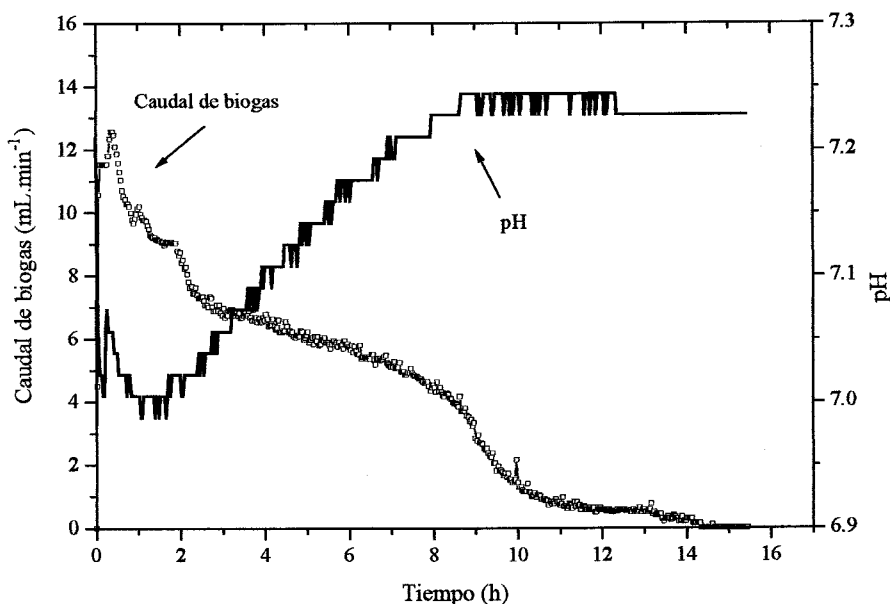


Figura III-30. Perfil tipo de la evolución de la velocidad de producción de biogas y el pH en el ASBR tratando vinazas de caña de azúcar.

La curva representada para el pH muestra que, al igual que en los otros casos, existe una fase de acidificación del medio que coincide con los valores máximos de la velocidad de producción de biogas, para ir posteriormente aumentando hasta el final de la fase de producción.

En el caso de las vinazas de melazas de caña de azúcar (figura III-31) los ciclos de producción estaban constituidos de nuevo por dos partes, pero en ninguna de las dos se observó una zona donde el caudal de biogas se mantuviera constante. Durante las dos primeras horas, se produjo un incremento de la

producción de biogas tras la entrada del residuo en el reactor, que duró unos 10 minutos, hasta alcanzar la velocidad de producción máxima, $14 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ en promedio. A partir de entonces, siguió una progresión descendente hasta alcanzar una velocidad igual a la mitad del valor máximo observado. Durante las 11 ó 12 horas sucesivas (dependiendo del ciclo) hasta el final de la fase de reacción, el caudal de gas disminuyó lentamente describiendo una curva de pendiente menos acentuada. El pH disminuyó durante las dos primeras horas, cuando la producción se maximizó y aumentó poco a poco en las horas sucesivas hasta alcanzar un valor constante, al final del ciclo.

La duración de los ciclos de tratamiento de las vinazas de melazas de caña de azúcar se encontró en torno a 14.5 horas y la velocidad específica de producción de biogas máxima promedio igual a $23 \text{ mL}\cdot\text{gSSV}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

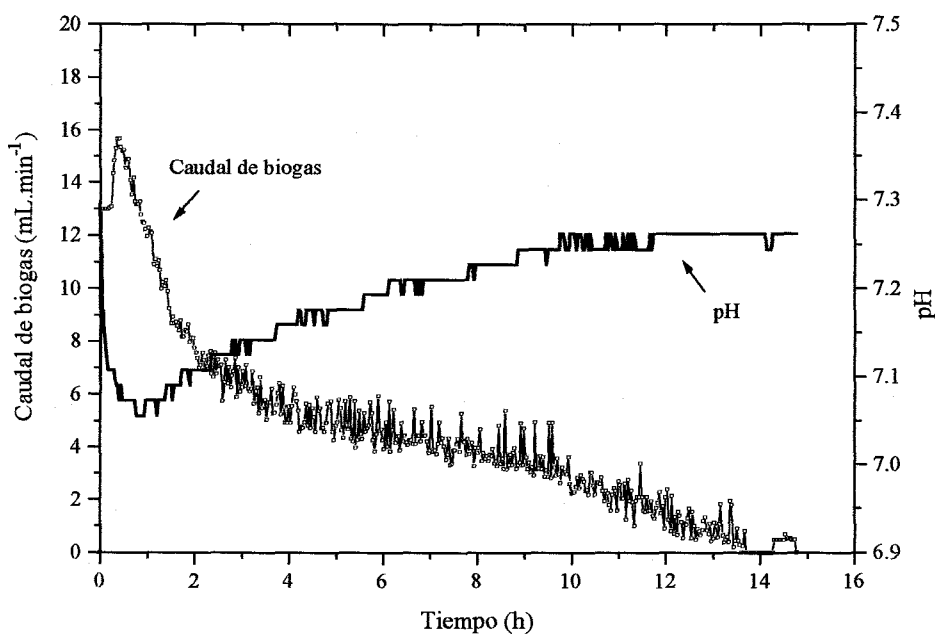


Figura III-31. Perfil tipo de la evolución de la velocidad de producción de biogas y el pH en el ASBR tratando vinazas de melazas

III-2.5. Conclusión

Las bases de dimensionamiento del ASBR tratando diferentes efluentes de origen agroalimentario fueron determinadas en vistas a una posible aplicación industrial. En general, se trató de efluentes de alta concentración de materia orgánica soluble, expresada en DQO, con valores que oscilaron entre 4.7 g.L^{-1} para el efluente de mosto de uva y 25 g.L^{-1} , valor obtenido tras la dilución de la vinazas de melazas, y bajo contenido en sólidos, no superando los 6 gSST.L^{-1} en ningún caso. Las cargas orgánicas variaron entre $8.6 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{L}^{-1}$, carga máxima aplicada para el EV (1) y $3.3 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{L}^{-1}$, aplicada para el EV (2), con COEs prácticamente constantes, de 0.96 y $1.25 \text{ gDQO.gSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$, respectivamente. La tasa de eliminación de la materia orgánica soluble se situó por encima del 90 % en todos los casos, a excepción de las vinazas de melazas (aguas residual con alto contenido en materia recalcitrante o difícilmente biodegradable) donde resultó ser del 75 %.

Para cada agua residual tratada en el ASBR a 35°C se obtuvieron perfiles específicos y característicos. Aunque el caso del mosto de uva se observaron algunas variaciones en la velocidad de producción específica a lo largo del tratamiento, ésta se mantuvo aproximadamente constante para el resto de efluentes. Las variaciones fueron principalmente debidas a problemas técnicos (cortes de corriente, problemas de conexión entre el autómatas y control-buffer,...) que desestabilizaban el sistema, llegando incluso a provocar pérdidas puntuales de biomasa. La velocidad de producción específica calculada al inicio del ciclo, o primera zona para los casos en que la producción se podía dividir en dos, varió entre un valor de $30 \text{ mL.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$, para los dos EV, y $16 \text{ mL.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$, para el efluente lácteo.

Observando la evolución del pH se pudo ver como, en todos los casos, una fuerte acidificación del medio tenía lugar durante las primeras horas del ciclo,

correspondiéndose con la velocidad de producción máxima de biogas. Dicha acidificación había sido observada con anterioridad para el efluente lácteo (apartado III-1.3.1.), siendo originada por la rápida descomposición de la materia orgánica en AGVs. Parte de éstos degradados y parte acumulados en el medio debido a la diferentes velocidades de reacción (acetogénesis y metanogénesis). Cuando el pH comenzó a aumentar hasta alcanzar su valor máximo, al final de la fase de reacción, se pudo suponer que estaba teniendo lugar la biodegradación de los AGVs acumulados.

Por otra parte, los perfiles en los que se observaron dos niveles de producción de biogas bien diferenciados el uno del otro y con una velocidad más o menos constante, se corresponden con las aguas residuales más simples, es decir, aquellas que se encontraban compuestas por uno o dos substratos mayoritarios. El fenómeno se pudo observar para el efluente vinícola, compuesto casi en su totalidad por etanol y el mosto de uva, compuesto principalmente de azúcares (fácilmente fermentables y susceptibles de ser rápidamente transformados en etanol y ácidos grasos de cadena corta). El resto estaban formadas por múltiples compuestos y los perfiles observados mostraban una producción variable, partiendo de un valor máximo para ir después disminuyendo a lo largo del tiempo, resultado de la suma de las diferentes velocidades de degradación (una para cada compuesto o substrato).

Tras estos resultados y para completar la información sobre la viabilidad del sistema y los parámetros de diseño del ASBR a bajas temperaturas, dos reactores anaerobios discontinuos fueron operados: uno tratando efluente de la industria láctea a 25°C y el otro efluente vinícola a 20°C. Los resultados serán mostrados a continuación.

III-3. DETERMINACIÓN DE LAS BASES DE DIMENSIONAMIENTO A DIFERENTES TEMPERATURAS EN SBR ANAEROBIO CON CULTIVO EN SUSPENSIÓN

III-3.1. Introducción

Un estudio del efecto de la temperatura de operación en ASBR fue llevado a cabo con la finalidad de determinar las bases de operación para el diseño a bajas temperaturas. Para ello se realizaron dos experiencias distintas. Una primera experiencia con un dispositivo de 10 L de capacidad (8 L de volumen útil) operado a 20°C, para el tratamiento de efluente vinícola y una segunda experiencia con un reactor de 5 L de capacidad (4 L de volumen útil), tratando efluente procedente de la industria láctea. Este último fue puesto en marcha a una temperatura de 35°C para luego ser descendida a 25°C.

Se describirá, en primer lugar, el comportamiento del ASBR operado a 20°C en el que se trató agua residual de la industria vinícola. Nos interesaremos en la evolución del sistema tras el aumento progresivo del volumen de alimentación, siendo operado de forma intensiva hasta su capacidad máxima de depuración. Los resultados podrán elucidar el potencial interés de operar reactores discontinuos a temperatura ambiente.

Por último, se mostrarán los resultados obtenidos en un ASBR tratando efluente procedente de la industria láctea a 35°C tras un descenso brusco de la temperatura de operación (disminución de 10°C), con la finalidad de evaluar los efectos sobre la carga aplicada y el rendimiento del sistema en la eliminación de la materia orgánica, principalmente de la DQO soluble.

III-3.2. Funcionamiento y biodegradabilidad a 20°C

El reactor fue inoculado, al 50% (4 L + 4 L), con el efluente de un reactor de lecho fijo que trataba vinazas de destilería y de una laguna anaerobia para el tratamiento de efluente vinícola, ambos localizados en el LBE-INRA (Francia). La concentración de SSV, al inicio de la experiencia, fue igual a 7.5 g.L⁻¹.

Las características del EV (2) fueron mostradas en el apartado III-2.2. (tabla III-3), siendo complementado en N y P siguiendo las proporciones de la tabla II-1. El influente permaneció a temperatura ambiente antes de ser introducido en el sistema para evitar perturbaciones en el mismo.

El reactor fue operado con una sucesión de ciclos de 12 horas. La supervisión del sistema se realizó mediante Control-BUFFER y la duración de los ciclos de tratamiento y las distintas fases que lo componen, fueron fijadas (predeterminadas al inicio de la experiencia) utilizando un autómata. El caudalímetro de gas empleaba mediciones dentro de un rango entre 0 y 10 mL.min⁻¹. Una sonda de pH, añadida al sistema, realizaba medidas en línea (*on-line*) del pH en el reactor, pero no fue utilizado ningún sistema de control para su regulación.

Para el aumento de la carga orgánica aplicada se realizó un aumento progresivo del volumen de alimentación sin modificar la concentración del influente. La estrategia de operación empleada fue alimentar rápidamente el reactor, con relaciones entre el tiempo de alimentación y el tiempo de reacción menores de 0.1, a lo largo de la experiencia. El reactor fue agitado de forma continua durante la fase de llenado hasta el final de la fase de reacción. Las relaciones S_0/X_0 empleadas se encontraron entre 0.04 y 0.21 gDQO.gSSV⁻¹.

En la figura III-32, se muestran las COAs y los TRHs aplicados al reactor durante la experiencia. Al inicio de la experiencia, el volumen elegido de alimentación fue pequeño e igual a 0.5 L para ser poco a poco aumentado hasta 1.6 L. La carga orgánica aplicada fue aumentada de 0.6 a $2 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ y el TRH pasó de 16 a 5 días. Las fluctuaciones en la COA, están ligadas a las variaciones en la concentración de carbono en el influente, como podemos ver en la figura III-33.

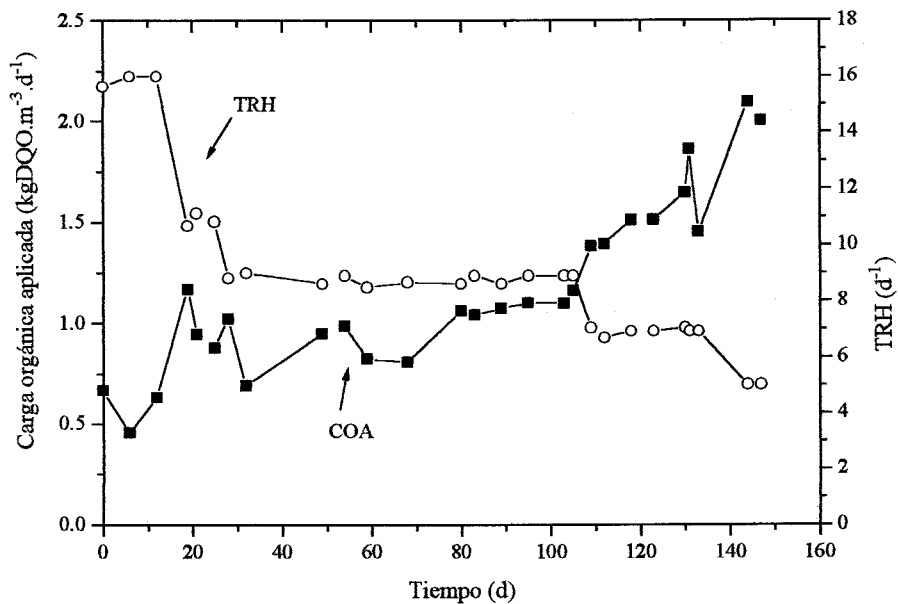


Figura III-32. Evolución de la carga orgánica aplicada y tiempo de retención hidráulico, ASBR tratando efluente vinícola a 20°C

Se puede ver que la DQO_t y la DQO_s se mantuvieron con valores promedio de $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ y $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ para cargas comprendidas entre 0.6 y $1.5 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Para cargas orgánicas entre 1.5 y $2 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, se observó un aumento de la concentración de AGV en el efluente de salida, que provocó un aumento de la DQO, tanto total como soluble en el efluente tratado. La duración

de los ciclos, que había sido fijada en 12 horas, resultó ser insuficiente para cargas superiores a $1.86 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$.

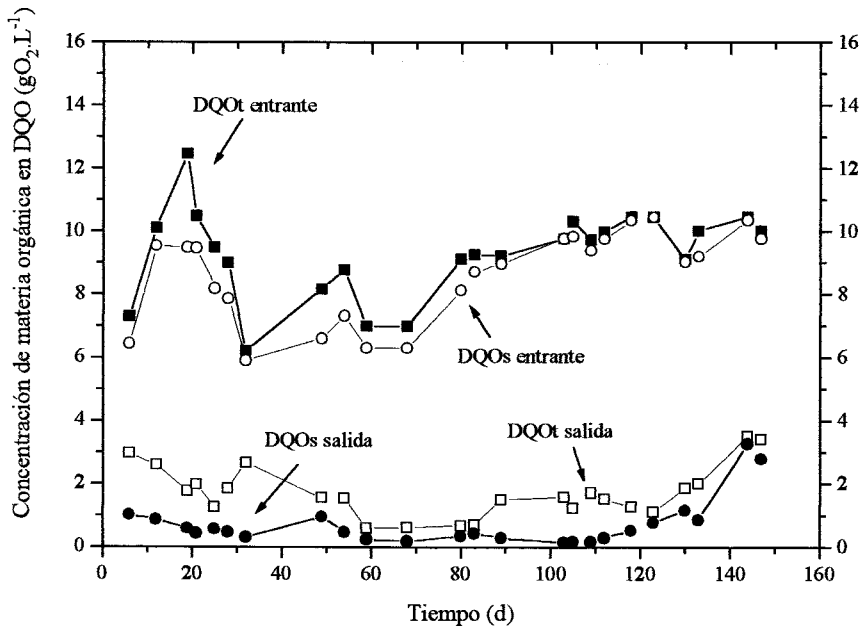


Figura III-33. Evolución de la concentración de materia orgánica en DQO total y soluble a la entrada y salida, ASBR tratando efluente vinícola a 20°C

En la figura III-34, se encuentra representado el rendimiento de eliminación la DQO frente a la COA al reactor. Las tasas de eliminación de la materia orgánica se encontraron entre 74 a 92.6 % para la DQO_t y 84 a 98.6 % para la DQO_s, para cargas comprendidas entre 0.6 y $1.86 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Para cargas superiores las tasas de eliminación de la DQO, tanto total como soluble, disminuyeron a 66 y 70 %, respectivamente.

La producción de metano alcanzó su valor máximo de producción de $0.54 \text{ LCH}_4 \cdot \text{L}_{\text{reactor}} \cdot \text{d}^{-1}$, para una carga de $1.5 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ y un TRH de 7 días. Para cargas superiores se observó un fallo en el sistema (acumulación de AGVs en

el efluente de salida) disminuyendo la producción de biogas. Observando las curvas de velocidad de producción de biogas se pudo ver que al final de los ciclos de tratamiento la gasificación no se había detenido, es decir, el sistema no tenía tiempo suficiente (en 12 horas) para degradar toda la materia orgánica añadida con la alimentación siendo el origen del malfuncionamiento del reactor.

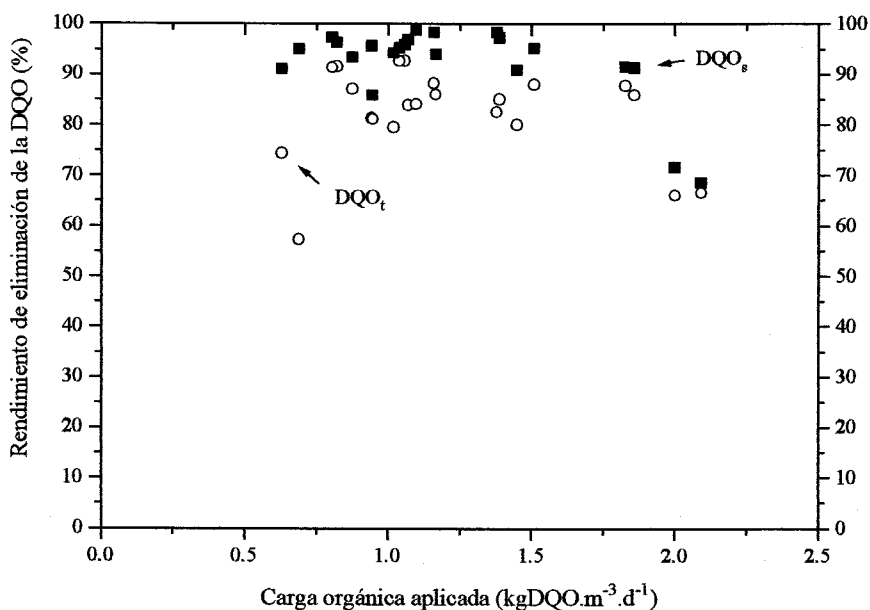


Figura III-34. Evolución de la tasa de depuración en DQO_t y DQO_s frente a la carga orgánica aplicada, ASBR 20°C

En la figura III-35, está representado un ejemplo de los perfiles de la velocidad de producción de biogas observados, así como del pH, obtenidos durante el tratamiento de EV (2) en el ASBR 20°C. El ciclo corresponde a una carga aplicada de 0.95 kgDQO.m⁻³.d⁻¹.

El perfil específico mostraba dos zonas bien diferenciadas a dos niveles de producción diferentes (como ya se observó anteriormente en el tratamiento de

efluente vinícola a 35°C). Un ciclo de tratamiento se puede dividir en dos partes. En primer lugar, correspondiendo aproximadamente a las 3 horas siguientes a la alimentación, la producción de biogas fue máxima, con un valor igual a 5.7 mL.min⁻¹. En segundo lugar, la velocidad de producción disminuyó bruscamente hasta alcanzar un valor promedio de 3.5 mL.min⁻¹, donde permaneció varias horas (5 horas) antes de llegar al final de la fase de reacción. Comparando estos resultados con los obtenidos para el mismo efluente a 35°C se pudo observar que las velocidades de producción de biogas, en ambas zonas, se encontraban reducidas prácticamente a la mitad (1.9 veces menores).

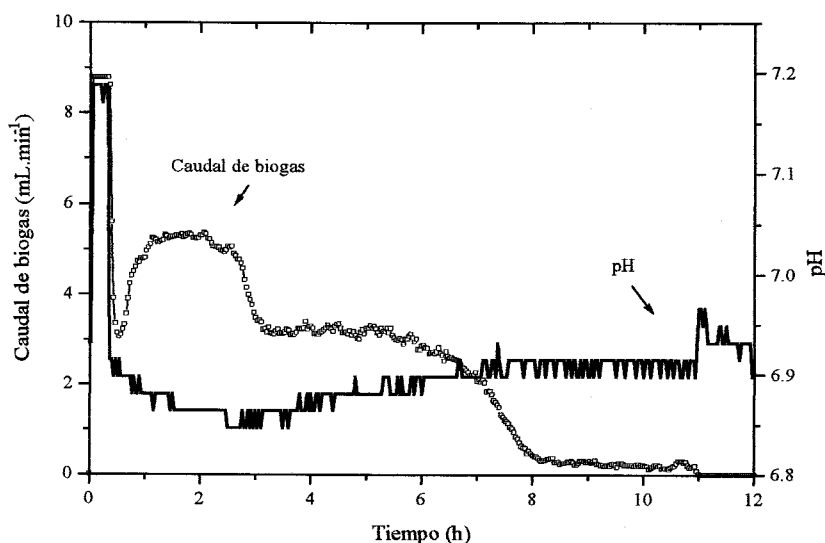


Figura III-35. Velocidad de producción de gas para una COA de 0.95 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ en el tratamiento de efluente vinícola, ASBR 20°C

Al igual que se observó para el efluente de la industria láctea (apartado III-1.2.2), la velocidad de producción de biogas máxima fue aumentando a medida que se aumentaba la COA, así como la duración del periodo de producción. La velocidad específica máxima de producción de biogas aumentó a lo largo de la experiencia, encontrándose dentro de un rango entre 2.1 y 5.7 mL_{biogas}.gSSV⁻¹.h⁻¹.

