

Universidad de Sevilla
Facultad de Química
Departamento de Ingeniería Química

X
462

DEPURACION AEROBIA DE VERTIDOS LACTEOS EN REGIMEN
DISCONTINUO: INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE
OPERACION



Memoria presentada por D^a PALOMA
AVAREZ MATEOS para optar al
grado de Doctor en Químicas.

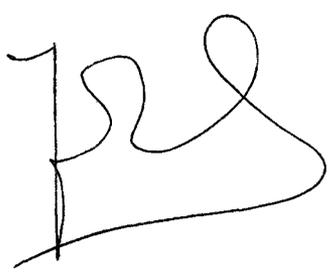
A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Paloma', written over a horizontal line.

Sevilla a 16 de Julio de 1993.

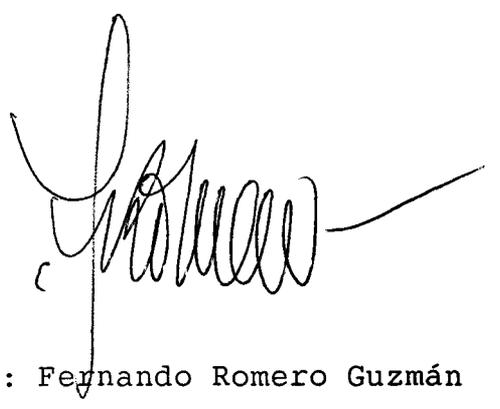
U...
al folio 11 ... 130 ...
Sevilla, _____

El Jefe del Departamento de ...
Eleonora Raffillo

La presente Tesis Doctoral ha sido realizada
bajo nuestra dirección, en el Departamento
de Ingeniería Química de la Universidad de
Sevilla.



Fdo.: Juan Pereda Marín
Catedrático de
Ingeniería Química
Universidad de Sevilla



Fdo.: Fernando Romero Guzmán
Profesor Titular de
Tecnología de Alimentos
Universidad de Sevilla

D. Antonio Roselló Segado, Director del Departamento de
Ingeniería Química de la Universidad de Sevilla

CERTIFICA:

que el trabajo experimental de la Tesis Doctoral
presentada por D^a Paloma Alvarez Mateos, ha sido
realizado en este Departamento, dentro del Programa de
Doctorado "Ingeniería Química".

Sevilla a 16 de Julio de 1993

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'A. Roselló', written in a cursive style.

Fdo.: Antonio Roselló Salgado

AGRADECIMIENTO

Al Dr. D. Juan Pereda Marín y al Dr. D. Fernando Romero Guzmán, por la dirección de los trabajos experimentales y ayuda en la interpretación de los resultados obtenidos.

Al Dr. D. Rafael Romero Aleta, por su valiosa ayuda en las aplicaciones informáticas, durante el tratamiento de los datos experimentales.

A los miembros del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Cadiz, por sus valiosas orientaciones y sugerencias en relación con los aspectos de cinética de la biodegradación.

Al resto de los miembros del Departamento de Ingeniería Química, por su continuo apoyo y estímulo.

A mi familia

1.- INTRODUCCION

El rápido desarrollo económico y demográfico experimentado durante los últimos cien años, ha puesto de manifiesto un problema que apenas había merecido atención, hasta los primeros años de la década de los 70 y es el de la limitación de los recursos naturales. Los combustibles, los alimentos, algunos minerales y el agua, son ejemplos de que nos espera un futuro marcado por la escasez de los citados recursos. De todos ellos, el agua es quizás, el más crítico para la viabilidad de las sociedades actuales.

Se dice que un agua está contaminada, cuando por una acción determinada se modifican sus propiedades o se inducen cambios en su composición (cualitativa o cuantitativa) de forma que no se pueda utilizar para una finalidad concreta, debiendo ser corregida antes de su devolución a los cauces públicos. Existen muchos tipos y grados de contaminación, dependiendo de las sustancias que lleve el agua y del lugar donde se vierte (red de alcantarillado, río, pantano, lago, litoral marítimo, etc..). El problema de las aguas residuales es, pues, un tema clave en el conjunto del tema general de la escasez de recursos. Algunas alternativas para dichas aguas, serían:

- 1) La utilización racional del agua.
- 2) La reutilización de aguas efluentes.
- 3) El aprovechamiento de su contenido energético.