En la tabla III-5, se ilustran los parámetros de funcionamiento obtenidos en el tratamiento de las aguas residuales de a industria vinícoal a 35° y a 20°. Siendo el mismo agua residual, se encontraron parámetros de funcionamiento distintos, pudiendo observar el efecto que puede ejercer sobre el proceso un descenso de la temperatura por debajo del óptimo. Principalmente, remarcar que la carga orgánica máxima aplicada al ASBR a 35°C resultó ser 1.8 veces mayor que la aplicada a 20°C, con valores de 3.3 y 1.8 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, respectivamente y que el TRH aumentó 1.7 veces en el sistema a 20°C. En las condiciones de este trabajo, la velocidad de eliminación del residuo a 20°C no resultó ser la misma que a temperaturas más elevadas, tal y como concluyeron Dague *et al.* (1970).

PARÁMETROS DE FUNCIONAMIENTO	35°C	20 °C
Relación S ₀ /X ₀ (gDQO.gSSV ⁻¹)	0.18-0.38	0.04-0.21
COA (gDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	3.3	0.3-1.86
COE (gDQO.gSSV ⁻¹ .d ⁻¹)	0.6-1.25	0.07-0.42
SSV (g.L ⁻¹)	5.9-2.6	9-5
TRH (d ⁻¹)	3	16-5
DQO _t salida (g.L ⁻¹)	1.66	1.5
DQO _s salida (g.L ⁻¹)	0.25	0.5
Rend. DQO _{total} (%)	82.4	87.1
Rend. DQO _{soluble} (%)	97.1	95.5
% CH ₄	83	82.2
Vel. Prod. CH ₄ (L.L _{reactor} ⁻¹ .d ⁻¹)	1.2	0.26-0.5

Tabla III-5. Parámetros de funcionamiento del tratamiento en ASBR de EV (2) a 35°C y 20°C

Aunque los valores promedio de la DQO_t en el efluente de salida de los reactores eran casi idénticos en ambos casos, con valores de 1.6 y 1.5 g.L⁻¹ (a 35 y

20°C) la DQO_s fue dos veces más importante a la temperatura más baja. No obstante, en ambos casos, hay que destacar que la cantidad de materia orgánica (expresada en DQO soluble) remanente tras el tratamiento, no superó los 0.5 g.L⁻¹. Esto supuso la obtención de rendimientos de eliminación de la DQO en forma soluble elevados y próximos entre sí, de 97.1 y 95.5 %, a 35 y 20°C.

III-3.3. Efecto de la disminución de la temperatura de operación en el tratamiento de agua de la industria láctea

Las condiciones de operación del ASBR tratando efluente de la industria láctea a 35°C fueron descritos en el apartado III-1.3.2.2.. El ASBR operó en modo automático durante 72 días. Durante dicho periodo, la temperatura de operación fue modificada, dividiendo en dos partes la experiencia: 36 días trabajando a 35°C y los 36 restantes, a 25°C.

La digestión anaerobia puede inestabilizarse con los cambios de las condiciones de operación. De hecho, las bacterias metanogénicas y las OHPA son más susceptibles a las perturbaciones del entorno que las fermentativas, por lo que se pueden producir acumulaciones de productos intermediarios como los AGVs e hidrógeno molecular en el digestor, debido a la disminución de la actividad de los microorganismos acetogénicos y metanogénicos. Además, se puede observar un aumento de los sólidos en suspensión en el aguas tratada, una disminución del pH, la producción de biogas puede disminuir, así como el contenido de metano en el mismo (Nachaiyasit y Stuckey, 1997). Por esta razón, aunque es posible trabajar a amplios rangos de temperatura (de menos de 10°C a 60 ó 70°C), las fluctuaciones no deberían ser mayores de 1 a 3°C (Alonso, 1990). Sin embargo, en este estudio la temperatura fue modificada brutalmente con la finalidad de observar el efecto sobre la carga orgánica aplicada, sobre la capacidad amortiguadora del sistema, y para la determinación de las bases de funcionamiento a dicha temperatura, una vez que el sistema se había estabilizado.

Durante el periodo de operación a 35°C, la carga orgánica promedio que se aplicó al sistema fue de 5.34 kg.m⁻³.d⁻¹, con una concentración de materia orgánica en el influente de 20 y 15.4 g.L⁻¹ de DQO total y soluble, respectivamente. Manteniendo constantes el resto de los parámetros, se descendió bruscamente la temperatura de operación a 25°C, el día 36. Esto produjo una disminución de la velocidad de reacción metabólica, y en consecuencia, una prolongación del tiempo necesario para llevar a cabo el ciclo de tratamiento. La COA disminuyó inmediatamente de 5.34 kg.m⁻³.d⁻¹ a 2 kg.m⁻³.d⁻¹. Basándonos en la ecuación de Arrhenius, una disminución de la temperatura da como resultado una disminución de la velocidad de reacción, y un bajada de 10°C, provocaría una disminución de las velocidades de reacción biológica a la mitad (Metcalf y Eddy, 1991; Nachaiyasit y Stuckey, 1997) y una bajada de 15°C podría disminuir la actividad biológica con un factor de 3 (Langenhoff y Stuckey, 2000). En este estudio el resultado de un descenso de 10°C de la temperatura originó una disminución de la COA de 5.34 a 2 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, es decir, un reducción de 2.7 (Figura III-26, apartado III-1.3.2.2). No obstante, debido a la automatización basada en la velocidad de producción de biogas y por lo tanto, a la capacidad del sistema para adaptar la duración de la fase de reacción según la cantidad de materia orgánica añadida al principio del ciclo, no se produjo una acumulación de AGVs. El ecosistema acabó por adaptarse a la nueva temperatura de operación, pero la COA no varió, considerando el resultado obtenido como la COA máxima del sistema a 25°C.

La cantidad de materia orgánica soluble residual presente al final del ciclo de tratamiento era muy reducida, siendo de 0.12 gDQO_s.L⁻¹ como promedio en la primera parte de la experiencia (35°C) y de 0.3 gDQO_s.L⁻¹ en la segunda (25°C). Las tasas de depuración en DQO_s, para dichas cargas, fueron en valor promedio iguales a 99.2 % y 98 %, a 35 y 25°C.

En la figura III-36, se encuentran ilustrados, sobre una curva que representa la actividad metanogénica a distintas temperaturas (determinadas por distintos autores y extraída de Henze y Harremões, (1983)), los valores obtenidos en las condiciones de operación de este estudio para ambos efluentes. Considerando una actividad máxima (100 %) en los procesos que funcionaron a 35°C, se calculó la actividad de los ASBR que trabajaron a baja temperatura y fueron añadidas a la figura. Los valores encontrados fueron de una reducción en la carga orgánica aplicada del 45 %, en el tratamiento de EV (2) a 20°C y del 72 %, en el caso del efluente procedente de la industria láctea a 25°C.

Actividad a la temperatura en el eje de abscisas

Actividad a 35°C

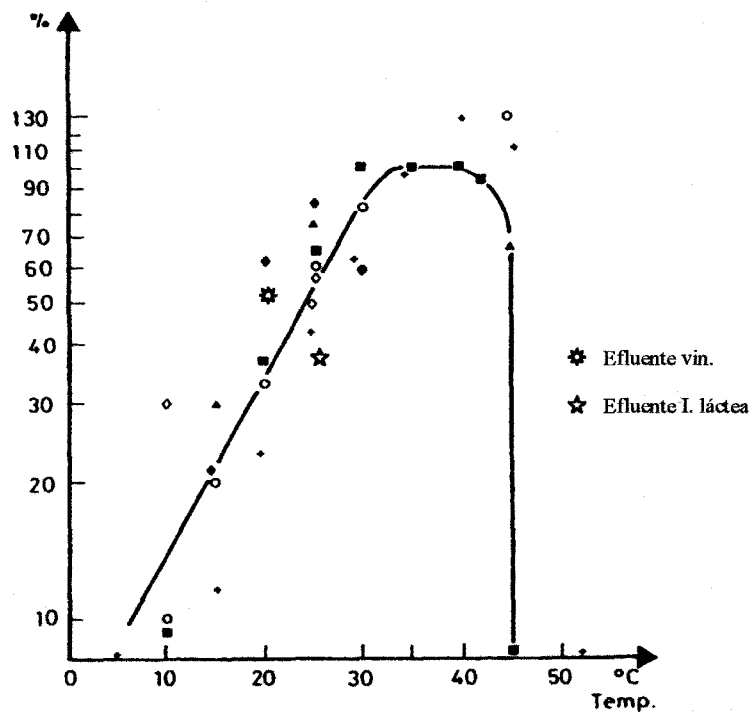


Figura III-36. Dependencia de la temperatura en procesos en rango mesófilo (35°C)

III-3.4. Conclusión

El ASBR operado a 20°C, trató dos efluentes diferentes de forma consecutiva. Las COAs en el tratamiento de efluente vinícola, fueron de 0.3-2 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ con un TRH (a la máxima COA) de 5 días. En el tratamiento de EV (2), una acumulación de AGV fue observada para cargas superiores a 1.86 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, la duración de la fase de reacción no era suficiente para la completa degradación de la materia orgánica introducida al inicio del ciclo. Para dicha COA el rendimiento de eliminación fue igual a 95.5 % y 87 % para la DQO_s y DQO_t, respectivamente.

Comparando la capacidad de dos ASBRs tratando efluente vinícola a distintas temperaturas (35 y 20°C), se observó como la COA descendió con un factor de 1.8, es decir, de 3.3 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ a 35°C a 1.86 kgDQO.m⁻³.d⁻¹. Sin embargo, la eficiencia del sistema, expresada en DQO_s, se mantuvo en ambos casos por encima del 95 %, siendo de 95.5 % a 20°C y de 97 % a 35°C.

En el ASBR tratando efluente de la industria láctea se provocó un descenso brusco de la temperatura, de 35°C a 25°C, con la finalidad de observar el efecto sobre la carga orgánica aplicada así como la capacidad amortiguadora del sistema. Un descenso de 10°C de la temperatura originó una disminución de la COA de 5.34 a 2 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, es decir, un reducción de 2.7.

Todos los resultados expuestos han permitido visualizar el efecto directo que la temperatura puede ejercer sobre las velocidades de eliminación o reducción de la materia orgánica en el ASBR permitiéndonos determinar las bases de dimensionamiento a baja temperatura.

Las experiencias realizadas hasta este punto, han sido orientadas hacia aspectos fundamentales de la operación en ASBRs tales como la carga orgánica a

aplicar, volumétrica y específica, tiempo de retención hidráulico, temperatura de proceso, etc..., con el fin de optimizar las condiciones y parámetros de operación y poder realizar un correcto diseño de los mismos y transmitirlo a escala industrial. No obstante, el funcionamiento por lotes o modo "batch", puede permitir, además, el estudio de aspectos básicos de la cinética de reacción de la digestión anaerobia. Con esta finalidad se ha llevado a cabo el estudio de las cinéticas de degradación de la materia orgánica para distintas aguas residuales, siendo comparados con los perfiles de producción de biogas obtenidos a lo largo de ciclos discretos de tratamiento. Los resultados se muestra en el siguiente apartado.

III-4. ESTUDIO DETALLADO DE LOS CICLOS DE TRATAMIENTO

III-4.1. Introducción

Las mediciones realizadas en "batch" han sido generalmente consideradas de gran valor para la determinación de la biodegradabilidad de las aguas residuales y/o las características de los lodos empleados (Spanjers y Vanrolleghem, 1995). El SBR anaerobio es un sistema versátil que permite elucidar aspectos básicos sobre el procesos de la digestión anaerobia, a veces en periodos de tiempo muy reducidos. El mejor conocimiento de las cinéticas de reacción podría permitir obtener las condiciones óptimas de funcionamiento y facilitar en gran medida el control de los mismos.

Con esta finalidad se realizó el análisis de las cinéticas de degradación para distintos efluentes en el ASBR a 35°C. Se llevó a cabo el seguimiento, junto con la velocidad de producción de biogas a lo largo de un ciclo, de la velocidad de desaparición de sustrato así como la aparición y consumo de productos intermediarios de la digestión, los AGVs.

Las aguas residuales motivo de este estudio fueron: aguas residuales de la industria vinícola (EV^o1), la producción de mosto de uva, la industria láctea y vinazas de jugo de caña de azúcar.

Para una mejor comprensión de los fenómenos observados en los ciclos de tratamiento con aguas residuales reales, se realizaron, además, inyecciones de productos intermediarios de reacción, etanol y acetato, en el caso del EV (1).

III-4.2. Cinética de degradación para aguas residuales de origen vinícola

Los parámetros de operación del ASBR tratando efluente vinícola a 35°C así como el perfil tipo de la velocidad de producción de biogas, ya fueron descritos en los apartados III-2.3. y III-2.4..

El reactor automatizado según la duración de la fase de reacción, determinada por la producción de biogas generado por el sistema (funcionamiento intrínseco del mismo), trabajó con un TRH de 2.2 d, una COA promedio de 8.6 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ y una carga orgánica másica o específica de 0.96 gDQO.gSSV⁻¹.d⁻¹. La relación S₀/X₀ fue de 0,38 gDQO.gSSV⁻¹.

La concentración media de DQO soluble en el efluente tratado fue de 200 mg.L⁻¹, valor que se correspondía con un porcentaje de eliminación de la materia orgánica soluble del 98.8 %. Este resultado muestra que la materia orgánica presente en el efluente vinícola, hasta el 95 % etanol (Bories *et al.*, 1998), es fácilmente biodegradable por vía anaerobia con tan solo un 1.2 % de la DQO soluble inicial refractaria tras el tratamiento. Estos valores resultaron ser muy similares a los encontrados en el tratamiento de efluente vinícola en sistemas aerobios, tanto continuos como discontinuos (Canler *et al.*, 1998; Torrijos y Moletta, 1997).

Durante la experiencia de biodegradabilidad en el ASBR, además de realizar el seguimiento de los perfiles de la velocidad de producción de biogas y el pH, se realizaron muestreos puntuales del contenido del reactor a lo largo de un ciclo. La DQO soluble y los AGVs fueron medidos pudiendo observar la evolución de ambos parámetros a lo largo un ciclo es decir, la cinética de degradación de la materia orgánica por el ecosistema.

En la figura III-37, se encuentran representados el perfil específico de la velocidad de producción de biogas (mostrado con anterioridad en el apartado III-2.4.) y la cinética de degradación de la DQO y los AGVs (expresados como mgDQO.L^{-1}) obtenidos durante un ciclo de tratamiento. En dicho perfil se pueden observar dos zonas bien diferenciadas a dos niveles de producción de biogas diferentes. En primer lugar, correspondiendo aproximadamente a las dos horas siguientes a la alimentación (1.93 horas), la producción de biogas fue máxima y constante, en torno a 27 mL.min^{-1} . En segundo lugar, la velocidad de producción disminuyó bruscamente hasta alcanzar un valor promedio de 14.5 mL.min^{-1} , donde permaneció varias horas (5 horas) antes de llegar al final del ciclo.

Las curvas representadas en la figura para la DQO y los AGVs siguen también dicho perfil dividido en dos partes. En la primera zona, producción máxima de biogas, se puede observar cómo la materia orgánica (medida como DQO soluble) es degradada rápidamente pasando de un valor máximo de 2676 a $1758 \text{ mgDQO.L}^{-1}$ en tan sólo 1.93 horas. Al mismo tiempo la concentración de AGVs en el medio aumenta progresivamente haciéndose máxima 2 horas después del inicio del ciclo con un valor expresado en DQO de 1381.7 mg.L^{-1} . Tras el descenso brusco de la velocidad de producción de biogas, la velocidad de desaparición de la DQO disminuye con respecto a la velocidad de degradación en la primera zona, descendiendo junto con los AGVs a velocidad constante hasta el final de la fase de reacción. El ciclo finaliza con ausencia total de AGVs en el medio, por lo que la DQO_s que permanece en el reactor (318 mgDQO.L^{-1}) puede ser considerada como recalcitrante, persistente a la biodegradación bajo el conjunto de condiciones de este estudio (Grady, 1985), no biodegradable o fracción soluble inerte inicial. También podría ser considerada, en parte, como productos residuales solubles generados por los microorganismos (Soluble microbial products, SMP) o subproductos del metabolismo endógeno (*dead-end products*) a los que habría que añadir restos no biodegradable de la matriz extracelular, en el caso de los sistemas de biopelícula (Arnaiz, 2000). Orhon y

colaboradores (Orhon *et al.*, 1993), desarrollaron un método para la determinación de los SMP y poder diferenciarlos así de una posible fracción inerte inicial presente en el residuo. En nuestro caso, no se han realizado las pruebas requeridas para la determinación de los mismos por lo que no podemos conocer con exactitud el origen de dicha materia orgánica presente al final del ciclo.

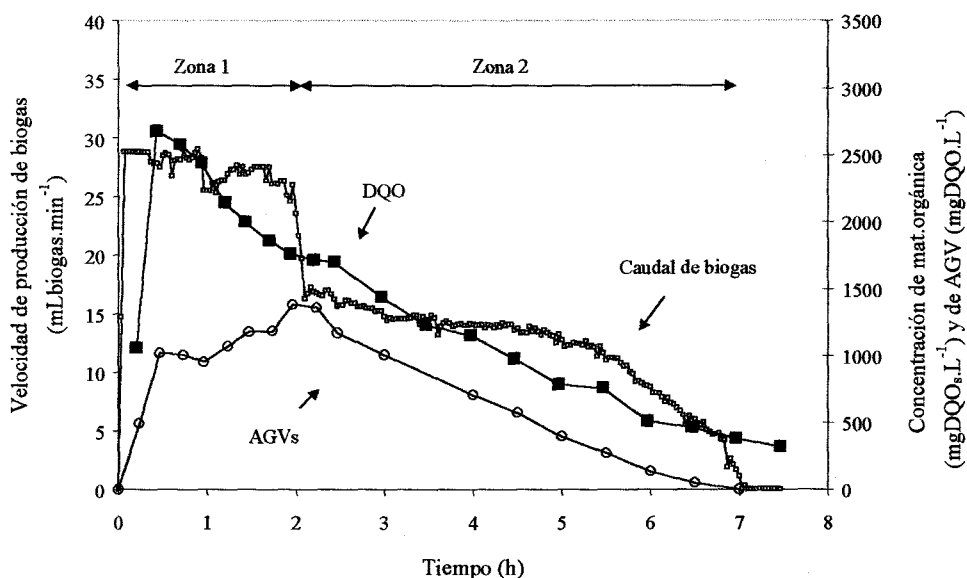


Figura III-37. Evolución de la concentración de materia orgánica, AGVs totales y velocidad de producción de biogas para un ciclo de tratamiento de EV (1)

En la figura III-38, se muestra la DQO no procedente de los AGVs obtenida por diferencia entre la DQO presente en el medio y la DQO proveniente de la producción y acumulación de AGVs en el mismo. Puede observarse cómo la materia orgánica introducida con la alimentación es degradada y transformada en AGVs en la primera zona (la velocidad de producción de AGVs es superior a la velocidad de consumo de los mismos) y en la segunda, la DQO_s presente tiene como origen los AGVs acumulados en el medio. La velocidad de degradación de

la materia orgánica presente en la alimentación es relativamente rápida observando como después de dos horas del inicio del ciclo ésta permanece prácticamente constante hasta el final de la fase de reacción. Este mismo comportamiento o cinética de reacción fue también observada en sistemas aerobios que operaban en las mismas condiciones que en este estudio, es decir, pH 7 y la misma complementación con N y P y a 35°C (Viaud *et al.*, 1994).

La evolución de la concentración de los distintos AGVs presentes en el sistema a lo largo del ciclo (figura III-39), muestra que el ácido acético se encuentra en mayor proporción que el resto, a lo largo del mismo. Las proporciones fueron de 81.8 % para el acético (C₂) frente a un 13.4 % y un 4.7 % para el propiónico (C₃) y el butírico (C₄), respectivamente.

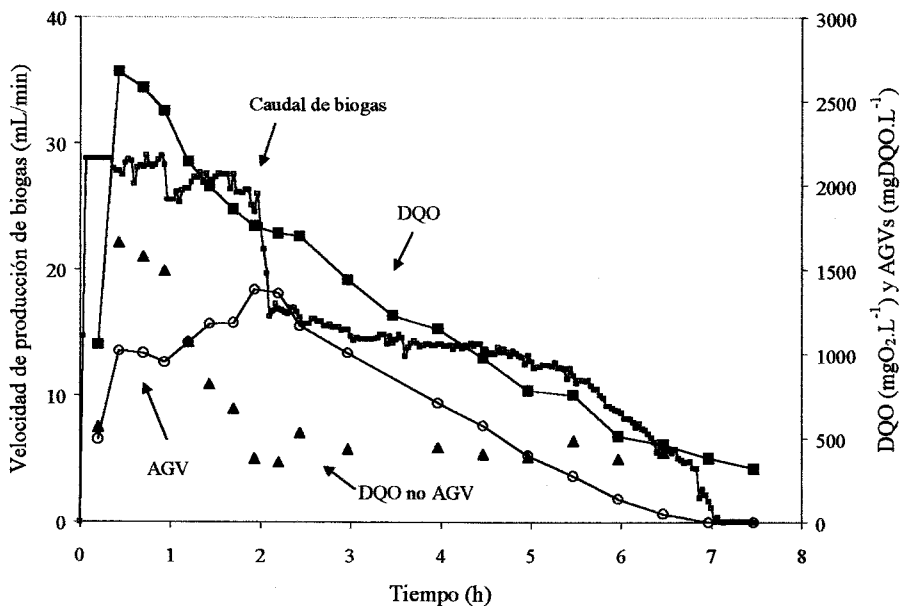


Figura III-38. Evolución de la concentración de AGVs, DQO, DQO no proveniente de los AGVs y velocidad de producción de biogas para un ciclo de tratamiento de EV (1)

A partir de las concentraciones de acetato y propionato encontradas al inicio de la segunda zona, y según la reacción estequiométrica, se pudo verificar si la producción de biogaz provenía o no exclusivamente de la degradación de los AGVs. La cantidad de metano obtenida por estequiometría resultó ser prácticamente idéntica, teniendo en cuenta que podría haber un retraso entre la producción del biogaz y el registro del mismo (2.56 L), a la cantidad de metano obtenida por integración de la velocidad de producción de biogaz en dicha zona (2.86 L). La cantidad total de metano producido a lo largo del ciclo fue igual a 5.7 L, dando lugar a un rendimiento de metano de $0.38 \text{ LCH}_4/\text{gDQO}_{\text{eliminada}}$.

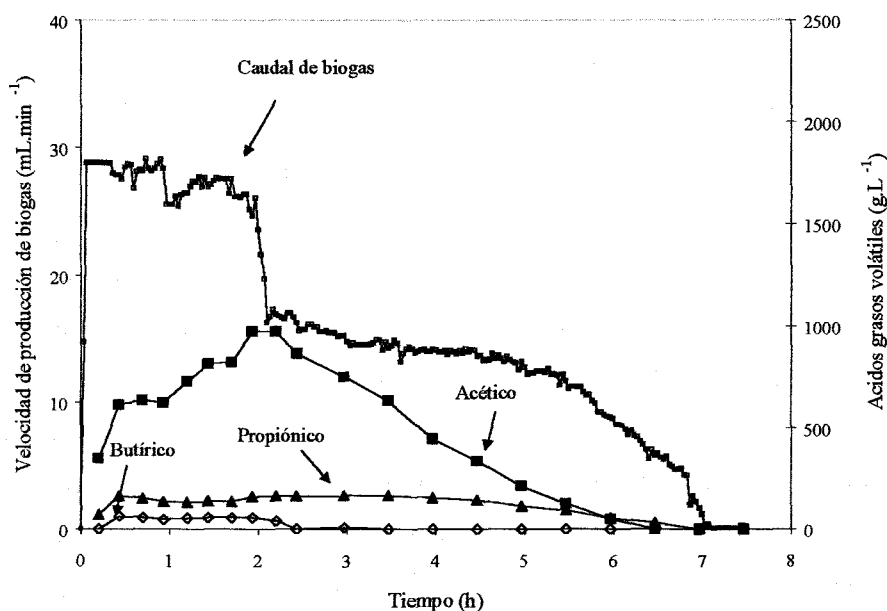


Figura III-39. Evolución de la concentración de AGVs y velocidad de producción de biogaz para un ciclo de tratamiento de EV (1)

Los resultados obtenidos podrían sugerir que existe una actividad importante del ecosistema, principalmente de los microorganismos acidogénicos y acetogénicos, en la primera zona del ciclo y una velocidad de producción de biogaz generada, casi en su totalidad, proveniente de la degradación de C_2 , es

decir, de la actividad de los microorganismos metanogénicos, en la segunda zona.

Tras las observaciones realizadas y sabiendo que el efluente vinícola está compuesto en su mayoría por etanol (en ocasiones en más de un 95 %), se realizaron inyecciones de etanol en el reactor siendo la única fuente de carbono añadida al sistema. También, se realizaron inyecciones de acetato, ya que es el AGV que predomina y casi el único que aparece en la segunda zona del perfil de producción de biogas. En ambos casos la alimentación fue sustituida por soluciones, bien de etanol o de acetato, con una concentración en materia orgánica expresada en DQO de 2 gDQO.L^{-1} .

Los resultados obtenidos para el ciclo de tratamiento de etanol se muestran en la figura III-40. Tanto el perfil de producción de biogas como las cinéticas de degradación de la DQO y los AGVs siguieron el mismo comportamiento que en el caso del agua residual problema. En la primera zona, la producción de biogas fue máxima y prácticamente constante durante las dos primeras horas tras la inyección (27.8 mL.min^{-1} en promedio), acompañada de una rápida desaparición de la materia orgánica soluble así como de una acumulación de AGVs en el medio. Después descendió bruscamente a un valor medio próximo a la mitad de la velocidad de producción de la primera zona (14.7 mL.min^{-1}) la cual provenía directamente de la degradación de los AGVs, representados en este caso, sólo por C_2 . Al final del ciclo hubo ausencia total de AGVs en el medio. La duración total del ciclo fue de 4.2 horas, repartidas al 50 % entre la primera y la segunda zona. Se observó, además, una DQO remanente de 262 mgDQO.L^{-1} , que fue considerada como DQO inerte (invariable a lo largo del ciclo), ya que el valor de la DQO medida justo antes de realizar la inyección del etanol en el reactor, fue prácticamente la misma (274 mgDQO.L^{-1}).

A partir de la concentración de acetato encontrada en el medio al inicio de la segunda zona, y según la reacción estequiométrica, se calculó la cantidad de

metano esperada. La cantidad obtenida resultó ser prácticamente idéntica, teniendo en cuenta que podría haber un retraso entre la producción del biogaz y el registro del mismo, a la cantidad de metano obtenida por integración de la velocidad de producción de biogaz en dicha zona, con valores de 1.1 L y 1.17 L, respectivamente. La cantidad total de metano producido a lo largo del ciclo fue igual a 4 L, dando lugar a un rendimiento de metano de $0.40 \text{ LCH}_4/\text{gDQO}_{\text{eliminada}}$.

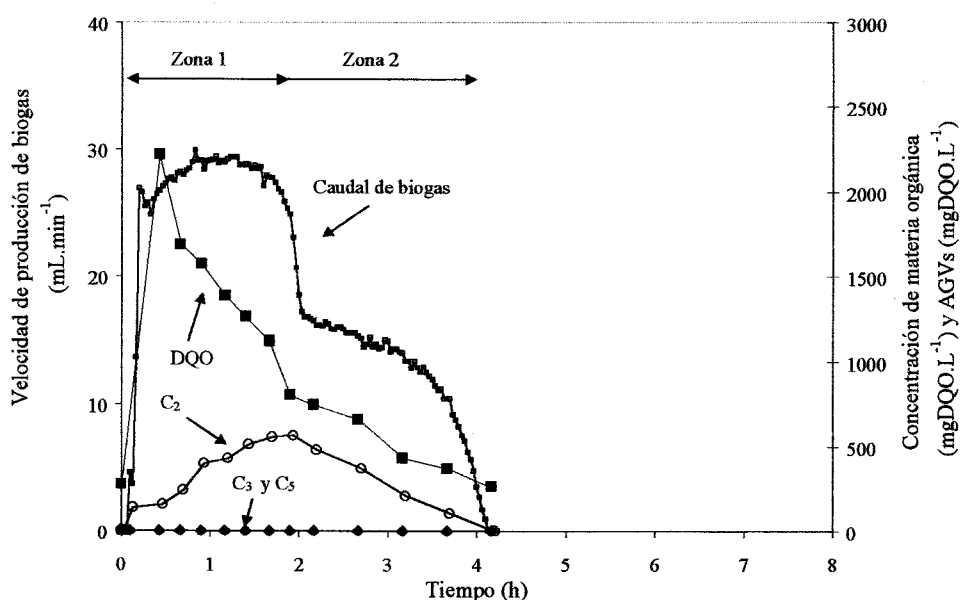


Figura III-40. Evolución de la velocidad de producción de biogaz, DQO y AGVs para un ciclo de tratamiento de etanol como fuente de carbono en el ASBR

Para el ciclo de tratamiento con acetato como única fuente de carbono se obtuvieron los perfiles que se presentan en la figura III-41. En este caso, sólo se observó una de las zonas, la segunda, donde la velocidad de producción de biogaz así como la velocidad de eliminación de la DQO y la de acetato se mantuvieron aproximadamente constantes durante las 6.47 horas que duró el ciclo. El valor promedio de la misma fue igual a 13 mL.min^{-1} . Al final del ciclo hubo ausencia

total de AGVs en el medio y una DQO remanente de 272 mgDQO.L^{-1} , considerada también en este caso como DQO inerte. Los resultados muestran que, en las condiciones de este estudio, la velocidad de degradación del acetato sigue una cinética de orden-cero.

La cantidad de metano esperada a partir de la concentración de acetato en el medio resultó ser idéntica a la obtenida por integración del caudal de biogas registrado a lo largo del ciclo et igual a 3.8 L CH_4 . El rendimiento de metano fue igual a $0.36 \text{ LCH}_4/\text{gDQO}_{\text{eliminada}}$.

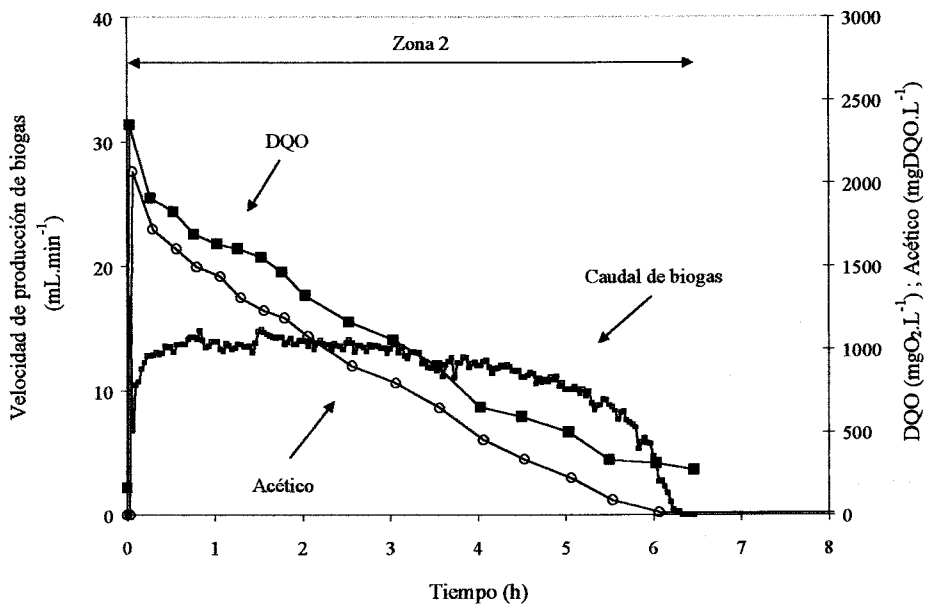


Figura III-41. Evolución de la velocidad de producción de biogas, DQO y AGVs para un ciclo de tratamiento de acetato como fuente de carbono en el ASBR.

La comparación entre los resultados del efluente vinícola, el etanol y el acetato sugieren que la producción de biogas en la primera fase del ciclo tratando EV o etanol refleja la producción acumulada del biogas que proviene de la

acidificación de la materia orgánica y del consumo de los AGVs que se van originando. Tras dos horas del comienzo del ciclo, la reacción de acidificación de la materia orgánica añadida finalizó, dando como resultado una bajada brusca de la velocidad de producción de gas. En este punto, el gas generado es función de la degradación de los AGVs. Los niveles de la velocidad de biogas, provocados por el descenso brusco tras dos horas del comienzo del ciclo, sugieren además que las velocidades de las dos reacciones permanecen prácticamente constantes y que la conversión del acetato a biogas es el paso limitante del proceso global de degradación. La producción de biogas permanece casi constante durante la primera zona del ciclo por lo que podría decirse que la acidificación de los componentes del efluente vinícola (en su mayoría etanol) también siguen una cinética de orden-cero.

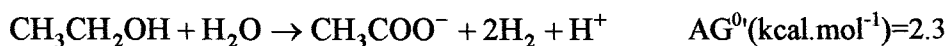
La actividad de producción de biogas específica fue calculada para cada zona (primera y segunda) para los tres casos y se muestra en la tabla III-6. Se puede observar como la actividad específica fue muy similar en la primera zona para el etanol y el EV (1) y que en la segunda zona el valor encontrado para los tres substratos fue casi idéntico. Estos valores pueden, por lo tanto, ser considerados como típicos para la degradación del etanol y el acetato, respectivamente, y susceptibles de ser utilizados como patrón de actividad para otros ecosistemas.

	ACTIVIDAD DE PRODUCCIÓN ESPECÍFICA (mLbiogas.gSSV⁻¹.h⁻¹)		
	Efluente vinícola	Etanol	Acetato
ZONA 1	29.8	30.7	No hay fase de acidificación
ZONA 2	16	16.8	15.6

Tabla III-6. Actividad de producción de biogas específica para EV, etanol y acetato

La producción de metano a partir del gas carbónico (CO₂), vía de evacuación de los hidrógenos producidos durante las etapas de hidrólisis y sobre todo de acetogénesis, es una reacción de reducción rápida que asegura alrededor del 30 % del metano (McCarty, 1981; McInerney *et al.*, 1979; Metcalf y Eddy, 1991; Moletta, 1993). El 70 % restante proviene de la degradación del ácido acético. Haciendo la hipótesis que la producción de biogas en los ciclos de tratamiento se encuentra dividida en dos partes (figura III-42): una primera que correspondería a la transformación de la materia orgánica en AGVs y una segunda correspondiente a la degradación de éstos últimos, dichos porcentajes deberían ser encontrados. De esta forma, la cantidad de metano proveniente de ambas fases fue calculada. En primer lugar para el etanol puro, el resultado fue de 69.3 % de metano procedente de la degradación del ácido acético y 30.7 % procedente de la acidificación-hidrólisis; los porcentajes teóricos fueron encontrados. Del mismo modo, para el EV (1) se deberían encontrar valores similares (aunque no idénticos ya que la composición de la materia orgánica no es exactamente la misma). Los valores obtenidos fueron de 77.6 % y 22.4 % para la degradación de AGVs y la acidificación, respectivamente, alejándose un poco de los valores teóricos. La razón por la cual se observó este fenómeno es que la materia orgánica, aunque completamente acidificada no fue transformada en su totalidad en ácido acético (había propiónico presente en el medio, figura III-39) y por lo tanto, aún había producción de hidrógeno y CO₂ susceptibles de ser reducidos a metano.

La oxidación anaerobia del etanol puede llevarse a cabo por reducción de dióxido de carbono a acetato o propionato, o bien condensado con acetato a butirato. Existen siete reacciones posibles durante la degradación del etanol (Wu y Hickey, 1996). Los resultados obtenidos en este estudio, tanto de la cinética de degradación del EV como del ciclo con etanol puro, sugieren que la reacción llevada a cabo por el ecosistema podría ser la siguiente:



Los resultados observados en los tres casos permitieron, además, el cálculo de las velocidades promedio de degradación de la DQO y de la degradación de los AGVs (expresados en DQO) fueron calculados. Los cálculos fueron realizados a partir de los datos presentados anteriormente para cada uno de los ciclos y substratos (figura III-43 a, b y c) y se presentan en la tabla III-7.

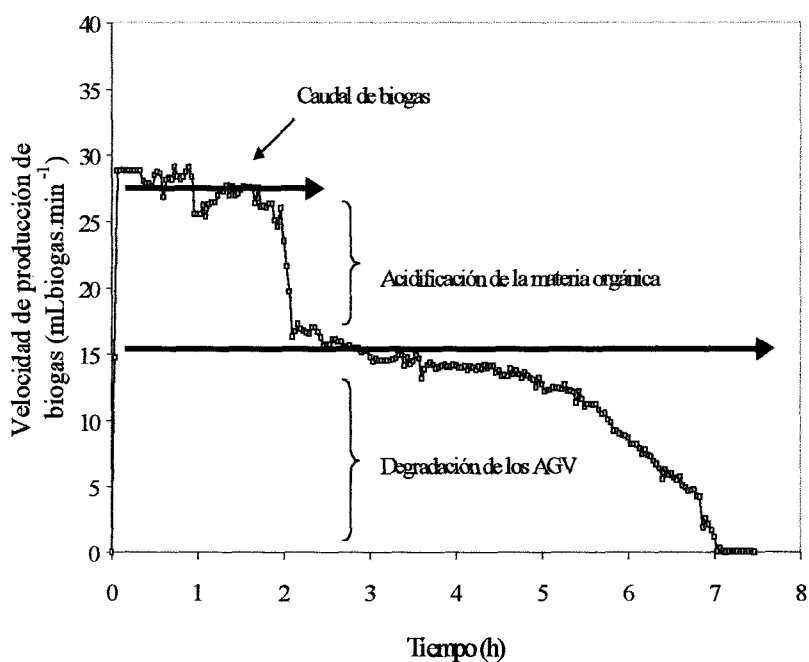


Figura III-42. Evolución de la producción de biogas a lo largo de un ciclo de tratamiento de EV (1)

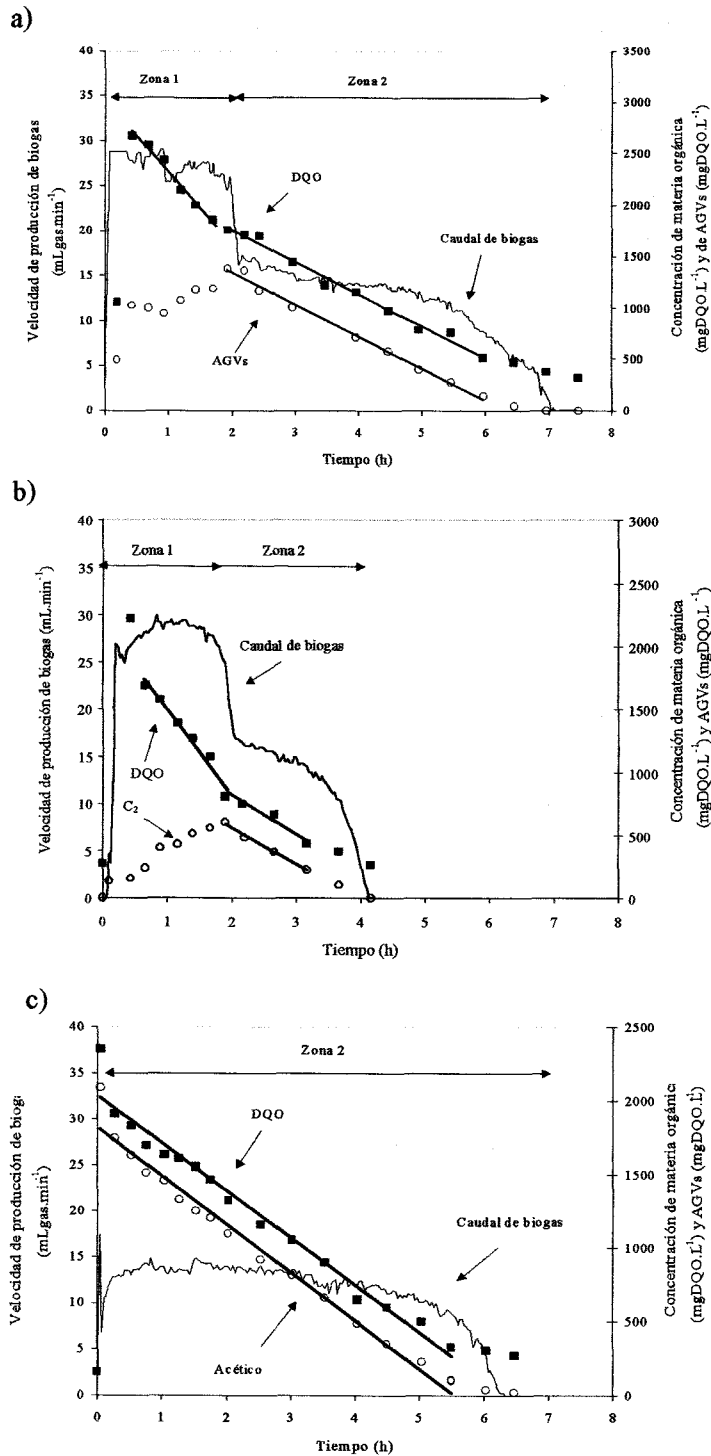


Figura III-43. Evolución de la producción de biogas y perfiles de la DQO y los AGVs para: a) efluente vinícola; b) etanol; c) acetato.

La tabla III-7 muestra que la velocidad de degradación de la DQO en la primera zona del ciclo se encuentran muy próximas entre sí para el agua residual problema (EV) y el etanol, con un valor promedio de $0.688 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. En la segunda zona del ciclo de producción, las velocidades de degradación de la DQO disminuyeron, para ambos, con respecto a la velocidad de la primera zona y fueron similares a la velocidad de degradación encontrada para el acetato. El valor promedio fue de $0.310 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. La velocidad de los AGVs resultó ser idéntica que la velocidad de eliminación de la DQO en la zona 2 para el EV y estuvieron próximas para el etanol y el acetato. El valor medio fue de $0.297 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

Considerando, entonces, las reacciones de degradación tanto para la DQO como para los AGVs (en las condiciones de este estudio), es posible estimar la velocidad de la fase de acidificación promedio para el efluente vinícola y para el etanol, siendo ésta igual a $0.375 \text{ gDQO.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

	Efluente vinícola	Etanol	Acetato
ZONA 1			
r_{DQO} ($\text{gDQO.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	0.699	0.677	No hay fase de acidificación
ZONA 2			
r_{DQO} ($\text{gDQO.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	0.312	0.314	0.303
r_{AGV} ($\text{gDQO.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	0.312	0.290	0.291

Tabla III-7. Velocidades de degradación promedio de DQO y AGVs para EV, etanol y acetato

En sistemas aerobios uno de los métodos más empleados para caracterizar el funcionamiento de un sistema de lodos activados es la medición de su actividad respiratoria o ensayo de respirometría. Dicho ensayo está basado en la

medida directa de la velocidad con la que los microorganismos consumen el oxígeno (en $\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) para la oxidación el sustrato orgánico y para la respiración endógena (Arnaiz, 2000). A partir de ésta, se pueden determinar los parámetros cinéticos, coeficientes estequiométricos, la biodegradabilidad del sustrato (Quesada *et al.*, 2001; Spanjers y Vanrolleghem, 1995) y también ha sido utilizada para controlar la duración del periodo anaerobio en procesos SBR bio-P (Larose *et al.*, 1997). Todas las observaciones realizadas en esta parte del estudio, sugieren que la medida instantánea de la velocidad de producción de biogas, a lo largo de un ciclo en el SBR anaerobio, podría ser considerada como un parámetro simple y eficaz para determinar la biodegradabilidad de un agua residual o una sustancia específica, el efecto que un tóxico provocarían en el sistema, e incluso podría ser un método indicativo para determinar la actividad específica del mismo, es decir, podría ser considerado como un método equivalente a la respirometría aerobia, pero en condiciones de anaerobiosis.

III-4.3. Cinética de degradación para aguas residuales provenientes de la producción de mosto de uva

Los parámetros de operación del ASBR tratando efluente de mosto de uva a 35°C así como el perfil tipo de la velocidad de producción de biogas, ya fueron descritos en los apartados III-2.3. y III-2.4..