4) La recuperación de sustancias que contenga.

Todo ello, teniendo en cuenta la legislación sobre vertidos¹.

La industria agroalimentaria es, probablemente, uno de los sectores industriales con mayores problemas de tratamiento de aguas residuales y, por lo tanto, uno de los más necesitados de atención.

Este tipo de industria consume gran cantidad de agua. Esto se debe principalmente, a su utilización como materia prima, o como materia auxiliar (para el lavado de las materias primas, como fluido térmico, en operaciones de limpieza, para el transporte hidráulico de materiales, etc..). A través de todas estas utilidades el agua experimenta cambios. En cada caso hay que empezar caracterizando el vertido. Conocidas sus características, se deberán introducir mejoras en el proceso productivo, modificándolo o racionalizándolo, para disminuir su potencial contaminante, o, finalmente, intervenir sobre el propio vertido.

En la cuenca del Guadalquivir se contabilizaron, en 1979, 2.181 vertidos, un 50% de los cuales son de origen no urbano, siendo un 30% del total procedentes de industrias alimentarias², considerando como tales las que se dedican a la preparación de productos para la alimentación humana o animal. La industria alimentaria necesita consumir gran cantidad de agua, de la que, entre el 80% y el 90% se utiliza para producción de vapor, como agua de refrigeración, y de limpieza, y del 10 al 20% restante,

se emplea como ingrediente o entra en contacto con el producto (lavado). De todas las industrias, las que más agua consumen son las lácteas seguidas de las cerveceras³, incidiendo sobre el Medio Ambiente, principalmente, por sus aguas residuales.

En el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sevilla, este mismo equipo investigador ha venido prestando una especial atención, desde 1978, a los vertidos residuales de industrias lácteas. En trabajos anteriores^{4,5,6} se han caracterizado los vertidos zonales y el global de una central lechera que procesa al año 80.000 m³ de leche, consumiendo para ello 432.000 m³ de agua. Se comprobó que estos vertidos están compuestos, además de por agua, por leche, mantequilla y suero dulce, procedentes de derrames accidentales o intencionados (purgas de tuberías, lavado de depósitos y aparatos, operación defectuosa, etc.). La mayoría de los vertidos se producen en las zonas de fabricación y envasado y contienen agentes alcalinos utilizados en la limpieza de las instalaciones y equipos. Si este vertido particular, se compara con otros reportados en la bibliografía⁷⁻¹², presenta, por su mayor dilución, una menor demanda de oxígeno, siendo altos su alcalinidad y pH.

La biodegradabilidad aerobia del vertido, que se dedujo de los datos analíticos, se confirmó en experiencias a escala de laboratorio, mediante seguimiento manométrico y químico de la depuración, llevada a cabo a 20°C y en ausencia de luz, si bien no se adicionaron nutrientes ni se tamponó el pH. Las experiencias se realizaron en reactores de 500 mL, llenos hasta

350 mL y se barrieron diversos pH iniciales. Estos ensayos sirvieron, además, para poner de manifiesto que el método respirométrico no es adecuado para determinar la demanda biológica de oxígeno en este tipo de aguas residuales^{13,14,15}.

Posteriormente, se efectuaron pruebas a mayor escala de trabajo (reactores de 10 L de capacidad nominal, con agitación mediante inyección de aire), a fin de analizar la influencia de diversas variables sobre la biodegradación (temperatura, pH inicial y carga orgánica). En todos los ensayos realizados se lograron reducciones de DQO superiores al 80 %. Las condiciones más favorables de depuración se consiguieron en las pruebas de pH inicial 8,5 y realizadas a 30°C, mientras que las más desfavorables resultaron ser las llevadas a cabo a 20°C, con pH inicial 10,5¹⁶. Al igual que en las experiencias previas^{13,14,15}, las aguas se inocularon con cultivos microbianos mixtos, obtenidos a partir de los propios vertidos, según se describe más adelante en esta Memoria, la cual constituye la continuación de los trabajos anteriormente citados.