El reactor automatizado según la producción de biogas generado por el sistema trabajó con un TRH de 1.45 d, una carga orgánica aplicada promedio de 3.5 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ y una COE de 0.5 gDQO.gSSV⁻¹.d⁻¹. La relación S₀/X₀ media fue de 0,49 gDQO.gSSV⁻¹. La DQO soluble promedio en el efluente tratado fue de 207 mg.L⁻¹, valor que se correspondía con un porcentaje de eliminación de la materia orgánica soluble del 95.5 %.

Como para el ASBR tratando EV, se realizaron tomas de muestras del contenido del reactor a lo largo de un ciclo de tratamiento. Junto con la velocidad de producción de biogas, la DQO_s y los AGVs de las mismas fueron analizados. En la figura III-44, se muestra una de las cinéticas llevadas a cabo para el efluente problema. En ella se encuentran ilustrados el perfil de producción de biogas, la DQO y los AGVs (expresados como DQO). Al inicio del ciclo la producción constante de gas se corresponde con la salida forzada del biogas contenido en el reactor y la consiguiente saturación del caudalímetro durante la alimentación (de duración 14 min). Este periodo de saturación ha sido eliminado para facilitar la interpretación de los resultados ya que de todas formas no podemos saber exactamente que es lo que ocurre a lo largo del mismo.

En el apartado III-2.4. se observó una etapa de acidificación de la materia orgánica durante la primera hora del ciclo. De esta forma, el ciclo podría dividirse en una fase de acidificación de la materia orgánica y una fase de degradación de los ácidos producidos. Tras la realización de la cinética de degradación, en primer

lugar, se puede observar como la DQO_s presente en el medio parece descender rápidamente al mismo tiempo que la concentración de AGVs aumenta hasta su valor máximo. Posteriormente, la degradación de la DQO se ralentiza hasta que 1.23 horas después del inicio del ciclo comienza a descender de nuevo, junto con los AGVs y de forma constante, hasta el final de la fase de reacción. Como ya fue observado para el EV, una pequeña parte de la DQO presente en el medio se encuentra aún en el reactor al final de la fase de reacción y de producción de biogas, siendo considerada como DQO recalcitrante o no biodegradable.

La velocidad de producción de biogas comenzó aumentado (justo después de la alimentación) hasta alcanzar un valor máximo, 0.97 horas más tarde, posteriormente, disminuyó de forma brusca donde permaneció prácticamente constante (promedio de la velocidad de producción de biogas de $5.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) hasta el final del ciclo (5.17 horas después).

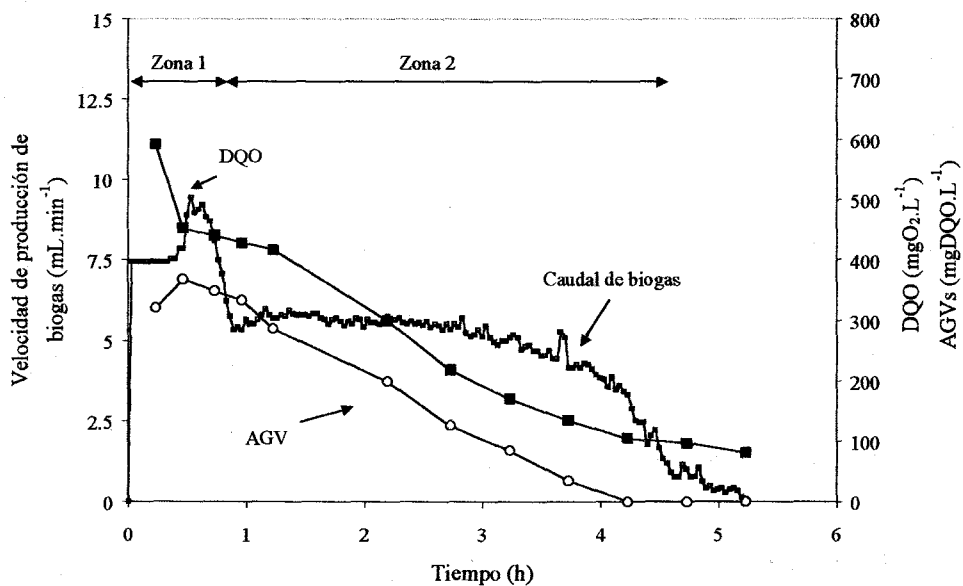


Figura III-44. Evolución de la concentración de materia orgánica, AGVs totales y velocidad de producción de biogas

Si se observa la evolución de los AGVs presentes en el medio (figura III-45) podemos ver que están representados por acético y propiónico. Cuando la producción de biogas disminuyó (segunda zona), la concentración de C_2 y C_3 presentes en el medio comenzó a disminuir al mismo tiempo y de forma constante hasta el final del ciclo de tratamiento. La relación propionato/acetato permaneció por debajo de 1.4 a lo largo del ciclo, indicando que el proceso de degradación se mantuvo estable (Ahring *et al.*, 1995).

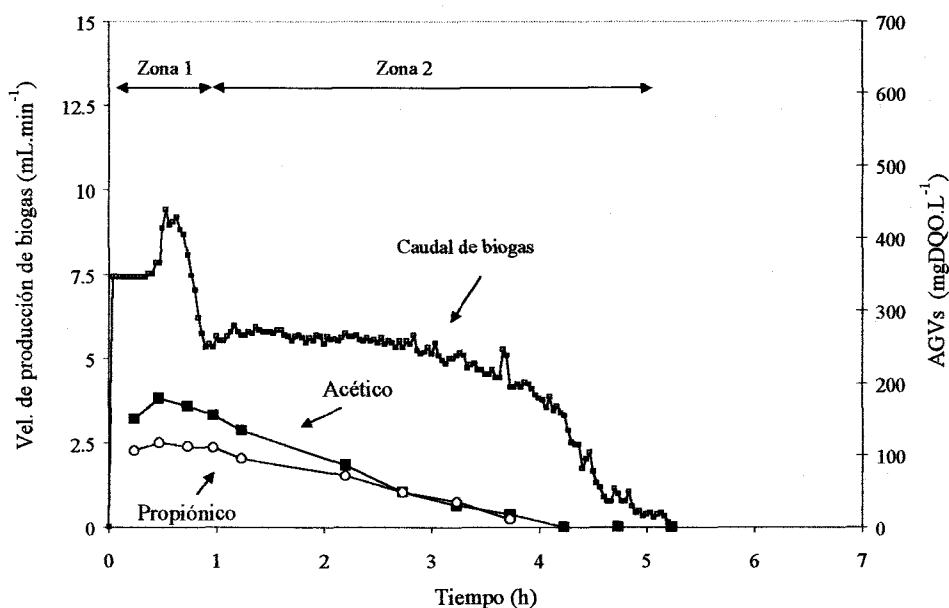


Figura III-45. Evolución de la concentración de AGVs y velocidad de producción de biogas en el ASBR tratando efluente de mosto de uva.

La cantidad de metano proveniente de la fase de acidificación-hidrólisis y de la metanización (siendo los valores teóricos 30 % y 70 %, respectivamente; apartado III-4.2.) fueron integrados y calculados a partir del caudal de biogas registrado. En este caso, los porcentajes hallados se encontraron bastante lejos del valor teórico, siendo 8.2 % para la primera zona y 91.8 % para la segunda. No obstante, fue un resultado esperado ya que en este caso la concentración de

propiónico es elevada aún en la segunda zona de producción de biogas, a lo largo de la cual será degradado junto con el acetato. El metano generado no tenía como origen exclusivo la reducción del ácido acético sino también la reducción de hidrógeno y CO₂ provenientes de la degradación del propiónico. Así, la cantidad total de metano en la segunda fase fue más importante que en la primera.

Utilizando la concentración de ácido acético y propiónico presentes en el medio al inicio de la segunda zona y según la reacción estequiométrica de reducción de los mismos a metano, la cantidad teórica de metano pudo ser calculada y comparada con la cantidad real obtenida (a partir del caudal registrado). Los valores obtenidos resultaron estar muy próximos entre sí, siendo 0.75 LCH₄ y 0.778 LCH₄, respectivamente. Este resultado pone de manifiesto que la hipótesis de correspondencia entre la velocidad de producción de biogas en la segunda zona y la degradación de los AGVs, tal y como vimos en el apartado anterior, parece lógica también para los ciclos de tratamiento del efluente de mosto de uva.

La cantidad total de metano generado en el ciclo de tratamiento fue de 1.12 L y el rendimiento de metano fue igual a 0.33 LCH₄/gDQO_{eliminada}.

A partir de las observaciones realizadas la velocidad de degradación de la DQO en la primera zona no pudo ser calculada. Con la alimentación fueron aplicados al sistema 750 mgDQO_s.L⁻¹ de los cuales sólo se observaron 592 mgDQO_s.L⁻¹. La velocidad de producción de biogas durante la fase de alimentación no se conoce, debido a la saturación del caudalímetro, por lo que no podemos saber a que velocidad se llevó a cabo la degradación de la materia orgánica durante el periodo de alimentación y/o si se trata de un fenómeno físico de retención de la materia orgánica en los flóculos, de absorción celular, etc. No obstante, en la segunda zona la velocidad de eliminación de la DQO, así como la de los AGVs totales fue calculada (figura III-46). Ambas resultaron ser idénticas

con un valor promedio de $100 \text{ mgDQO}_s \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Los resultados sugieren que, en las condiciones de este estudio, la velocidad de degradación de los AGVs podría también seguir una cinética de orden-cero.

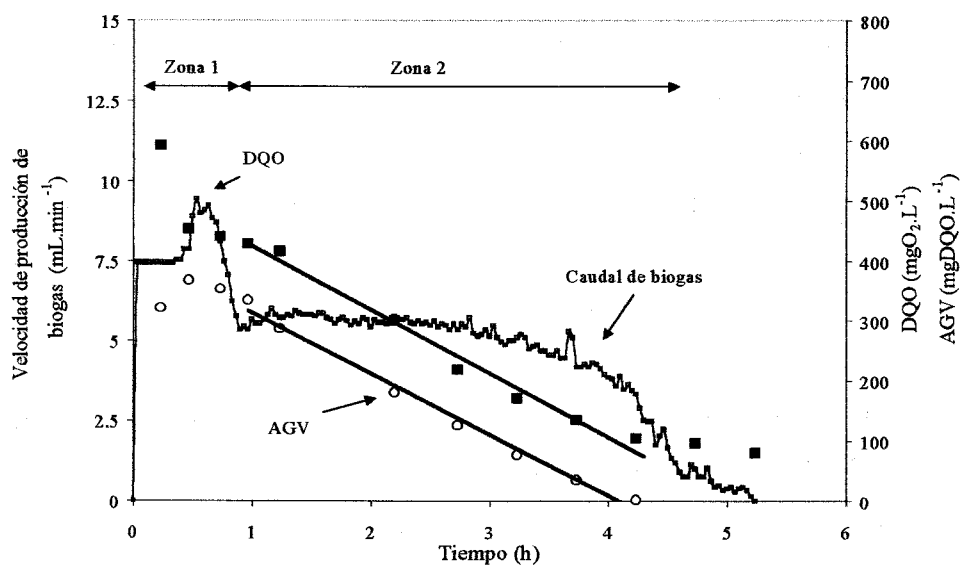


Figura III-46. Evolución de la concentración de materia orgánica, AGVs totales y velocidad de producción de biogas ASBR tratando efluente de producción de mosto de uva

III-4.3. Cinética de degradación de las vinazas de caña de azúcar

Los parámetros de operación del ASBR tratando vinazas de jugo de caña de azúcar a 35°C así como el perfil tipo de la velocidad de producción de biogas, ya fueron descritos en los apartados III-2.3. y III-2.4..

El reactor automatizado según la producción de biogas generado por el sistema trabajó con un TRH de 6.6 d, una carga orgánica aplicada promedio de 4.8 gDQO.L⁻¹.d⁻¹ y una COE de 0.67 gDQO.gSSV⁻¹.d⁻¹. La relación S₀/X₀ media fue de 0.29 gDQO.gSSV⁻¹. La concentración media de DQO soluble en el efluente tratado fue de 0.641 gDQO.L⁻¹, valor que se correspondía con un porcentaje de eliminación de la materia orgánica soluble del 96.3 %.

Los resultados de la toma de muestras realizada a lo largo de un mismo ciclo para la DQO y los AGVs se encuentran ilustrados junto con la velocidad de biogas generado por el sistema en la figura III-47.

Tras la alimentación, la velocidad de producción aumentó en primer tiempo para disminuir después, relativamente rápido, durante las 2.3 primeras horas del ciclo. Posteriormente, en un primer momento el caudal de gas descendió poco a poco y se mantuvo en torno a un valor promedio de 5.6 mL.min⁻¹ durante 5 horas. La producción finalizó 11.8 horas después del inicio del ciclo. Durante las últimas horas del ciclo se puede observar una zona donde la velocidad de producción se mantuvo en torno a valores muy bajos (menores de 1 mL.min⁻¹). Dicha zona fue observada de forma puntual en algunos ciclos de tratamiento.

La curva representada para el pH mostrada en el apartado III-2.4, al igual que en los otros casos, una fase de acidificación del medio que coincidía con los valores máximos de la velocidad de producción de biogas, para ir posteriormente aumentando hasta el final de la fase de producción. La eliminación de la DQO del

medio no parece ser constante en ningún instante a lo largo del ciclo. Como se puede ver en la figura III-47, la materia orgánica aplicada al con la alimentación descendió poco a poco desde el inicio hasta el final de la fase de reacción, con una concentración que varió entre 2158 mgDQO.L⁻¹ y 678 mgDQO.L⁻¹. La curva obtenida para los AGVs, expresados en DQO, sigue el mismo perfil que en los casos anteriores, es decir, un aumento progresivo hasta una concentración máxima (682.6 mgDQO.L⁻¹), zona de acidificación, a partir de la cual descienden de forma constante hasta el final del ciclo, donde la concentración se igualó a cero.

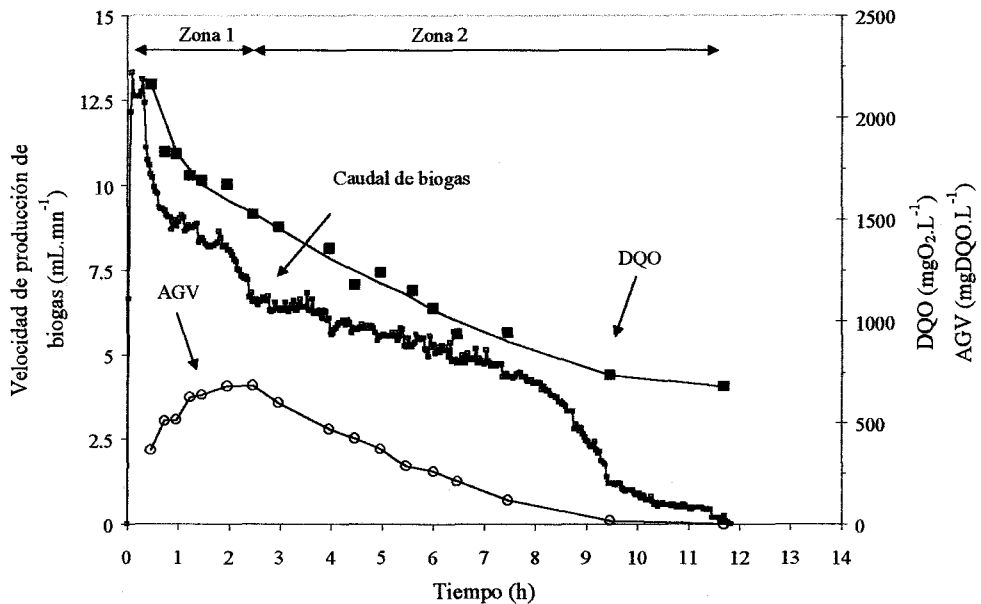


Figura III-47. Evolución de la DQO_s, AGVs totales y velocidad de producción de biogas ASBR tratando vinazas de caña de azúcar

Si se observa la DQO presente en el medio que no proviene de los AGVs (figura III-48) se puede comprobar que una vez alcanzada la concentración máxima de AGVs (tras 2.3 horas del inicio del ciclo), prácticamente toda la materia orgánica soluble restante tiene como origen los AGVs formados y acumulado en el medio.

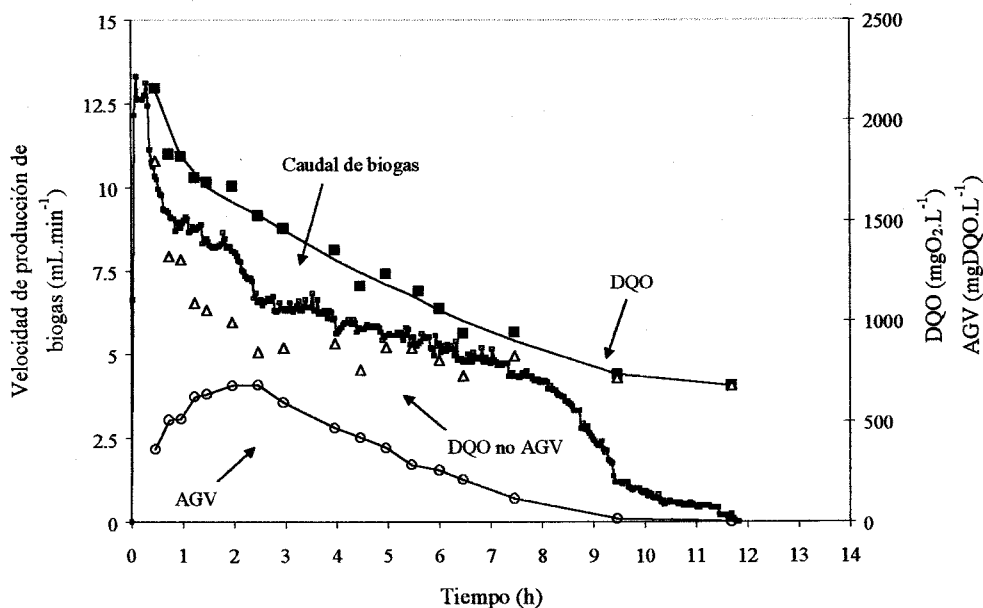


Figura III-48. Evolución de la concentración de AGVs, DQO, DQO no AGVs y velocidad de producción de biogas en el ASBR tratando vinazas de caña

En la figura III-49, se ilustra la evolución de los diferentes AGVs presentes en el medio. Como para el efluente proveniente de la extracción del mosto de uva los AGVs se componen de C_3 y C_2 , pero en proporciones iguales en este caso. Aproximadamente 45 minutos después del inicio del ciclo, la concentración de acético llegó a su concentración máxima (permaneciendo constante) mientras que el propiónico presente en el medio continuó aumentando hasta maximizarse. En el tiempo de ciclo 2.3 horas, ambos comenzaron a descender, a velocidades próximas entre sí ($39 \text{ mgC}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ y $47 \text{ mgC}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), hasta su completa desaparición al final de la fase de reacción. La relación propionato/acetato se mantuvo por debajo de 1.4, indicando que no hubo desequilibrio entre las fases de degradación.

Como para los anteriores efluentes, el porcentaje de metano proveniente de la fase de acidificación-hidrólisis y de la reducción del acético y la cantidad de metano teórica esperada a partir de los valores máximos para la concentración de AGVs presente en el medio, fueron calculados. En este caso, los porcentajes obtenidos fueron de 10.6 y 89.4 %, para la acidificación y la reducción del acético, respectivamente, ya que en el medio existía una concentración de propiónico importante.

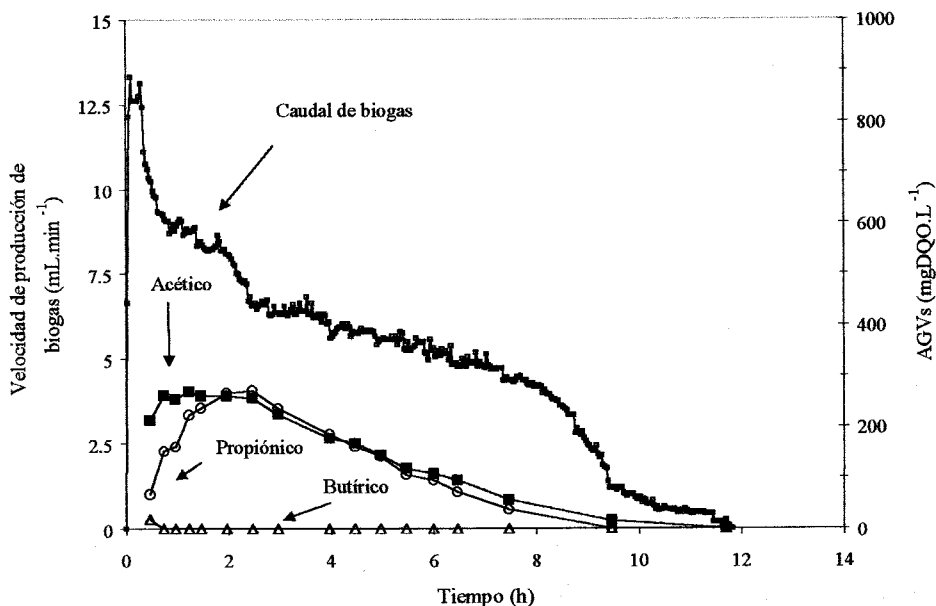


Figura III-49. Evolución de la concentración de AGVs y velocidad de producción de biogas en el ASBR tratando efluente de mosto de uva.

A partir de la concentración máxima de acético y propiónico producidos, se calculó por estequiometría la cantidad teórica de metano esperada. Teniendo en cuenta la posibilidad de retraso entre la producción de biogas y el registro del mismo, la cantidad teórica (1.13 LCH₄) se encontró próxima a la cantidad obtenida por integración del caudal de biogas registrado (1.32 LCH₄). La cantidad total de metano generado en el ciclo de tratamiento y el rendimiento de metano fueron de 2.2 LCH₄ y 0.37 LCH₄/gDQO_{eliminada}, respectivamente.

III-4.4. Cinética de degradación para aguas residuales de la industria láctea

Las condiciones de operación del reactor ya han sido descritas en los apartados III-1.2.2. y III-1.3.1..

Durante la experiencia, para el ASBR tratando efluente lácteo, se realizaron medidas puntuales de la concentración de AGVs y COT a lo largo de un ciclo de tratamiento dado, para distintas COAs. Un ejemplo de los resultados obtenidos, para una carga aplicada de $4 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, se muestran en la figura III-50 (bis figura III-24, apartado III-1.3.1.). El volumen de alimentación por ciclo, en ese momento era de 0.35 L con una concentración de carbono orgánico soluble y de AGVs promedio de 5 g.L^{-1} y 340 mg.L^{-1} , respectivamente. La relación S_o/X_o , expresada en gDCO.gSSV^{-1} , fue igual a 0.13 y 0.038, expresada en gCOT.gSSV^{-1} . La velocidad de producción específica máxima se encontró en torno a un valor promedio de $16 \text{ mL.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (valor que permaneció constante durante la experiencia).

A lo largo del ciclo, a diferencia de los casos presentados anteriormente, la producción de biogas no se mantiene constante y el ciclo de producción no se divide en zonas. Con respecto a la degradación de la materia orgánica, el perfil obtenido también se aleja de los perfiles tipo representados para el resto de los efluentes tratados. La concentración de COT aumentó, en un primer tiempo, alcanzando un valor máximo de 300 mg.L^{-1} una hora y medio tras el comienzo del mismo, y posteriormente disminuyó a hasta alcanzar un valor estable promedio de 77 mg.L^{-1} , 4.5 horas más tarde, cuando la producción de biogas descendió a un valor en torno a 1 mL.min^{-1} , antes de anularse completamente. Inmediatamente después de la alimentación, se puede observar cómo la materia orgánica aplicada al sistema empezó a ser transformada, apareciendo AGVs en el medio como productos de la reacción biológica.

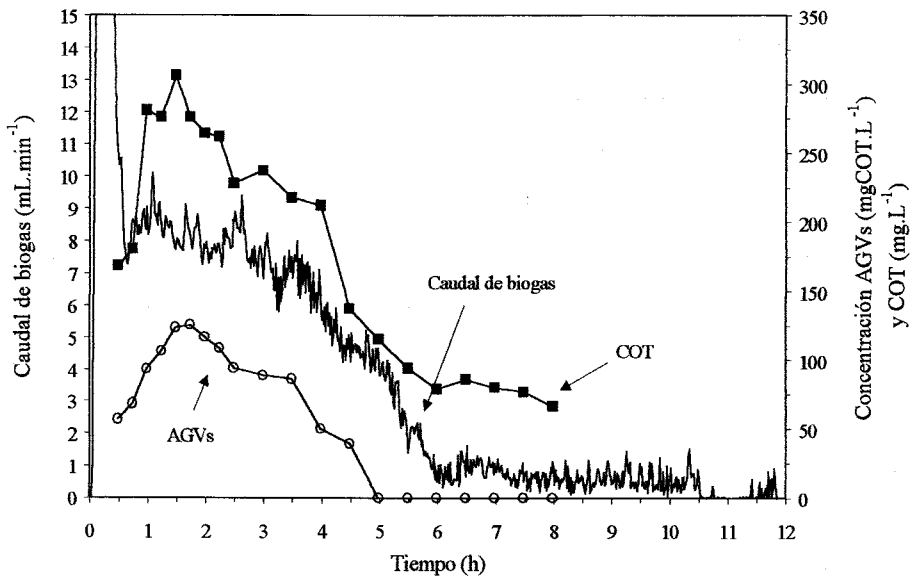


Figura III-50. Evolución de la concentración de COT y AGVs durante un ciclo a una COA de $4 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ en el ASBR tratando efluente lácteo

Se pudo establecer una relación entre el aumento de los mismos y la concentración de COT en el medio. Pero aunque el aumento de COT esté relacionado con el aumento de la concentración de AGVs, la cinética obtenida para la degradación de COT es atípica. En primer lugar, se observó que la concentración de COT encontrada justo después de la alimentación fue de sólo 168 mg.L^{-1} , que corresponde a un 34 % de la cantidad de COT introducida en el reactor con la alimentación (500 mgCOT.L^{-1}). En segundo lugar, en teoría (como ya se ha observado en otras cinéticas de degradación llevadas a cabo), a medida que la materia orgánica es degradada, apareciendo AGVs en el medio, la cantidad de carbono debería disminuir desde un valor máximo del inicio hasta el final de la reacción y sin embargo, no se observa dicho perfil en las curvas obtenidas (no encontrándose el máximo hasta 1.5 horas después de la alimentación).

Dos posibles fenómenos pueden estar teniendo lugar en el digestor tratando efluente de la industria láctea: (i) la acumulación intracelular de la materia orgánica, descrito en condiciones de aerobiosis, como una reacción que tiene lugar cuando el crecimiento microbiano se encuentra limitado por una baja concentración de sustrato disponible, con respecto a la concentración de biomasa (Chudoba *et al.*, 1992) y (ii) un fenómeno físico de retención de la materia orgánica en los flóculos formados por la biomasa. En las condiciones de este estudio, no se pudo llegar a una conclusión sobre lo estaba ocurriendo exactamente en el reactor durante el ciclo de tratamiento de efluente lácteo.

La curva observada para los distintos AGVs (figura III-51) fue también diferente que para los otros efluentes. En esta ocasión, se encontraban representados por ácido acético, propiónico y valérico, siendo el primero mayoritario sobre los dos restantes. Mientras que la producción de C₂ y C₃ comenzó inmediatamente tras la alimentación, la producción de C₅ se retrasó y empezó 1.5 horas después del inicio del ciclo, punto en el cual todos alcanzaron su concentración máxima. Posteriormente, fueron disminuyendo poco a poco hasta el final de la fase de reacción. La velocidad de degradación de los mismos no fue constante en ningún momento del ciclo.

La principal contribución de materia orgánica de estas aguas residuales son la lactosa (carbohidratos), grasas y proteínas, siendo la caseína el componente proteínico mayoritario, 80 % del total de proteínas (Vidal *et al.*, 2000). En este estudio, el agua problema estaba compuesta por una solución de leche desnatada diluida por lo que el componente grasa queda prácticamente excluido. Los componentes principales son entonces carbohidratos y proteínas. En condiciones de anaerobiosis la hidrólisis de las proteínas es lenta (más que la de los carbohidratos) y la de los carbohidratos solubles, tales como la lactosa, es en general más rápida y casi total. Cada uno de los componentes, que además se encuentran a diferente concentración en el medio, tiene una velocidad de

degradación diferente. En condiciones de aerobiosis, la velocidad total de eliminación de un substrato multicomponente vienen dada por la suma de las velocidades individuales de los componentes a un tiempo dado y la curva de velocidades acumulada sigue una cinética de primer-orden (Pitter y Chudoba, 1990). En las condiciones de este estudio, la concentración (por separado) de cada uno de los elementos que componían el agua residual no fue determinada, por lo que, solamente con los resultados obtenidos, DQO, AGVs y la curva descrita por la producción instantánea de biogas, no podemos confirmar que la degradación del efluente lácteo sigue una cinética de primer-orden.

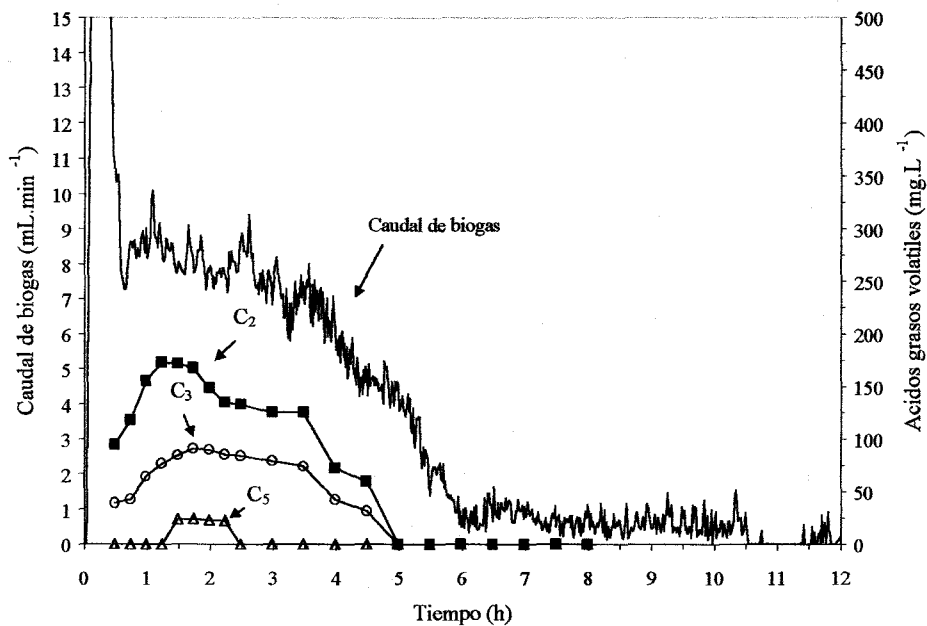


Figura III-51. Evolución de la concentración de AGVs durante un ciclo a una COA de $4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ en el ASBR tratando efluente lácteo

III-4.5. Conclusión

El seguimiento de la producción instantánea de biogas, junto con la determinación de la curva de degradación de la materia orgánica, expresada en términos de DQO soluble y AGV_s, permitió clarificar la cinética de reacción del proceso de digestión, en el caso del EV (1). Las condiciones de este estudio, con relaciones S_0/X_0 de $0.38 \text{ gDQO.gSSV}^{-1}$, permitieron optimizar la actividad metabólica de los microorganismos y trabajar a velocidades máximas de eliminación del sustrato, de acuerdo con la cinética de Monod. De esta forma, tanto velocidad de producción de biogas como las velocidades de degradación de etanol y la de acetato, resultaron seguir cinéticas de orden-cero. Dividendo el ciclo de producción en dos zonas, claramente diferenciadas, en primer lugar, se puede observar la producción simultánea del biogas generado a partir del hidrógeno liberado por la fermentación del etanol a acetato (microorganismos acetogénicos) así como el producido a partir de acetato (microorganismos metanogénesis acetoclásticos) y posteriormente, el biogas procedente exclusivamente de la degradación del acetato (metanógenos acetoclastas).

Para los efluentes formados por múltiples compuestos, los perfiles observados mostraban una producción variable, partiendo de un valor máximo para ir después disminuyendo a lo largo del tiempo, resultado de la suma de las diferentes velocidades de degradación (una para cada sustrato). Es más difícil la separación de las fases de la digestión que están teniendo lugar, sobre todo disponiendo simplemente de las curvas de degradación de la DQO y de los AGVs frente al biogas.

III-5. REACTOR ANAEROBIO DISCONTINUO CON CULTIVO FIJADO A UN SOPORTE INERTE

III-5.1. Introducción

Se presentan en esta parte de los resultados obtenidos el estudio de un ASBR con cultivo fijo a un soporte inerte móvil (ASBBR: anaerobic sequencing batch biofilm reactor), o reactor fluidizado de funcionamiento discontinuo. Como se ilustró en el apartado II-2.3. el dispositivo experimental estaba compuesto de un reactor de 5 L de capacidad. Durante la experiencia el funcionamiento cíclico del reactor (duración de los ciclos de tratamiento) estuvo controlado por la producción de biogas. La medida del caudal de biogas fue realizada en línea por un caudalímetro, registrándose en un ordenador mediante Control-BUFFER y permitiendo la visualización de las curvas correspondientes. El caudalímetro utilizado realizaba mediciones dentro de un rango de 0-50 mL.min⁻¹.

En primer lugar se describirá el comportamiento del reactor piloto tratando vinazas de destilería, observando principalmente cómo el sistema puede alcanzar cargas aplicadas elevadas cuando se opera de forma intensa hasta su capacidad de depuración máxima, así como los ciclos de producción de biogas.

Posteriormente, se mostraran los resultados obtenidos del estudio de la acumulación de la biomasa sobre el material de soporte en el reactor, así como la influencia de la condiciones de operación sobre la misma. El seguimiento de la colonización se realizó mediante la medida de la concentración de sólidos volátiles y la concentración de fosfato unido a fosfolípidos de las membranas biológicas de los microorganismos en la biopelícula, asumiendo la determinación del fosfato unido a lípidos como un indicador de la biomasa viva de la biopelícula.

III-5.2. Selección del material de soporte

El soporte utilizado fue la puzzolana, roca volcánica proveniente de la cantera de Puy-de-Dôme (Francia). La elección de la misma como material de soporte para el ASBBR, se llevó a cabo según dos criterios: su potencial para la colonización, y su capacidad de sedimentación.

La elección según su potencial para la colonización se realizó en base a un estudio precedente en reactores de lecho fluidizado continuos (García-Calderón, 1994). En un principio, dicho estudio se eligieron tres soportes por ser los más económicos frente al resto. Se realizaron las mediciones de sus características físicas (tamaño, densidad real, forma,...) y observaciones a microscopio mostraron el estado de sus superficies. También fueron analizados los rendimientos de depuración de cada uno de estos materiales en un reactor biológico de lecho fluidizado y se realizó un seguimiento de la colonización del soporte por la biomasa. De los tres soportes la puzzolana tenía la densidad real más elevada, una superficie muy accidentada y rugosa, estado muy propicio para la adhesión bacteriana e igual potencial que los otros con respecto al rendimiento de depuración. Las conclusiones de este trabajo fueron que la biopelícula que se desarrolla sobre los soportes con densidad real más elevada son los más densos y más activos. Estos resultados, nos daban una idea de la capacidad de retención de biomasa y actividad de la misma que podríamos obtener con este soporte (la puzzolana), por lo que fue el primer criterio de elección.

Un segundo criterio fue que la puzzolana debido a su alta densidad, sedimenta rápidamente, hecho que nos permitiría reducir la fase de decantación del ciclo de tratamiento, y realizar de esta forma un mayor número de ciclos por día, y consecuentemente tratar una mayor cantidad de residuo.

III-5.3. Funcionamiento y biodegradabilidad.

El tratamiento de estos vertidos, las vinazas de alcohólicas, presentan una serie de inconvenientes como son: caudales irregulares, con periodos punta de producción y periodos de parada, composición variable y alto contenido en materia orgánica (Aznar y Jimenez, 1993b). Los reactores discontinuos proporcionan una gran flexibilidad, muy apropiada para vertidos tan variables y además, presentan la ventaja de ser simples y compactos, ya que todo ocurre en el mismo tanque.

La utilización de un soporte inerte, fijo o móvil, además ofrece las ventajas asociadas a los sistemas de crecimiento fijo (Brinke-Seiferth *et al.*, 1999; Hirl y Irvine, 1996; Kaballo, 1997; White y S., 1998). Estas incluyen: la mejora del tratamiento de compuestos orgánicos presentes en baja concentración, la retención de un gran número de organismos de crecimiento lento y/o de organismos con pobre capacidad de sedimentación, en general, mayor cantidad de biomasa por unidad de volumen de reactor y la disminución o eliminación del tiempo necesario para la decantación, dando como resultando una disminución del tiempo total del ciclo.

La eficacia del ASBBR o reactor fluidizado de funcionamiento discontinuo, se determinó en términos de eliminación de materia orgánica, de producción de biogas y de actividad metanogénica. El criterio elegido para el aumento de la carga aplicada fue: una tasa de depuración de la DQO_s por encima del 80 % y ausencia de AGVs en el efluente.

Inoculación del reactor

La siembra del reactor fue realizada al 20 % sobre un volumen útil de 4.25 L. El inóculo utilizado provenía de una laguna el tratamiento de vinazas de destilería localizado en LBE-INRA, Narbonne (Francia).

Características del efluente tratado

El efluente agroalimentario elegido para su tratamiento en el ASBBR fueron las vinazas de destilería de la Destilería de Narbonne (France), cuyas características (valores promedio) se presentan en la tabla III-8.

La concentración de materia orgánica, expresada en DQO_t , de las vinazas fluctuó entre 17 y 20.6 $g.L^{-1}$ y la DQO_s representó un 91.4% del total (varió entre 15.7 y 19.7 $g.L^{-1}$). La cantidad de SST y SSV se encontraron muy próximas, con un valor promedio 1.47 y 1.27 $g.L^{-1}$, respectivamente. La concentración en ácidos grasos volátiles era importante e igual a 6.8 $g.L^{-1}$ (valor medio), de los cuales el 49% era acético, el 22.8 % propiónico. El pH del efluente era ácido y varió entre 4 y 5.4. La vinazas fueron completadas con nitrógeno, fósforo y una mezcla de elementos traza presentados en el apartado II-1. según Buffière y colaboradores (Buffière *et al.*, 2000), los cuales observaron un claro aumento de la eficiencia del sistema (del 65 a más del 90 %) en un lecho turbulento (fluidización trifásica inversa) en el tratamiento de estas mismas vinazas.

Parámetros	Concentración ($g.L^{-1}$)
DQO_t	18.7
DQO_s	17
SST	1.47
SSV	1.27
pH	4.8
AGV	6.8
NTK	0.37
P_t	0.087

Tabla III-8. Composición de vinazas de destilerías en el ASBBR

Ciclos de funcionamiento

El reactor operó durante 7 meses de forma automatizada (gobernado por el biogas generado por el ecosistema). La operación se llevó a cabo a 35°C.

Para el aumento de la carga orgánica aplicada se realizó un aumento progresivo del volumen de alimentación sin modificar la concentración del influente, partiendo de un volumen de alimentación inicial de 125 mL.ciclo⁻¹. El volumen final de influente añadido al reactor fue de 1.2 L.ciclo⁻¹. La estrategia de operación empleada fue alimentar rápidamente el reactor, con relaciones entre el tiempo de alimentación y el tiempo de reacción menores de 0.1, a lo largo de la experiencia.

El sistema fue agitado de forma continua durante la fase de reacción, mediante la recirculación en flujo ascendente del contenido líquido del reactor (apartado II-2.3.). Una vez que la producción de biogas había llegado al caudal mínimo fijado, a partir del cual el ciclo se consideraba terminado, la recirculación se detenía y comenzaba la fase de decantación. La duración de ésta última fue de 15 min. a lo largo del estudio.

Inmediatamente después de la decantación se realizaban de forma consecutiva la salida del efluente tratado (igual al volumen de alimentación) y una nueva alimentación del reactor. Tras la decantación, el vaciado y la alimentación, comenzaba de nuevo la recirculación y en consecuencia, la fase de reacción de un nuevo ciclo de tratamiento. En la figura III-52, se ilustra un esquema de la sincronización de las diferentes fases del ciclo de tratamiento en el ASBBR.

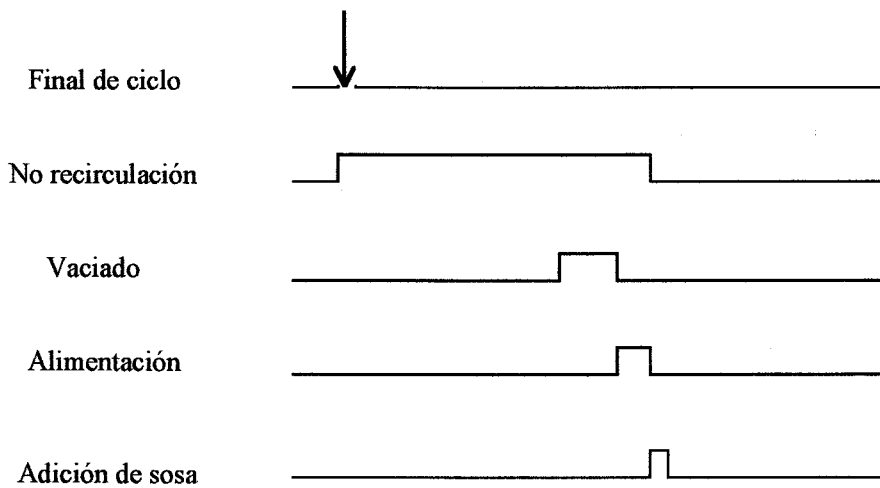


Figura III-52. Esquema de la sincronización de la fases de operación en el ASBBR tratando vinazas de destilería

Evolución del sistema y características del efluente tratado

El criterio elegido para el aumento de la carga aplicada fue: una tasa de depuración de la DQO_s por encima del 80 % y ausencia de AGVs en el efluente. Fue incrementada progresivamente por etapas, aumentando el volumen de alimentación entre un 25-50 %, partiendo de un volumen de 125 mL de vinazas por ciclo. El reactor fue operado hasta su carga máxima.

La evolución de la carga entrante (expresada en $\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) está representada en la figura III-53. Se puede observar la evolución de la carga de 1.7 a $16 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, alcanzada el día 160 de operación, y que el TRH disminuyó de 12.1 a 1.1 días. No obstante, la COA máxima fue obtenida puntualmente, por razones que se explicarán más adelante, pudiendo considerar que la COA máxima promedio fue igual a $13 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ y un TRH de 1.6 días.

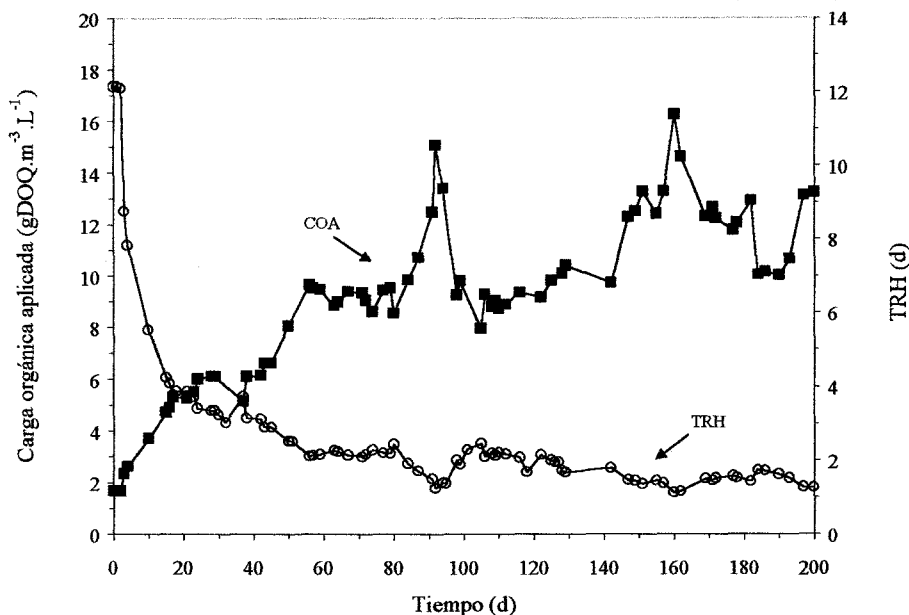


Figura III-53. Evolución de la carga aplicada al sistema y el tiempo de retención hidráulica en el ASBBR tratando vinazas de destilería

Las fluctuaciones observadas en la curva representada para la carga aplicada, están ligadas, en parte a las variaciones en la concentración de carbono en el influente, pero también, al comportamiento intrínseco del sistema. La frecuencia de los ciclos, y por lo tanto, la COA, dependía de la capacidad de degradación de la materia orgánica del ecosistema.