En este trabajo se pretende conocer la influencia de las condiciones de operación, incluida la iluminación, sobre la depuración, así como el comportamiento de cultivos microbianos preparados en condiciones diferentes. A partir de la información obtenida, se establecerán las condiciones óptimas de depuración, y se propondrá un modelo cinético que se adapte a la depuración aerobia de este tipo de vertido y a cuyos términos pueda asignarse un significado físico.

2.- METODOS BIOLOGICOS DE TRATAMIENTO

Las características de las aguas residuales de centrales lecheras han sido estudiadas por numerosos autores, en diversos países⁶⁻¹² y existe coincidencia en que son fáciles de degradar biológicamente. En la Naturaleza los materiales biológicos sufren una descomposición microbiológica cuya finalidad última es la mineralización de sus elementos constituyentes, que vuelven a quedar listos para entrar así en los ciclos biológicos que dan origen nuevamente a materia animada. La mineralización es una forma de depuración que tiene lugar en los cauces receptores de los desechos orgánicos, con más o menos rapidez según varios factores: temperatura, reacción del medio, carga orgánica, naturaleza y concentración de los microorganismos, etc..

Cuando las condiciones del medio son desfavorables o la carga que tiene que soportar el cauce receptor sobrepasa a la que puede degradar, se recurre a procesos desarrollados por el hombre y que tratan de reproducir la biodegradación natural, pero de una manera acelerada o más eficiente.

El tratamiento biológico de un agua residual tiene por objeto eliminar la materia orgánica que ésta contiene, mediante la acción de diferentes grupos de microorganismos que metabolizan una parte de aquella e inducen procesos de coagulación que facilitan su separación¹⁷.

La velocidad de depuración de un proceso biológico depende de la concentración de microorganismos. En un biorreactor agitado de tipo continuo alimentado con agua residual diluída, el crecimiento microbiano es lento, y la concentración de biomasa baja. En estas condiciones de gran dilución, dadas normalmente en la industria alimentaria, al aumentar los caudales tratados se llega fácilmente al lavado de microorganismos. Para evitar esto y aumentar al máximo la concentración de biomasa, la tecnología de tratamientos de aguas diluídas utiliza dos recursos principales:

- 1) Retención de microorganismos mediante reciclado y
- 2) Fijación de éstos en forma de película o gránulos biológicos.

La utilización del primer recurso, en la tecnología aerobia (realizada en presencia de oxígeno molecular) da lugar al proceso de lodos activos y en la anaerobia (realizada sin oxígeno molecular) al reactor de contacto.

La utilización del segundo recurso, origina los diferentes sistemas que operan con biomasa inmovilizada, tales como los filtros de goteo, en las plantas aerobias y los reactores de lecho fijo, lecho fluidizado y lecho de lodos, en las anaerobias.

2.1.- Procesos anaerobios

Los procesos anaerobios de depuración, se llevan a cabo por microorganismos que no utilizan el oxígeno molecular. Se pueden considerar procesos biológicos complejos en los que los materiales orgánicos son degradados hasta productos gaseosos: CH_4 , CO_2 y H_2S (el denominado biogás¹⁸) y minerales en disolución (sales amónicas y fosfatos). Estos procesos anaerobios constan de tres etapas: Fermentativa, acetogénica y metanogénica.

2.1.1.- Etapa fermentativa.

Los microorganismos atacan a la materia orgánica, desdoblándola en monómeros o fragmentos más sencillos. Éstos, experimentan procesos de fermentación ácida que originan diferentes productos intermedios (acetato, propionato, butirato y, en menor proporción, anhídrido carbónico e hidrógeno).

2.1.2.- Etapa acetogénica.

Las bacterias acetogénicas, productoras de hidrógeno, actúan sobre los ácidos propiónicos o de cadena más larga produciendo ácido acético, dióxido de carbono e hidrógeno.