En un primer tiempo, entre el día 0 y el día 92 de operación, la carga orgánica aplicada fue aumentando progresivamente a medida que el volumen de alimentación se incrementaba, alcanzándose una carga máxima aplicada de $15 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ y un TRH igual a 1.24 días. En ese momento el volumen de alimentación había sido aumentado hasta $900 \text{ mL.ciclo}^{-1}$ (figura III-54). El día 94 se observó una leve disminución de la carga a $13.4 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, pero el

ecosistemas había reaccionado bien ya que en ningún momento se observaron AGVs en el efluente tratado.

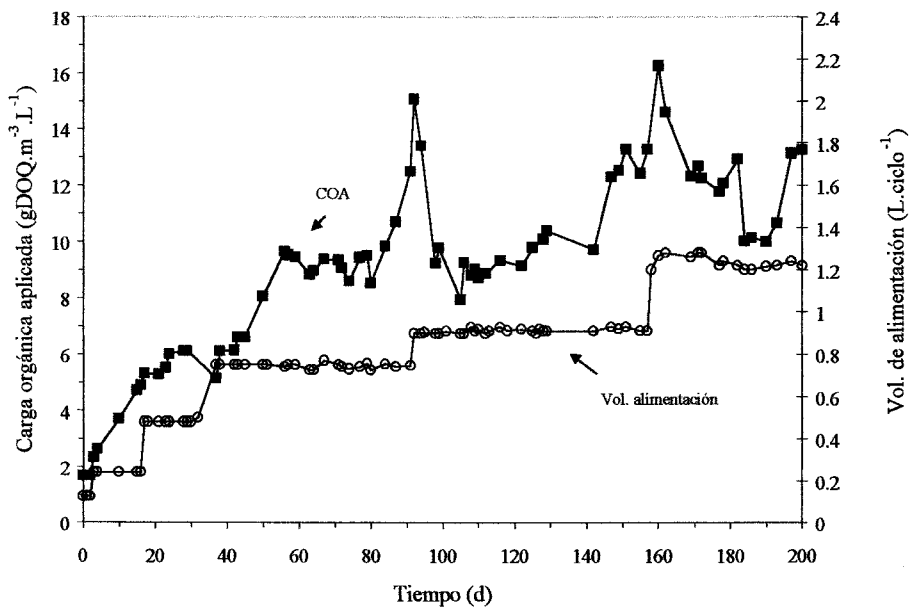


Figura III-54. Evolución de la COA y el volumen de alimentación por ciclo en el ASBBR tratando vinazas de destilería

Entre los días 23 y 28 de operación, las vinazas fueron complementadas, en primer, con nitrógeno y fósforo y 5 días más tarde con una solución de nutrientes y oligoelementos. La complementación dio como resultado un aumento de la COA del 16 % para el mismo volumen de alimentación.

El día 98, justo después de la alimentación se produjo un malfuncionamiento del electrodo de pH que se encontraba asociada al sistema (apartado II-2.3.), dando una lectura incorrecta al autómata, el cual siguió añadiendo sosa al reactor aunque el pH de consigna (pH igual a 7) había sido alcanzado. El pH aumentó hasta 8.5, valor en el que se mantuvo durante dos horas. Aunque se procedió rápidamente a la recuperación de un pH en torno a la

neutralidad, la basificación del medio provocó una pérdida importante de la biomasa que formaba parte de la biopelícula fijada al soporte (como se mostrará más adelante).

Los parámetros de operación no fueron modificados y se forzó el sistema, sin disminuir la cantidad de materia orgánica aplicada, con la finalidad de estudiar la respuesta del ASBBR a las posibles perturbaciones externas (de pH, en este caso). Para ello, el caudal mínimo de biogas, señal de final del ciclo, se fue progresivamente aumentado, por unidades de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, desde un valor inicial de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, hasta $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, el día 121 de operación.

El sistema respondió con un aumento progresivo de la COA para el mismo volumen de alimentación, pasando de 8 a $13.3 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, el día 151. Una concentración de AGVs de $0.772 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (compuesto casi en su totalidad por ácido propiónico) fue encontrada en el efluente justo después del aumento del valor límite de caudal de biogas que da la señal de final del ciclo, a $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. La acumulación de propiónico ha sido anteriormente observada en el tratamiento de estas mismas vinazas (Buffière, 1996; García-Calderón, 1997; Michaud, 2001) y en otros sistemas indicando una inestabilidad del proceso (Ahring *et al.*, 1995; Hyun *et al.*, 1998; Mösche y Jördening, 1999). La estabilidad (ausencia de AGVs en el efluente tratado) fue de nuevo alcanzada el día 143 de funcionamiento. Se procedió, entonces, al incremento del volumen de alimentación a $1.2 \text{ L} \cdot \text{ciclo}^{-1}$, el día 158.

Durante los 5 primeros días, la COA aumentó hasta un valor de $16 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (carga orgánica máxima aplicada al sistema), pero la operación del mismo comenzó a ser difícil, debido a la formación de espumas. La espuma, señalado como inconveniente en la operación de los lechos fluidizados (Henze y Harremoës, 1983; Lebrato, 1990), impedía una correcta liberación del biogas generado por el sistema, invadiendo el tubo de salida del mismo hacia el

caudalímetro. En consecuencia, dio lugar a un alargamiento de los ciclos y una adición del influente menos frecuente. A partir de ese momento, y sin disminuir el volumen de alimentación se adicionó antiespumante al reactor justo después de la alimentación. No obstante, el sistema no consiguió estabilizarse totalmente y la COA no alcanzó un valor superior a $13.2 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$.

En la figura III-55, se ilustra la concentración de materia orgánica presentes en el influente y el efluente tratado. Se puede observar como la DQO entrante, tanto soluble como total, fluctuaron a lo largo del estudio. Ambas descendieron ligeramente a partir del día 92, momento a partir del cual se dejó a temperatura ambiente la alimentación del reactor con el fin de minimizar factores que ralenticen la velocidad de eliminación del sustrato. No obstante, la DQO_s en el efluente tratado se mantuvo prácticamente constante, pudiendo observar un primer periodo (días 1-98) donde el valor promedio fue igual 1.5 g.L^{-1} , con ausencia de AGVs en el efluente tratado y un segundo periodo, tras el accidente de pH (días 99-200), donde el valor promedio fue de 2.24 g.L^{-1} . La DQO_t fue descendiendo en de un valor de 6 a 2.3 g.L^{-1} , en el primer periodo. En el segundo periodo, los valores variaron entre 6.3 y 3.2 g.L^{-1} .

La tasa de depuración calculada sobre la DQO total y soluble, fue igual a 78 y 88.5 %, respectivamente, a lo largo del estudio (figura III-56). No obstante, las condiciones de operación no fueron exactamente las mismas (como se ha explicado anteriormente) por lo que se consideraron dos periodos diferentes para el cálculo de la misma. Durante la primera parte (1-98 días) permaneció aproximadamente constante y máxima con valores promedios de 79 y 92 % para la DQO total y soluble, mientras que en el segundo periodo (días 99-200) ambas descendieron alcanzando valores medios de 76 y 86.5 %.

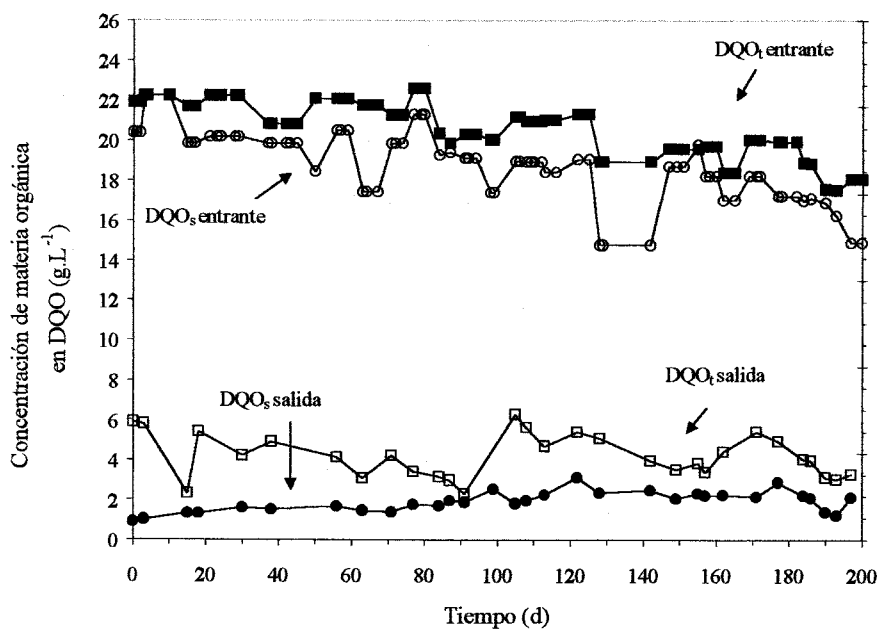


Figura III-55. Evolución de la DQO a la entrada y salida del ASBBR tratando vinazas de destilería

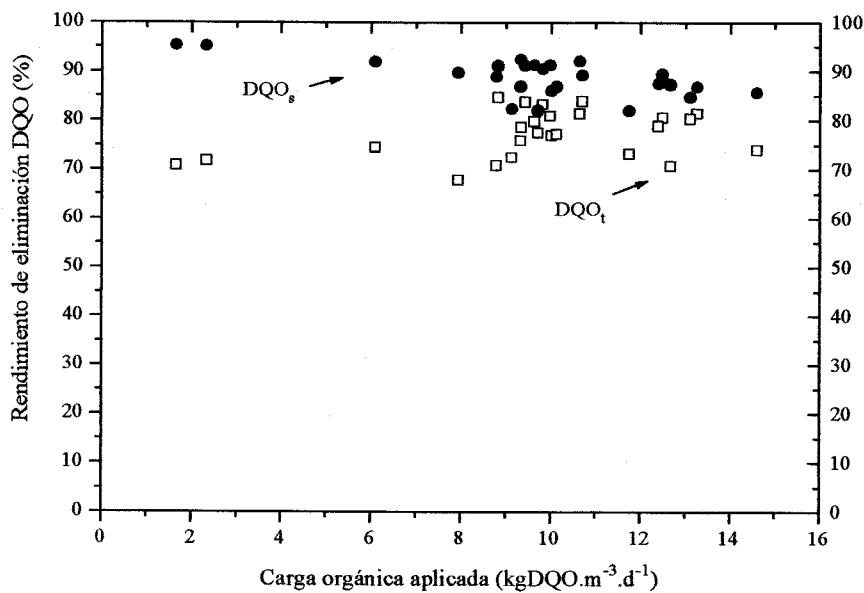


Figura III-56. Tasa de depuración de la DQO total y soluble frente a la COA en el ASBBR tratando vinazas de destilería

En el tratamiento de vinazas en reactores fluidizados (que operan en continuo), los estudios presentados en la bibliografía muestran que cargas orgánicas que varían entre 20 y 70 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, pueden ser alcanzadas (Balaguer *et al.*, 1993, 1997; Borja *et al.*, 1994; Borja *et al.*, 1993; Buffière, 1996; García-Bernet, 1998; García-Calderón, 1997; Hall, 1992; Holst *et al.*, 1997). Sin embargo, estos trabajos tienen en común un aspecto importante a tener en cuenta y que puede limitar la eficacia del proceso: una tasa de eliminación rara vez por encima del 80 %, principalmente debida a la acumulación de AGVs. En este estudio, debido a que el sistema estaba controlado por la producción del biogas generado por el reactor, en el efluente de salida había ausencia de AGVs, permitiendo que los rendimientos de eliminación de la DQO_s se eleven por encima del 90 % (92 % entre los días 1-99, antes del accidente de pH).

Comparando estos resultados en ASBR, con los existentes en la bibliografía, no existen precedentes de COAs tan elevadas, excepto en reactores de fases de temperatura (Welper *et al.* 1997). Kennedy y colaboradores (Kennedy y Lentz, 2000; Kennedy *et al.*, 1991), utilizaron un UASB operando en modo discontinuo y obtuvieron COA relativamente altas, con valores comprendidos entre 2.5-18.4 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, no obstante, cargas por encima de 9 kgDQO.m⁻³.d⁻¹, el rendimiento disminuyó por debajo del 80 %. En el presente estudio, la tasa de eliminación (en DQO_s) del sistema, se mantuvo en torno al 88.6 % como media, para todo el rango de cargas aplicadas empleado.

La producción de metano máxima fue alcanzada en el primer periodo (días 1-99) para una COA de 15 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ y un TRH de 1.24 días, con un porcentaje promedio de metano de 82.5 %. El rendimiento de metano promedio fue igual a 0.4 L.gDQO_{elim.}⁻¹.

En la figura III-57, se ilustran una serie de ciclos tipo consecutivos, tal y como tuvieron lugar el día 160, para la COA de 16 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ y un TRH de

1.1 días. Como ya se observó para el tratamiento en ASBR con cultivo en suspensión (apartado II-2.4.) el perfil de producción se caracterizó por una velocidad de producción máxima, en este caso durante la primera hora del ciclo o de la fase de reacción, con un valor promedio, de $33.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, al mismo tiempo que se producía una acidificación del medio. En las horas que sucedieron (7.4 horas, como promedio) el caudal disminuyó progresivamente hasta el final de la fase de reacción y el pH se fue basificando, fruto de la degradación de los ácidos orgánicos acumulados en el reactor.

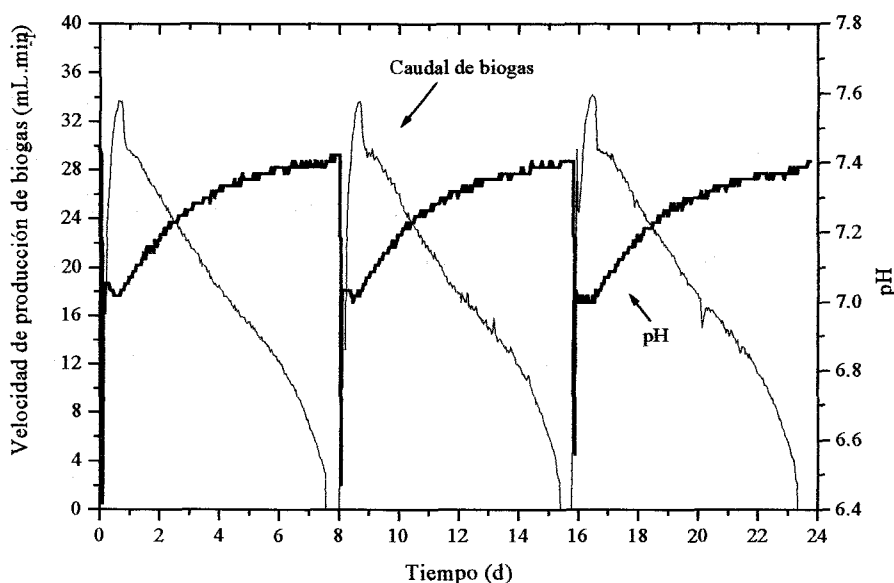


Figura III-57. Evolución de la velocidad de producción de biogas y el pH para una COA de $16 \text{ kgDQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ en el ASBBR tratando vinazas de destilería

III-5.4. Acumulación de biomasa

A partir del día 91 de operación, se determinó la colonización bacteriana sobre el material de soporte.

En el crecimiento de células no toda la producción de sólidos va encaminada a la producción de biomasa viva, sino que una parte importante se invierte en la producción de la matriz celular que, en algunos casos, puede llegar a constituir hasta el 90 % del contenido de materia orgánica de la biopelícula (Nielsen *et al.*, 1997). Por otro lado, todas las células contienen fosfolípidos que constituyen el componente mayoritario de las mismas, no formando parte de las reservas celulares. Además, son degradados rápidamente durante la lisis o muerte celular (Zhang y Bishop, 1994). El seguimiento de la colonización se realizó mediante la medida de la concentración de sólidos volátiles y la concentración de fosfato unido a fosfolípidos de las membranas biológicas de los microorganismos en la biopelícula, asumiendo la determinación del fosfato unido a lípidos como un indicador de la biomasa viva de la biopelícula. En este estudio se determinaron:

- Sólidos en suspensión volátiles por unidad de volumen de licor mezcla (SSV).
- Sólidos volátiles en la biopelícula por unidad de volumen de soporte (SBV).
- Concentración de fosfato unido a fosfolípido por unidad de volumen de soporte (LPB).

En la tabla III-9 se muestran los resultados obtenidos para la biomasa adherida en las distintas condiciones de operación del reactor. La mayor cantidad de sólidos fijados al soporte fue alcanzada el día 154 de operación, con una concentración de SBV de $105 \text{ mg.mLsoporte}^{-1}$, para una carga aplicada de $12.8 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ y un TRH de 1.45 d. Sin embargo, la concentración de fosfato

unido a fosfolípido más elevada, se obtuvo para los días 91 y 98, siendo igual a 403.05 y 372.56 $\text{nmolP}_i \cdot \text{soporte}^{-1}$, para COAs de 12.5 y 9.2 $\text{kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, respectivamente.

Como se explicó anteriormente (apartado III-5.3.), el día 98 de operación tuvo lugar un malfuncionamiento de la sonda de pH que provocó un basificación del medio. Con ello, como se ilustra en la figura III-58, tanto la concentración de SBV como de LPB disminuyeron drásticamente. La concentración de SBV descendió de 58.6 a 31.5 $\text{mg} \cdot \text{mLsoporte}^{-1}$, entre antes y después del accidente, mientras que la concentración de LPB descendió de 403 a 145 $\text{nmolP}_i \cdot \text{mLsoporte}^{-1}$.

Día de operación	COA ($\text{KgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	TRH (días)	SBV ($\text{mg} \cdot \text{mLsoporte}^{-1}$)	LPB ($\text{nmol} \cdot \text{mL}^{-1}$)
91	12.50	1.45	77.9	403.05
98	9.23	2	58.6	372.56
99	9.78	1.89	31.5	-
105	7.94	2.46	39.2	145.14
112	8.88	2.17	40.5	279.67
127	10.1	1.7	82.6	326.14
154	12.83	1.45	105	327.5
161	15.42	1.12	44	108.40
176	11.99	1.56	87.2	128.56
185	10.08	1.71	99.6	157.21

Tabla III-9. Concentración de la biomasa medida como SBV y LPB de las muestras extraídas del ASBBR a distintas COAs.

Posteriormente, se puede observar como ambas se fueron recuperando, hasta hacerse máximas 56 días más tarde. La concentración de SBV fue aumentando poco a poco hasta un valor de 105 $\text{mg} \cdot \text{mLsoporte}^{-1}$. La concentración de LPB, tal y como se muestran en la figura, se incrementó rápidamente hasta un

valor promedio de $334.4 \text{ nmolP}_i \cdot \text{mLsoporte}^{-1}$, sin embargo, el aumento de la concentración es demasiado importante para un periodo de tiempo tan corto, por lo que, el valor de $145.14 \text{ nmolP}_i \cdot \text{mLsoporte}^{-1}$ obtenido el día 105, podría ser el resultado de un error de medida.

Cuando el volumen de alimentación se aumentó a $1200 \text{ mL} \cdot \text{ciclo}^{-1}$, el día 158, se produjo una desestabilización del sistema, por producción de espumas, y de nuevo una pérdida de sólidos volátiles de la biopelícula, y en consecuencia, del fosfato unido a lípido, dando como resultado $44 \text{ mg} \cdot \text{mLsoporte}^{-1}$ (SBV) y $108.4 \text{ mg} \cdot \text{mLsoporte}^{-1}$ (LPB). Aunque el día 185 se observó una concentración de SBV de $99.6 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, muy próxima a la concentración antes del aumento de volumen ($105 \text{ mg} \cdot \text{mLsoporte}^{-1}$), la concentración de LPB no superó los $157.21 \text{ mg} \cdot \text{mLsoporte}^{-1}$ (47 % menor que antes de aumentar el volumen de alimentación).

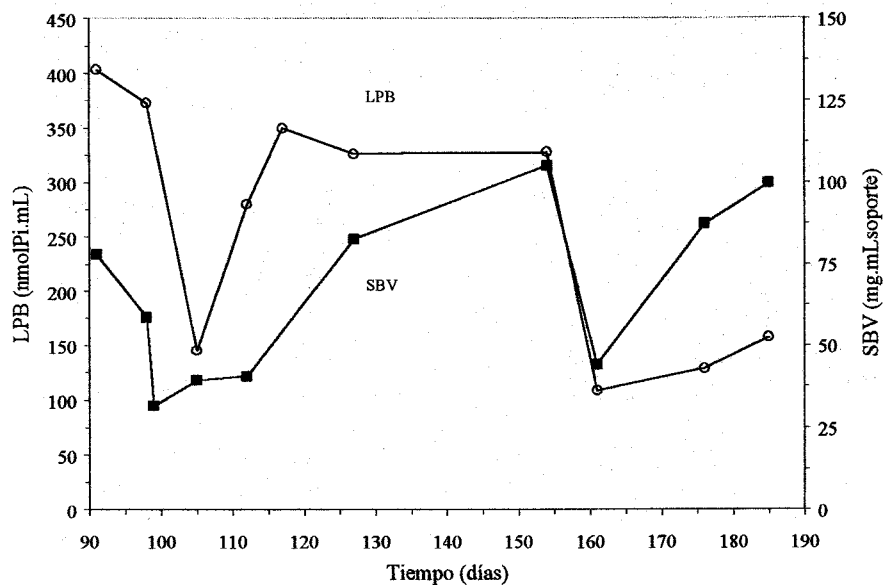


Figura III-58. Evolución de la colonización bacteriana sobre el material de soporte en el ASBBR tratando vinazas de destilería

Debido a las condiciones de operación por ciclos o en discontinuo, en el reactor hubo también biomasa en suspensión, a lo largo de toda la experiencia. En la fase de decantación el cultivo en suspensión era arrastrado con el material de soporte sin favorecerse, por lo tanto, la evacuación de la biomasa dispersa (Noyola, 1992). En este estudio la concentración promedio de SSV fue igual a 5.54 mg.mL^{-1} .

En la figura III-59, se ilustra una muestra de soporte extraída del reactor el día 180. En ella cabe destacar que durante el periodo que siguió al incidente de pH la distribución de la acumulación de la biomasa sobre el soporte fue bastante irregular, pudiendo observar, además, grandes diferencias de colonización entre distintas partículas de puzzolana, así como abundante biomasa en suspensión (zonas claras no fijadas al soporte).

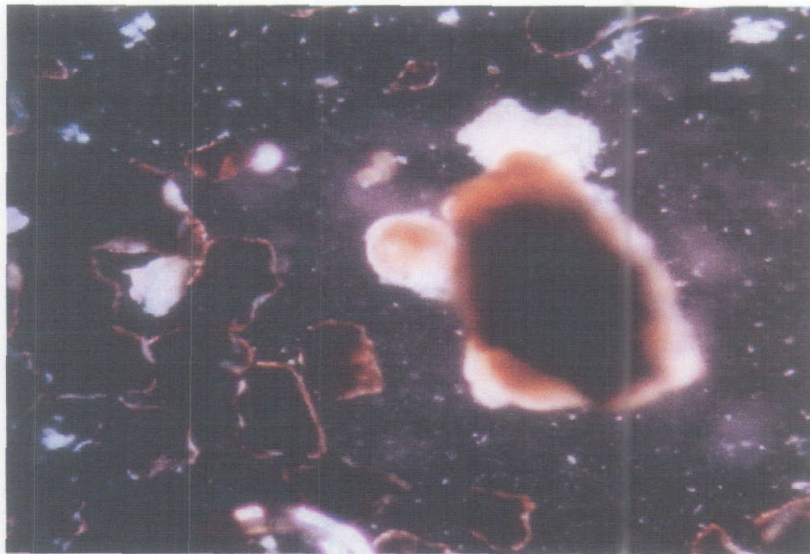


Figura III-59. Biopartículas de puzzolana colonizada en el ASBBR tratando vinazas de destilería (x10)

Con objeto de obtener una estimación de la cantidad de biomasa viva adherida a la puzzolana, durante ese mismo periodo, se calculó la relación $SBV.LPB^{-1}$ (figura III-60).

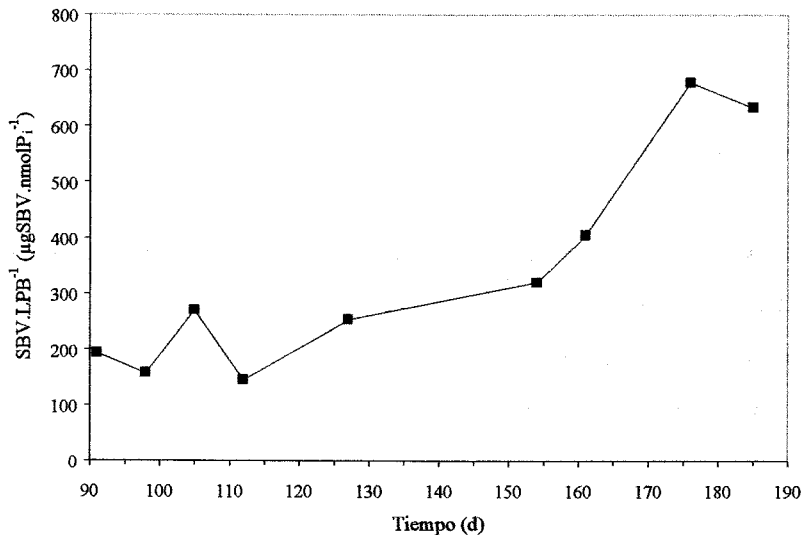


Figura III-60. Evolución de la relación $SBV.LPB^{-1}$ de las biopartículas extraídas del ASBBR tratando vinazas de destilería

El seguimiento de la acumulación de la biomasa sobre el soporte puso de manifiesto la influencia del pH y de las condiciones de operación sobre la biopelícula. Tras 98 días de funcionamiento del reactor, periodo durante el cual la carga fue aumentada poco a poco y las condiciones de operación eran más o menos estables, la cantidad de biomasa viva que formaba parte de la biopelícula fue igual a $175.3 \mu\text{gSBV}/\text{nmolP}_i^{-1}$, indicando que el cultivo biológico era activo, según los resultados obtenidos por (Arnaiz, 2000). Posteriormente (tras el incidente de pH), las condiciones de operación cambiaron, con el fin de forzar el sistema a alcanzar una COA elevada en menos tiempo, se aumentó la señal de final de ciclo hasta $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y en consecuencia se disminuyó la duración de los ciclos. La relación $SBV.LPB^{-1}$ fue aumentando a lo largo del tiempo, con valores

que variaron entre 144.8 a 678.2 $\mu\text{gSBV}/\text{nmolP}_i^{-1}$, hasta el final de la experiencia. Relaciones superiores a 200 $\mu\text{gSBV}/\text{nmolP}_i^{-1}$ indicaron una disminución de la biomasa activa en la biopelícula. Es posible que en estas circunstancias los microorganismos en suspensión presentes en el sistema jueguen un papel importante en la eliminación de la materia orgánica.

III-5.5. Conclusión

El sistema de automatización basado en la velocidad de producción de biogas generado por el ecosistema resultó ser adecuada en la operación del ASBBR tratando vinazas de destilería. No hubo periodos de inactividad y la fase de decantación se redujo a sólo 15 minutos. De esta forma, el reactor alcanzó COAs de hasta 16 $\text{kgDQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ (con un COA máxima promedio de 13 $\text{kgDQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$), con un rendimiento medio de eliminación de la DQO, 92 % y ausencia de AGVs en el efluente tratado. El TRH, para dicha carga, fue reducido a 1.2 días. La producción máxima de metano fue igual a 4.5 $\text{L}\cdot\text{L}_{\text{reactor}}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ y el rendimiento de metano promedio de 0.4 $\text{L}\cdot\text{gDQO}_{\text{elim.}}^{-1}$.

No obstante, la formación de espumas representó un problema en la conducción del reactor, para las cargas orgánicas más elevadas (en torno a 16 $\text{kgDQO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$). La espuma impidió una correcta evacuación del biogas del reactor hacia el caudalímetro y como consecuencia, un registro de la velocidad de producción de biogaz que no se correspondía con la realidad. La duración de los ciclos se incrementó, la alimentación se realizó con menos frecuencia y la COA disminuyó. Pudo ser, además, la causa del incidente de pH, invadiendo en este caso el conducto de recirculación (donde se encontraba instalado el electrodo de pH).

El seguimiento de la acumulación de la biomasa sobre el soporte puso de manifiesto la importancia de las condiciones de operación sobre la formación de la

biopelícula sobre el material de soporte. En los 98 días de operación, antes del incidente de pH, se había formado una biopelícula activa que permitió junto la biomasa en suspensión (ya que no se producía el lavado de biomasa en suspensión) alcanzar la COA máxima con una elevada tasa de eliminación (superior a 90 %). Cuando se forzó el sistema para intentar recuperar una COA elevada, los microorganismos tuvieron más dificultad para fijarse. Una menor acumulación de biomasa sobre el soporte se tradujo en una disminución de la estabilidad del sistema a altas cargas orgánicas.

IV. CONCLUSIÓN Y PERSPECTIVAS

El objetivo de este trabajo ha sido el estudio de un sistema biológico de depuración por vía anaerobia en modo secuencial discontinuo o SBR, a escala de laboratorio, con crecimiento suspendido y fijo, y su aplicación en el tratamiento de aguas residuales industriales de origen agroalimentario. La primera etapa consistió en la determinación del comportamiento óptimo y viabilidad del proceso, para los diferentes efluentes y a distintas temperaturas, y su automatización. Las bases de funcionamiento y la eficacia de eliminación biológica de los reactores discontinuos con diferente configuración, reactor de mezcla homogénea y reactor de lecho fluidizado, fueron determinadas y comparadas a lo largo de la segunda etapa.

La *determinación de los parámetros de funcionamiento óptimo* permitió constatar experimentalmente la eficacia de este proceso. El reactor anaerobio discontinuo con cultivo en suspensión en el tratamiento de aguas residuales de origen agroalimentario, es en efecto, un proceso que alcanza cargas orgánicas de tratamiento de hasta $8.6 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{L}^{-1}$. Estos resultados los sitúan dentro del rango superior de cargas aplicadas en otros sistemas con cultivos celulares libres, no granulares, como los sistemas continuos de contacto anaerobio, con la ventaja añadida de utilizar un único digester o tanque para la realización de la degradación de la materia orgánica y posterior decantación de los lodos.

Dichas cargas pueden ser, además, aumentadas hasta un valor de $15 \text{ kgDQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{L}^{-1}$, cuando se opera el sistema con el cultivo bacteriano fijado a un material de soporte. No obstante, incluso si éstas se ven incrementadas considerablemente, se encuentran lejos de las cargas de tratamiento aplicadas en reactores de lecho fluidizado que operan en continuo, las cuales se sitúan entre $20\text{-}50 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, como rango típico.

Tras la obtención de estos resultados, sin embargo, no es posible concluir que los sistemas anaerobios discontinuos con cultivos bacterianos fijos son, en general, procesos poco eficaces, ni que las cargas alcanzadas con cultivos en suspensión, no puedan ser superadas. El estudio de otros sistemas que ofrezcan la posibilidad de alcanzar mejores rendimientos se impone. Entre estos sistemas

cabría destacar los reactores con biomasa granular, UASB o bien con organismos inmovilizados sobre un soporte fijo, en los cuales se podría mejorar no sólo el TRC e incrementar la actividad específica, sino que permitirían disminuir o incluso eliminar completamente la fase de decantación.

El *rendimiento de eliminación de la materia orgánica soluble* resultó ser una característica importante, a tener en cuenta, y común en ambos sistemas, tanto en los reactores discontinuos de crecimiento en suspensión como fijo. Para las aguas residuales con alto contenido en materia orgánica biodegradable, para todo el rango de cargas aplicadas, la tasa de eliminación fue superior al 90 %. Para las vinazas de melazas fue igual al 75 %. Para todos los residuos, la materia orgánica soluble remanente podía ser considerada como no biodegradable por vía anaerobia. Con valores de DQO_s tan bajos, los SBR anaerobios podrían ser utilizados como única etapa biológica del proceso global de depuración.

La biomasa presentó, por regla general, una buena *capacidad de decantación*, por lo que la separación sólido-líquido se llevaba a cabo sin problemas. Aunque, para cargas elevadas y el hecho de no llevar a cabo purga de lodos, se pudieron constatar pérdidas puntuales de biomasa y en consecuencia, un aumento de la concentración de sólidos en suspensión en el efluente tratado.

En cualquier caso, estudios complementarios sobre un postratamiento o afin físico-químico serían necesarios para intentar mejorar aún más la calidad del efluente tratado. Dicho postratamiento podría permitir eliminar o reducir considerablemente los sólidos presentes en el mismo, causa directa del incremento de la DQO total por encima de los valores permitidos.

La *automatización* del reactor discontinuo se llevó a cabo de una forma simple y eficaz, permitiendo la optimización de la carga orgánica aplicada. Un sistema de control-acción basado en la adquisición y el registro en continuo de la velocidad de producción de biogas, que gobernó la duración de las secuencias, sin

intervención de periodos de inactividad entre el final de la fase de reacción y la decantación. Es importante, no obstante, remarcar que, con el fin de evitar la entrada de oxígeno y de igualar la presión durante la fase de vaciado del digestor, es aconsejable la utilización de una reserva de gas, colocada entre el reactor y el sistema para la gestión del biogas generado.

La determinación de los parámetros de funcionamiento a bajas temperaturas permitió constatar que el volumen de los reactores anaerobios discontinuos se vería incrementado considerablemente cuando son operados a temperaturas, por debajo del óptimo mesófilo. Concretamente, 1.8 y 2.7 veces, para aguas residuales de la industria vinícola y la industria láctea operados a 20 y 25°C, respectivamente. Los cambios provocados en el diseño convencional, tendrían como consecuencia un incremento de los costes de inversión. Sin embargo, teniendo en cuenta que la mayoría de las aguas residuales de origen agroalimentario poseen temperaturas inferiores a 35°C, los procesos operados a temperatura ambiente ofrecerían el potencial de reducir considerablemente los costes de tratamiento, de forma que, el aumento de los costes de inversión podría ser compensado por la disminución de los costes de mantenimiento.

El reactor anaerobio discontinuo ofrece, además, el potencial de ser utilizado como *medio para clarificar aspectos básicos de la reacción biológica*. El modo de funcionamiento por lotes o "batch" permitió el seguimiento de la producción instantánea de biogas junto con la determinación de la velocidad de desaparición de sustrato y consumo de productos intermediarios de la digestión. Para las aguas residuales poco complejas, aquellas que se encontraban compuestas por uno o dos sustratos mayoritarios, se pudo establecer una relación entre la producción instantánea de biogas y la reacción biológica que estaba teniendo lugar. Se constató que las velocidades de degradación del sustrato mayoritario (etanol) y la del intermediario de reacción (acetato), resultaron seguir cinéticas de orden-cero y que el biogas generado era fruto de la actividad de microorganismos

sintróficos acetogénicos y metanogénicos, en la primera zona de producción y exclusivamente de los metanógenos acetoclásticos en la segunda.

La medida de la velocidad instantánea de producción de biogas, a lo largo de un ciclo (de corta duración) en el SBR anaerobio, podría ser empleada como un método equivalente a la respirometría aerobia, por medio del cual se podría determinar la biodegradabilidad de un agua residual o una sustancia concreta e incluso podría ser un método indicativo para determinar la actividad específica del sistema.

Con el objetivo de realizar un correcto diseño del SBR anaerobio y poder transmitirlo a escala industrial, todos los resultados obtenidos en este trabajo, a nivel de laboratorio, deberían ser validados mediante estudios a nivel piloto.

V. BIBLIOGRAFÍA

-
- Ahring, B.K., Sandberg, M. y Angelidaki, I. (1995). "Volatile fatty acids indicators of process imbalance in anaerobic digesters." *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 43, 59-565.
- Alonso, M.S. (1990). "Response to temperature shocks of an anaerobic bed reactor treating stillage." *Water Pollution Research and Control*, Kyoto, 377-380.
- Andrews, J.F. y Graef, S.P. (1971). "Dynamic modelling and simulation of the anaerobic digestion process." *Anaerobic Biological Treatment Process*, Society A.C., ed.
- Archer, D.B. y Kirsop, B.H. (1990). "The microbiology and control of anaerobic digestion." *Anaerobic digestion: a waste treatment technology*, Wheatley A., ed., Elsevier applied science, 43-87.
- Arnaiz, C., Ruíz, C., Gómez, E., García, I., Escot, E., Aguilar, E., Medialdea, J.M. y Lebrato, J. (1998). "Evaluation of the efficacy of materials in anaerobic wastewater treatment supports by phospholipid analysis." *International Specialty Conference. Microbial Ecology of Biofilm: Concepts, Tools and Applications.*, Lake Bluff, Illinois.
- Arnaiz, M.C. (2000). "Depuración biológica de aguas residuales industriales. Desarrollo de tecnología con lechos fluidizados," Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla.
- Arora, M.L., Barth, E.F. y Umphres, M.B. (1985). "Technology evaluation of sequencing batch reactors." *Journal Water Pollution Control Federation*, 57, 867-875.
- Aznar, R. y Jimenez, F. (1993a). "Digestión anaerobia de efluentes agroindustriales I." *Tecnoambiente*, 26, 85-92.
- Aznar, R. y Jimenez, F. (1993b). "Digestión anaerobia de efluentes agroindustriales II." *Tecnoambiente*, 27, 35-39.

- Bagley, D.M. y Brodkorb, T.S. (1999). "Modelling microbial kinetics in an anaerobic sequencing batch reactor: model development and experimental validation." *Water Environment Research*, 71(1), 1320-1332.
- Balaguer, M.D., Vincent, M.T. y Paris, J.M. (1993). "Puesta en marcha de un reactor anaerobio de lecho fluidizado: aplicación a la depuración de vinazas utilizando diferentes soportes." *Ingeniería Química*, Enero, 173-176.
- Balaguer, M.D., Vincent, M.T. y Paris, J.M. (1997). "A comparison of different support materials in anaerobic fluidized bed reactors for the treatment vinasses." *Environmental Technology*, 18, 539-544.
- Banik, G.C., Ellis, T.G. y Dague, R.R. (1997). "Structure and methanogenic activity of granules from an ASBR treating dilute wastewater at low temperatures." *Water Science and Technology*, 36(6), 149-156.
- Batstone, D. (2000). "High rate anaerobic treatment of the complex wastewater," Tesis Doctotal, Universidad de Queensland.
- Bolle, W.L., van Breugel, J., van Eybergen, G.C., Kossen, N.W.F. y Zoetemeyer, R.J. (1986). "Modelling the liquid flow un up-flow anaerobic sludge blanket reactors." *Biotechnology and Bioengineering*, 28, 1615-1620.
- Bories, A., Bazile, F., Raynal, J. y Michelot, F. (1985). "Methane fermentation of distillery wastewater of sugar canne alcohol on a fixed biomass pilot." *3rd European Conference "Energy from Biomass"*, Venice.
- Bories, A., Conesa, F., Boutolleau, A., Peureux, J.L. y Tharrault, P. (1998). "New treatment of winery wastewater by a combined process of distillation-concentration." *2nd International specialized conference on winey wastewater*, Bordeaux (France), 127-135.
- Borja, R., Banks, C.J. y Wang, Z. (1995). "Performance of a hybrid anaerobic reactor, combining a sludge blanket and a filter, treating slaughterhouse wastewater." *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 43, 351-357.

-
- Borja, R., Martín, A., Luque, M. y Alonso, V. (1994). "Kinetics of methane production from wine distillery wastewater in an immobilised cell bioreactor using sepiolite as support medium." *Resources, conservation and recycling*, 10(4), 317-327.
- Borja, R., Martín, A., Luque, M. y Duran, M.M. (1993). "Kinetic study of anaerobic digestion of wine distillery wastewater." *Process Biochemistry*, 28, 83-90.
- Brinke-Seiferth, S., Behrendt, J.B. y Sekoulov, I.S. (1999). "The biofilm filter sequencing batch reactor (BFSBR)." *Water Science and Technology*, 39(8), 77-83.
- Brito, A.G., Rodrigues, A.C. y Melo, L.F. (1997). "Feasibility of a pulsed sequencing batch reactor with anaerobic aggregated biomass for the treatment of low wastewater." *Water Science and Technology*, 35(1), 193-198.
- Buffière, P. (1996). "Etude et modélisation de l'influence de l'hydrodynamique sur les performances d'un reacteur de méthanisation a lit fluidisé," Tesis Doctoral, L'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Toulouse.
- Buffière, P., Bergeon, J.P. y Moletta, R. (2000). "The inverse turbulent ber: a novel bioreactor for anaerobic treatment." *Water Research*, 34(2), 673-677.
- Cabanis, J.C., Cabanis, M.T., Cheynier, V. y Teissedre, P.L. (1998). "Tables de Composition des moûts et des vins." *Oenologie. Fondements scientifiques et technologiques*, Lavoisier, ed., 318-336.
- Cadi, Z. (1994). "Méthanisation en bioréacteur à membrane: application a un effluent de papeterie," Tesis doctoral, Université Claude Bernard (Lyon).
- Canler, J.P., Alary, G., Perret, J.M. y Racault, Y. (1998). "Aerobic biological treatment of winery effluent using tanks in series." *2nd international specialized conference on winery wastewater*, Bordeaux (Francia), 185-195.

Bibliografía

- Chang, D., Hur, J.M. y Chung, T.H. (1994). "Digestion of municipal sludge by anaerobic sequencing batch reactor." *Water Science and Technology*, 30(12), 161-170.
- Chapman, J. (1998). "Use of winery effluent for irrigation of winegrapes." *2nd International specialized conference on winery wastewater*, Bordeaux (France), 101-106.
- Chapman, J.A. y Sefton, M.A. (1994). "Characteristics of winery an distillery wastewater and implications for treatment of carbon in the wastewater by application to soil." *International Specialized Conference on Winery Wastewater*, Narbonne-Epernay (France), 239-244.
- Cheng, S.J., Li, C.T. y Shieh, W.K. (1988). "Anaerobic fluidized bed treatment of an industrial wastewater." *Journal Waste Pollution Control Federation*, 60(10), 1826-1832.
- Chudoba, J. (1988). "Discusion of: effect of culture history on the determination of biodegradation kinetics by batch and fed-batch techniques." *Journal Water Pollution Control Federation*, 60(5), 651-658.
- Chudoba, P., Capdeville, B. y Chudoba, J. (1992). "Explanation of biological meaning the S_0/X_0 ratio in batch cultivation." *Water Science and Technology*, 26(3-4), 743-751.
- Daffonchio, D., Colombo, M., Origgi, G., Sorlini, C. y Andreoni, V. (1998). "Anaerobic digestion of winery wastewater derived from different wine making processes." *Journal of Environmental Science and Health*, 33(8), 1753-1770.
- Dague, R.R., Banik, G.C. y Ellis, T.G. (1998). "Anaerobic sequencing batch reactor treatment of dilute wastewater at psycrophilic temperatures." *Water Environment Research*, 70(2), 155-160.

-
- Dague, R.R., Habben, C.E. y Pidaparti, S.R. (1992). "Initial studies on the anaerobic sequencing batch reactor." *Water Science and Technology*, 26(9), 2429-2432.
- Dague, R.R., Mickinney, R.E. y Pfeffer, J.T. (1970). "Solids retention in anaerobic waste treatment systems." *Journal Water Pollution Control Federation*, 42(2, Part 2), 29-46.
- Dague, R.R. y Pidaparti, S.R. (1991). "Anaerobic sequencing batch reactor treatment of swine wastes." *46th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings*, Chelsea, Michigan, 751-760.
- 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 Techonology*, 30(12), 181-191.
- Del Bosque, J.L. y Martín, J.L. (2001). "Comportamiento del sistema Aero-Acelerator en el tratamiento de efluentes con aditivos grasos (II)." *Tecnología del Agua*, 210, 48-54.
- Dolfín, J. (1988). "Acetogenesis." *Biology of anaerobic microorganisms*, Zehnder A.J.B., ed., 417-468.
- Dugba, P., Zhang, R.H., Rumsey, T.R. y Ellis, T.G. (1999). "Computer simulation of a two-stage anaerobic sequencing batch reactor system for animal wastewater treatment." *Transactions of the ASAE*, 42(2), 471-477.
- Dugha, P., Zhang, R. y Dague, R.R. (1997). "Dairy wastewater treatment with a temperature-phased anaerobic sequencing batch reactor system." *52nd Purdue Waste Conference Proceedings*, Chelsea, Michigan, 237-245.
- Dugha, P.N. y Zhang, R. (1999). "Treatment of dairy wastewater with two-stage anaerobic sequencing batch reactor systems; thermophilic versus mesophilic operations." *Bioresource Technology*, 68, 225-233.
-

Bibliografía

- Fernandes, L., Kennedy, J.K. y Ning, Z. (1993). "Dynamic modelling of substrate degradation in sequencing batch anaerobic reactors (SBAR)." *Water Research*, 27(11), 1619-1628.
- Fernández-Polanco, F. (1987). "Curso sobre tratamiento de Aguas Residuales y Explotación de Plantas Depuradoras: Tratamiento anaerobio de efluentes." Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Valladolid.
- Ferry, J.G. (1992). "Biochemistry of Methanogenesis." *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 27(6), 473-503.
- García, J.L., Patel, B.K.C. y Ollivier, B. (2000). "Taxonomic, phylogenetic, and ecological diversity of methanogenic *Archaea*." *Anaerobe*, 6, 205-226.
- García-Bernet, D. (1998). "Application of the down-flow fluidized bed to the anaerobic treatment of wine distillery wastewater." *Water Science and Technology*, 38(8-9), 393-399.
- García-Calderón, D. (1994). "Comparaison de supports granulaires pour la méthanisation en lit fluidisé." Tesina. Université de Montpellier II.
- García-Calderón, D. (1997). "Hydrodinamique et conversion d'un reacteur anaérobie en fluidisation inverse," Tesis Doctoral, Universidad de Montpellier II.
- Grady, L. (1985). "Biodegradation: its measurement and microbiological basis." *Biotechnology and Bioengineering*, 27, 660-674.
- Grady, L., Lim, H.C. y Daigger, G.T. (1999). *Biological wastewater treatment*, Marcel Dekker I, New York.
- Guyot, J.P. (1990). "Etude de quelques interactions microbiennes lors de la digestion anaérobie de la matière organique par des cultures mixtes définies ou naturelles," Tesis Doctoral, Universidad de Provence, Marseille.
- Guyot, J.P. (1992). "Introducción a la microbiología de los reactores anaerobios." *Bioprocesos anaerobios para el tratamiento de efluentes industriales*, Iztapalapa (Méjico), 1-17.