2.1.3.- Etapa metanogénica.

Las bacterias anaerobias actúan tras la etapa anterior, produciendo metano¹⁹.

2.1.4.- Digestores anaerobios.

Las fermentaciones anaerobias se llevan a cabo en digestores o biorreactores y debido a la lenta reproducción de las bacterias, el agua residual necesita períodos largos de retención y una alta concentración en materia orgánica, para llegar a producir suficiente biogás como para hacer rentable el tratamiento.

Los digestores pueden ser continuos o discontinuos. Los digestores continuos consisten, en una cámara con dos accesos (uno para alimentación y otro para descarga) y un conducto de salida del biogás. La alimentación no es continua sino mediante pequeñas cargas introducidas periódicamente (una vez al día) de manera que la producción de biogás y su composición, así como la de los lodos sea constante¹⁷.

Los digestores discontinuos, están provistos de un acceso para la carga y descarga de materiales y una salida para el biogás. Su funcionamiento es muy simple: Se introduce en el reactor la materia orgánica a digerir junto con el inóculo y se deja evolucionar. En un principio se inicia una etapa aerobia hasta el consumo de todo el oxígeno, y luego empieza la fermentación anaerobia, teniendo lugar la formación del biogás. El tiempo de retención de la carga dentro del reactor es de 20 a 40 días, según las bacterias que actúen sean termófilas o mesófilas. Una vez transcurrido este período de tiempo se procede a su vaciado y limpieza.

2.1.5.- Tipos de digestores.

Se van a describir brevemente los principales tipos de digestores anaerobios utilizados con efluentes agroalimentarios:

a) Reactor de tanque (ANFLOW). Es un biorreactor adecuado para residuos de alta concentración, tanto en DBO como en sólidos en suspensión. Es del tipo de digestores continuos y opera generalmente con tiempos de 10 y 25 días.

b) Reactor de contacto anaerobio (ANCONT). Se utiliza para residuos más diluidos. Se basa en el principio del reciclado de la flora anaerobia. Dispone de un sistema de decantación que separa el lodo biológico presente en el líquido tratado y lo devuelve al reactor, aumentando la concentración de microorganismos y evitando el fenómeno del lavado.

c) Filtro anaerobio (ANBIOF). Es un biorreactor de lecho fijo, constituido por una columna rellena de sólido, a cuya superficie se han adherido microorganismos anaerobios de tipo metanogénico, formando la biocapa. El conjunto funciona como un lecho que retiene con gran eficacia la microflora y hace posible la reducción de la carga orgánica del líquido, que circula en forma ascendente o descendente a través de la columna. Esta técnica se ha aplicado en aguas residuales de industrias lácteas, tal cuales, o sometidas previamente a una fermentación ácida. La única condición exigida es que el contenido en sólidos en suspensión sea los más bajo posible.

d) Reactor de lecho biológico fluidizado (FANBIOF). En éste reactor los microorganismos se hallan formando una capa biológica que recubre las partículas sólidas de pequeño tamaño que forman el lecho. Este es mantenido en estado fluidizado debido a la corriente ascendente del líquido a tratar.

e) Reactor anaerobio de flóculos (UASB). El reactor no contiene sólidos donde la biomasa puede adherirse en forma de biocapa. Los microorganismos se agrupan formando flóculos o gránulos, que bajo la acción del fluido ascendente, se comporta como un lecho fluidizado. Admite altas velocidades de carga (hasta $15 \text{ kg DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$). Esta técnica no es apta para tratar efluentes muy diluidos ($\text{DQO} < 600 \text{ mg/L}$)¹.

2.2.- Procesos aerobios.

Los tratamientos aerobios se fundamentan en la actuación de microorganismos que necesitan oxígeno molecular para su desarrollo. Atacan a la materia orgánica dando lugar a productos metabólicos característicos: Por ejemplo, ácidos orgánicos volátiles y anhídrido carbónico procedente de la respiración celular. Si se consume el oxígeno libre disponible, estos microorganismos detienen su actividad.

Los microorganismos que intervienen en los procesos biológicos pueden ser bacterias, hongos, algas, protozoos y rotíferos. Cualquier materia orgánica puede servir de alimento

para los microorganismos y el tipo de alimento disponible será factor determinante del organismo que prevalezca. En efluentes ricos en glúcidos, como son los procedentes de las centrales lecheras, fabricación de bebidas refrescantes, industrias confiteras, etc., se ha encontrado predominio de microorganismos Gram (+), del tipo de bacterias lácticas, que poseen una elevada capacidad respiratoria. Por otra parte, si los vertidos contienen algún producto tóxico o inhibidor desaparecen las vorticelas y rotíferos²¹. Algunas sustancias consideradas como resistentes al ataque de los microorganismos podrían servir de alimento después de un período más o menos largo de aclimatación.

2.1.1.- Etapas en la descomposición biológica aerobia.

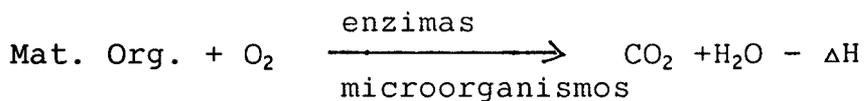
La descomposición biológica aerobia de la materia orgánica se produce en dos fases: La primera afecta a los compuestos carbonados exentos de nitrógeno y la segunda a los que contienen dicho elemento. La primera comienza inmediatamente y las bacterias responsables son heterótrofas, mientras que la segunda no comienza hasta después de transcurrido un tiempo y la ejecutan bacterias autótrofas²². La oxidación biológica de los compuestos nitrogenados ocurre después, porque el tiempo que necesitan las nitrobacterias para desarrollarse es mayor que el que necesitan las bacterias que degradan las materias carbonosas²³.

El fundamento del tratamiento biológico aerobio se basa en el ataque de la materia orgánica por la masa microbiana

activa; los sólidos en suspensión coagulan (aparecen fuerzas atractivas coloidales o de intercambio iónico) y sigue una oxidación del compuesto solubilizado por las enzimas que segregan los microorganismos. Parte de la materia orgánica se separa por adsorción, quedando almacenada en la célula como alimento de reserva, dando como resultado nuevas células.

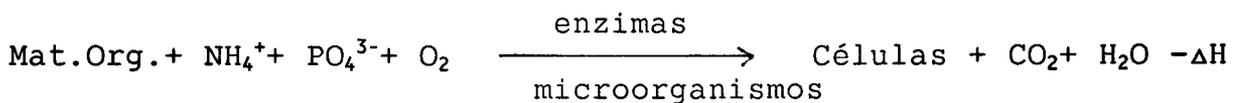
Las reacciones se pueden resumir en las siguientes ecuaciones^{23,24}:

1) Oxidación de la materia orgánica (respiración celular)



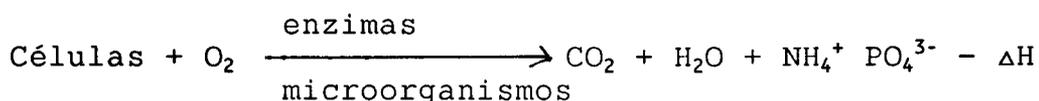
Primero se consumen los compuestos carbonados exentos de nitrógeno y luego los que contienen nitrógeno, separándose éste como amonio.

2) Síntesis celular



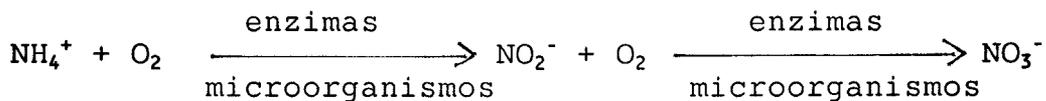
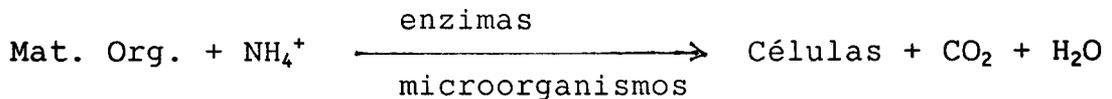
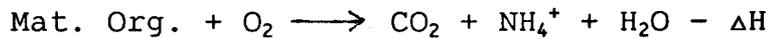
utilizando amonio y fosfato como fuentes de nitrógeno y fósforo.