-
- Habouzit, F. (2001). "Application de procedes à biomasse fixée à la méthanisation d'effluents agro-industriels." Conservatoire National des Arts et Metiers.
- Hall, E.R. (1992). "Anaerobic treatment of wastewater in suspended growth and fixed film process." Desing of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes, eds. Technomic Publishings, Inc., Lancaster, Pensylvania.
- Han, Y. y Dague, R.R. (1997). "Laboratory studies on the temperature-phased anaerobic digestion of domestic primary sludge." *Water Environment Research*, 69(6), 1139-1143.
- Harty, D.M., Hurta, G.P., Werthman, P.H. y Konsella, J.A. (1993). "Sequencing batch reactor treatment high strength leachate: a pilot scale study." *66th Annual Conference and Exposition*, 21-31.
- Henze, M. y Harremoës, P. (1983). "Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactor - A literature review." *Water Science and Technology*, 15, 1-101.
- Herum, B.A. y Dague, R.R. (1993). "The effect of applied vaccum on the performance of the anaerobic sequencing batch reactor." *48th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings*, Chelsea, Michigan, 529-540.
- Hirl, R.J. y Irvine, R.L. (1996). "Reductive dechlorination of perchloroethylene (PCE) using anaerobic sequencing batch biofilm reactors (AnSBBR)." *51st Purdue Industry Waste Conference Proceedings*, Chelsea, Michigan (U.S.A.), 289-295.
- Holst, T.C., Truc, A. y Pujol, R. (1997). "Anaerobic fluidized beds: ten years of industrial experience." *Water Science and Technology*, 36(6/7), 415-422.
- Hur, J.M., Chang, D. y Chung, T.H. (1999). "Dynamic process response to sludge thickening behaviors in the anaerobic sequencing batch reactor treating high-solids-content waste." *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 87(4), 525-530.
-

- Hyun, S.H., Young, J.C. y Kim, I.S. (1998). "Inhibition kinetics for propionate degradation using propionate-enriched mixed cultures." *Water Science and Technology*, 38(8-9), 443-451.
- Irvine, R.L. y Busch, A.W. (1979). "Sequencing batch biological reactors- an overview." *Journal Water Pollution Control Federation*, 51(2), 235-243.
- Irvine, R.L. y Ketchum, L.H. (1989). "Sequencing batch reactors for biological wastewater treatment." *Critical Reviews in Environmental Control*, 18(4), 255-294.
- Irvine, R.L., Wilderer, P.A. y Flemming, H. (1997). "Controlled unsteady state processes and technologies-an overview." *Water Science and Technology*, 35(1), 1-10.
- Joshi, H. (2001). "SBR and SBBR systems: new approach to biological treatment." *Chemical Engineering World*, 36(7), 79-83.
- Kaballo, H.P. (1997). "Shock loading management with the sequencing batch biofilm reactor technology." *Water Science and Technology*, 35(1), 35-40.
- Kaiser, S.K. y Dague, R.R. (1994). "The temperature-phased anaerobic biofilter process." *Water Science and Technology*, 29(9), 213-223.
- Kennedy, K.J. y Lentz, M.L. (2000). "Treatment of landfill leachate using sequencing batch and continuous flow upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors." *Water Research*, 34(14), 3640-3665.
- Kennedy, K.J., Sánchez, W.A., Hamoda, M.F. y Droste, R.L. (1991). "Performance of anaerobic sludge blanket sequencing batch reactors." *Research Journal Water Pollution Control Federation*, 63(1), 75-83.
- Ketchum, L.H. (1985). "Anaerobic SBR treatment of coal conversion wastewater." *Firts quarterly report*, DOE/PC/80512-T3.
- Langenhoff, A.A.M. y Stuckey, D.C. (2000). "Treatment of dilute wastewater using an anaerobic baffled reactor: effect of low temperature." *Water Research*, 34(15), 3867-3875.

-
- Larose, A., Perrier, M. y Comeau, Y. (1997). "Respirometry control of the anaerobic period duration of an SBR bio-P process." *Water Science and Technology*, 36(5), 293-300.
- Lebrato, J. (1990). "Obtención de biogas a partir de residuos orgánicos urbanos, experiencias en lecho fluidizado," Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla.
- Lettinga, G. (1990). "Principles and potentials of the UASB-process." *Conference international on biogas: technologies and implementation strategies*, Pune, India, 515-530.
- Lettinga, G., van Velsen, A.F.M., Hobma, W., De Zeeuw, W.J. y Klapwijk, A. (1980). "Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment." *Biotechnology Bioengineering*, 22(4), 669-734.
- Liu, Y. (1996). "Bioenergetic interpretation on the S_0/X_0 ratio in substrate-sufficient batch culture." *Water Research*, 30(11), 2766-2770.
- Massé, D.I. y Droste, R.L. (1997). "Microbial interaction during the anaerobic treatment of swine manure slurry in a sequencing batch reactor." *Canadian Agricultural Engineering*, 39(1), 35-41.
- Massé, D.I. y Droste, R.L. (2000). "Comprehensive model of anaerobic digestion of swine manure slurry in a sequencing batch reactor." *Water Research*, 34(12), 3087-3106.
- Massé, D.I., Droste, R.L., Kennedy, K.L., Patni, N.K. y Munroe, J.A. (1997). "Potential for the psychrophilic anaerobic treatment of swine manure using a sequencing batch reactor." *Canadian Agricultural Engineering*, 39(1), 25-33.
- Massé, D.I., Lu, D., Masse, L. y Droste, R.L. (2000). "Effect of antibiotics on psychrophilic anaerobic digestion of swine manure slurry in sequencing batch reactor." *Bioresource Technology*, 75, 205-211.
-

- Massé, D.I. y Masse, L. (2000). "Treatment of slaughterhouse wastewater in anaerobic sequencing batch reactor." *Canadian Agricultural Engineering*, 42(3), 131-137.
- Massé, D.I. y Masse, L. (2001). "The effect of temperature on slaughterhouse wastewater treatment in anaerobic sequencing batch reactor." *Bioresource Technology*, 76, 91-98.
- Massé, D.I., Masse, L., Verville, A. y Bilodeau, S. (2001). "The start-up of anaerobic sequencing batch reactor at 20°C and 25°C for the treatment of slaughterhouse wastewater." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 393-400.
- Massé, D.I., Patni, N.K., Droste, R.L. y Kennedy, J.K. (1996). "Operation strategies for psychrophilic anaerobic digestion of swine manure slurry in sequencing batch reactor." *Canadian Journal Civil Engineering*, 23, 1285-1294.
- McCarty, P.L. (1981). "One hundred years of anaerobic treatment." *2nd International Symposium on Anaerobic Digestion*, Travemünde, Germany, 3-22.
- McInerney, M.J., Bryan, M.P. y Stafford, D.A. (1979). "Metabolic stages and energetics of microbial anaerobic digestion." *Anaerobic Digestion*, Stafford W.y.H., ed., Applied Science, 91-98.
- Metcalf y Eddy. (1991). *Wastewater Engineering. Treatment, disposal and reuse*, McGraw-Hill.
- Michaud, S. (2001). "Etude hydrodynamique et biologique d'un procédé de méthanisation à lit turbulent inverse," Tesis Doctoral.
- Moletta, R. (1993). "La digestion anaérobie: du plus petit au plus grand." *Biofutur*, Enero, 16-25.
- Moletta, R. y Torrijos, M. (1999). Impact environnemental de la filière laitière, *Tecnicas del'ingénieur*, POSTEL M.

-
- Moreno, G., Cruz, A. y Buitrón, G. (1999). "Influence of S_0/X_0 ratio on anaerobic activity test." *Water Science and Technology*, 40(8), 9-15.
- Morgan, J.W., Evison, L.M. y Forster, C.F. (1991). "Changes to the microbial ecology in anaerobic digesters treating ice cream wastewater during start-up." *Water Research*, 25(6), 639-653.
- Morris, D., Sung, S. y Dague, R.R. (1997). "ASBR treatment of beef slaughterhouse wastewater." *52nd Purdue Waste Conference Proceedings*, Chelsea, Michigan, 225-236.
- Mösche, M. y Jördening, H. (1999). "Comparison of different models of substrate and product inhibition in anaerobic digestion." *Water Research*, 33(11), 2545-2554.
- Müller, D. (1998). "Treatment of winery wastewater using an UASB process: capability and efficiency." *2nd International specialized conference on winery wastewater*, Bordeaux (France), 235-242.
- Nachaiyasit, S. y Stuckey, D.C. (1997). "Effect of low temperature on the performance of an anaerobic baffled reactor (ABR)." *Chemical Technology Biotechnology*, 60(276-284).
- Ndon, U.J. y Dague, R.R. (1994). "Low temperature treatment of dilute wastewater using the anaerobic sequencing batch reactor." *49th Purdue Waste Conference Proceedings*, Chelsea, Michigan, 563-580.
- Ndon, U.J. y Dague, R.R. (1997a). "Ambient temperature treatment of low strength wastewater using anaerobic sequencing batch reactor." *Biotechnology letters*, 19(4), 319-323.
- Ndon, U.J. y Dague, R.R. (1997b). "Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic sequencing batch reactor treatment of low-strength wastewater." *Water Research*, 31(10), 2455-2466.
- Ng, W.-J. (1989). "A sequencing batch reactor for treating piggery wastewater." *Biological Wastes*, 28, 39-51.
-

- Nielsen, P.H., Jahn, A. y Palmgren, R. (1997). "Conceptual model for production and composition of exopolymers in biofilms." *Water Science and Technology*, 36(1), 11-19.
- Noike, T., Endo, G., Chang, J.-E., Yuguchi, J.-I. y Matsumoto, J.-I. (1985). "Characteristics of carbohydrate degradation and the rate-limiting step in anaerobic digestion." *Biotechnology and Bioengineering*, 27, 1482-1489.
- Nolasco, D. y Mano, P. (1999). "Reactores biológicos secuenciados." *Tecnología del agua*, 186, 41-47.
- Noyola, A. (1992). "Reactores anaerobios de segunda y tercera generación." *Bioprocesos anaerobios para el tratamiento de efluentes industriales*, Iztapalapa (Méjico).
- Noyola, A. (1996). "Tratamiento de aguas residuales de destilería." *IV Seminario-Taller Latinoamericano: Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales*, Bucaramanga, Colombia, 303-311.
- Onofrio, M. y Cugliangolo, A. (1999). "Application of the UASB reactor for anaerobic treatment of wastewater from the wine industry." *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 13(2), 43-46.
- Orhon, D., Görgün, E., Germirli, F. y Artan, N. (1993). "Biological treatment of dairy wastewater." *Water Research*, 27(4), 625-633.
- Pereboom, J.H.F. (1994). "Size distribution model for methanogenic granules from full scale UASB and IC reactors." *Water Science and Technology*, 30(12), 211-22.
- Pereboom, J.H.F. y Vereijken, T.L.F.M. (1994). "Methanogenic granule development in full scale internal circulation reactors." *Water Science and Technology*, 30(8), 9-21.
- Pitter, P. y Chudoba, J. (1990). *Biodegradability of organic substances in the aquatic environment*, press. C., Boca Raton, USA.

-
- Quesada, I., Jáureguil, U. y Menéndez, C. (2001). "Empleo de la respirometría en la determinación de la inhibición provocada sobre los lodos activados por sustancias tóxicas." *Tecnología del agua*, 219, 28-33.
- Ratusznei, S.M., Rodriguez, J.A.D., Camargo, E.F.M., Zaiat, M. y Borzani, W. (2000). "Feasibility of a stirred anaerobic batch reactor containing immobilized biomass for wastewater treatment." *Bioresource Technology*, 75, 127-132.
- Ratusznei, S.M., Rodriguez, J.A.D., Camargo, E.F.M., Zaiat, M. y Borzani, W. (2001). "Influence of agitation rate on the performance of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass." *Water Science and Technology*, 44(4), 305-412.
- Raynal, J. (1994). "Composition des effluents vinicoles. Résultats de mesures effectuées en région Languedoc-Roussillon." *Congrès international sur le traitement des effluents vinicoles*, Narbonne-Epernay (France), 215-218.
- Reyes III, F.L. y Dague, R.R. (1995). "Effects of initial seed concentration on the start-up of the anaerobic sequencing batch reactor." *50th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings*, Chelsea, Michigan, 449-459.
- Rintala, J.A., Jain, V.K. y Kettunen, R.H. (1999). "Comparative status of the world-wide commercially available anaerobic technologies adopted for biomethanation of pulp and paper mills effluents." *4th International Conference on Pulp and Paper Industry*, New Delhi, India, 519-540.
- Schmit, C.G. y Dague, R.R. (1993). "Anaerobic sequencing batch reactor treatment of swine wastes at 20°C, 25°C, 35°C." *48th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings*, Chelsea, Michigan, 541-549.
- Soto, M., Méndez, R. y Lema, J.M. (1993). "Methanogenic and non-methanogenic activity tests. Theoretical basis and experimental set up." *Water Research*, 27(8), 1361-1376.

- Soubes, M. (1994). "Microbiología de la digestión anaerobia." *III Taller y Seminario Latinoamericano "Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales"*, Montevideo-Uruguay, 15-28.
- Spanjers, H. y Vanrolleghem, P. (1995). "Respirometry as a tool for rapid characterization of wastewater and activated sludge." *Water Science and Technology*, 31(2), 105-114.
- Steyer, J.-P., Glezier, D., Bronner, C. y Moletta, R. (1997). "Control-BUFFER: une solution à l'automatization des procédés de dépollution." *L'Eau, l'Industrie, les Nuisances*, 206, 46-49.
- Stronach, S.M., Rudd, T. y Lester, J.N. (1986). *Anaerobic Digestion Processes in Industrial Wastewater Treatment*, Springer-Verlog, Berlin.
- Sung, S. y Dague, R.R. (1992). "Fundamental principles of the anaerobic sequencing batch reactor process." *47th Purdue Waste Conference Proceedings, Chelsea, Michigan*, 393-408.
- Sung, S. y Dague, R.R. (1995). "Laboratory studies on the anaerobic sequencing batch reactor." *Water Environment Research*, 67(3), 294-301.
- Suthaker, S., Polprasert, C. y Droste, R.L. (1991). "Sequencing batch anaerobic reactors for treatment of a high-strength organic wastewater." *Water Science and Technology*, 23, 1249-1257.
- Timur, H. y Öztur, I. (1997). "Anaerobic treatment of leachate using sequencing batch reactor and hybrid bed filter." *Water Science and Technology*, 36(6-7), 501-508.
- Timur, H. y Öztur, I. (1999). "Anaerobic sequencing batch reactor treatment landfill leachate." *Water Research*, 33(15), 3225-3230.
- Toerien, D.F. y Hattingh, W.H.J. (1969). "The microbiology of anaerobic digestion." *Water Research*, 3, 385-389.
- Torrijos, M. y Moletta, R. (1997). "Winery wastewater depollution by sequencing batch reactor." *Water Science Technology*, 35(1), 249-257.

-
- Totzke, D.E. (2000). *Anaerobic treatment technology overview*, Applied Technologies I., Brookfield, Wisconsin.
- van der Berg, L. (1986). "High rate reactors for methane production." *Biotechnology and Renewable Energy*, Mooyoung M., Hasnain S. y Lamptey J., eds., Elsevier applied science, 268-275.
- van Loosdrecht, M.C.M. y Heijnen, S.J. (1996). "Biofilm bioreactor for wastewater treatment." *TIBTECH*, 11, 117-121.
- Viaud, M.N., Rochard, J., Gerland, C., Desautels, F. y Pluchart, D. (1994). "Optimization du traitement biologique aérobie des effluents vinicoles." *Congres International sur le traitement des effluents vinicoles*, Narbonne (France), 87-92.
- Vidal, G., Carvalho, A., Méndez, R. y Lema, J.M. (2000). "Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewater." *Bioresource Technology*, 74(3), 231-239.
- Welper, L.L., Sung, S. y Dague, R.R. (1997). "Laboratory studies on the temperature-phased ASBR systems." *Water Science and Technology*, 36(2-3), 295-302.
- White, D.M. y S., W. (1998). "Treatment of cyanide waste in a sequencing batch reactor biofilm reactor." *Water Research*, 32(1), 254-257.
- Widdel, F. (1988). "Microbiology and ecology of sulfate- and sulfur-reducing bacteria." *Biology of anaerobic microorganisms*, Zehnder A.J.B., ed., 469.
- Wilderer, P.A., Irvine, R.L. y Goronszy, M.C. (2001). "Sequencing Batch Reactor Technology." *IWA Scientific and Technical Report*, 10.
- Wirtz, R.A. y Dague, R.R. (1996). "Enhancement of granulation and start-up in the anaerobic sequencing batch reactor." *Water Environment Research*, 68(5), 883-892.

- Wirtz, R.A. y Dague, R.R. (1997). "Laboratory studies on enhancement of granulation in the anaerobic sequencing batch reactor." *Water Science and Technology*, 36(4), 279-286.
- Wu, M.M. y Hickey, R.F. (1996). "n-Propanol production during ethanol degradation using anaerobic granules." *Water Research*, 30(7), 1686-1694.
- Yeoh, B.G. (1997). "Two-phase anaerobic treatment of cane-molasses alcohol stillage." *Water Science and Technology*, 36(6-7), 441-448.
- Zaiat, M., Rodrigues, J.A.D. y Ratusznei, S.M. (2001). "Anaerobic sequencing batch reactors for wastewater treatment: a developing technology." *Applied Microbiology Biotechnology*, 55, 29-35.
- Zeikus, J.G. (1979). "Microbial populations in digesters." Anaerobic digestion, Stafford, Whetley y Hughes, eds., Applied Science, 61-89.
- Zeikus, J.G. (1981). "Microbial intermediary metabolism in anaerobic digestion." *2nd International Symposium on Anaerobic Digestion*, Travemünde, Germany, 23-36.
- Zhang, R.H., Yin, Y., Sung, S. y Dague, R.R. (1997). "Anaerobic treatment of swine waste by the sequencing batch reactor." *Transaction of the ASAE*, 40(3), 761-767.
- Zhang, T.C. y Bishop, P.L. (1994). "Density, porosity, and structure of biofilms." *Water Research*, 28(11), 2267-2277.

VI. ABREVIATURAS

CARACTERES ROMANOS

AGV	Ácidos grasos volátiles
ASBR	Anaerobic sequencing batch reactor
ASBR	Anaerobic biofilm sequencing batch reactor
ATP	Trifosfato de Adenosina
BRM	Bioreactor de membrana
CI	Carbono inorgánico
CMA	Carga orgánica másica
COA	Carga orgánica aplicada al reactor
COE	Carga orgánica específica
COT	Carbono orgánico total
CSTR	Continuously stirred tank reactor
CT	Carbono total
DA	Digestión anaerobia
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
DQO _s	Demanda química de oxígeno soluble
DQO _t	Demanda química de oxígeno total
EGSB	Expanded granular sludge bed
K _s	Constante de saturación de substrato
LDD	Leche deshidratada descremada
LPB	Concentración de fosfato unido a lípidos en la biopelícula
NTK	Nitrógeno total kjedahl
OHPA	Obligate hydrogen producing acetogen
P _T	Fósforo total
PAD	Psychrophilic anaerobic digester
PCE	Percloroetileno
q _s	Velocidad específica de consumo de substrato
r.p.m.	Revoluciones por minuto

Nomenclaturas

r_s	Velocidad de consumo de substrato
S_0	Concentración de substrato al final de la fase de alimentación
SBR	Sequencing batch reactor
SBV	Sólidos volátiles en la biopelícula
SMP	Soluble microbial products
SSLM	Sólidos en suspensión del licor mezcla
SST	Sólidos en suspensión totales
SSV	Sólidos en suspensión volátiles
ST	Sólidos totales
SV	Sólidos volátiles
TPAP	Temperature-phased anaerobic process
TPAPSBR	Temperature-phased anaerobic process SBR
TRC	Tiempo de retención celular
TRH	Tiempo de retención hidráulico
TRS	Tiempo de retención de sólidos
X_0	Concentración de biomasa al final de la fase de alimentación
UAC	Upflow anaerobic contact
UACF	Upflow anaerobic contact filter
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket

CARACTERES GRIEGOS

ε	Porosidad del lecho
---------------	---------------------

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de

D. Consuelo M^{te} Ruiz Cabrera
titulada *Aplicación de digestores anaerobios discontinuos
en el tratamiento de aguas residuales industriales*

acordó otorgarle la calificación de *Sobresaliente cum Laude*
per unanimidad

Sevilla, *11* de *Julio*

El Vocal,

El Vocal,

2062
El Vocal,

[Signature]
El Presidente

[Signature]
El Secretario,

[Signature]
El Doctorado,

M.I. Carretero

Consuelo Ruiz



UNIVERSIDAD DE SEVILLA



600108596