3) Oxidación de la materia celular.



Representa un proceso de asimilación. Las células muertas sirven de alimento a otros microorganismos; algunos autores la llaman "respiración endógena".

El ciclo del nitrógeno en la oxidación biológica sería:



Algunos autores²⁵ afirman que los nitritos no empiezan a aparecer hasta que no hay suficiente cantidad de amonio y fosfato en el agua, necesarios para que actúen las Nitrosomonas y Nitrobacter, bacterias autótrofas que obtienen su energía por la oxidación del nitrógeno inorgánico²⁵. Sólo se desarrollan en presencia de anhídrido carbónico y fosfatos oponiéndose a ellas un exceso de materia orgánica y altas concentraciones de amoníaco (que debe de estar alrededor de 4 mg/L)^{26,27}. El pH óptimo del medio debe de ser neutro y la temperatura óptima 30°C. Las Nitrosomonas son las causantes de la oxidación del amoníaco a nitrito y las Nitrobacter realizan el paso de nitrito a nitrato.

Algunos investigadores han utilizado reactores de relleno con goteo para los procesos de nitrificación²⁸, deduciendo un modelo de ecuación cinética y llegando a la conclusión que los procesos de nitrificación están limitados por altas concentraciones de oxígeno y de amoníaco.

2.2.2.- Factores que intervienen en los tratamientos biológicos.

Los tratamientos biológicos dependen del desarrollo y mantenimiento de la población activa dentro del sistema, siendo función de múltiples factores. Caben destacarse:

a) **Temperatura.** Afecta al desarrollo de los microorganismos, a la velocidad de reacción, a la actividad enzimática y a la solubilidad de los nutrientes y metabolitos. En los procesos aerobios la temperatura óptima de la degradación de la materia orgánica suele estar comprendida entre 25° y 30°C^{29,30}. En general la temperatura óptima para cada proceso aerobio depende del tipo de microorganismo. Según el intervalo de temperatura óptima, las bacterias se clasifican en:

Bacterias	Temperatura (°C)	
	Intervalo	Optima
Psicrófilas	-2 a +20	+12 a +18
Mesófilas	+20 a +45	+25 a +40
Termófilas	+45 a +75	+55 a +65

La velocidad aumenta al aumentar la temperatura hasta un valor máximo en que las bacterias quedan desactivadas, por desnaturalización de las proteínas, estando la temperatura máxima de desarrollo próxima a la óptima.

b) pH. Influye en la actividad biológica, al influir sobre la actividad enzimática de la célula, estando generalmente el óptimo entre 6 y 8 unidades de pH³⁰.

c) Nutrientes. Hay elementos que son necesarios para el desarrollo microbiano, como el calcio, hierro, manganeso, magnesio, potasio, cinc (éste último como activador enzimático³⁰). El nitrógeno y el fósforo son nutrientes esenciales en los procesos biológicos. Según la bibliografía, para los procesos aerobios se requiere una relación DBO₅:N:P que sea 100:3:0,5 ²², aunque otros autores opinan que la relación DBO₅:N:P debe de ser de 100:5:1, basada en la composición media celular C₅H₇NO₂; por último, algunos indican que por cada 100 kilogramos de DQO eliminados se requieren 4,3 kilogramos de nitrógeno y 0,6 kilogramos de fósforo³¹.

2.2.3.- Tratamientos aerobios.

En la actualidad, la mayor parte de las grandes instalaciones de depuración de aguas residuales funcionan básicamente en condiciones aerobias. Los procedimientos de depuración suelen constar de tres etapas:

a) Etapa primaria, de tipo físico, en la cual se consigue una separación de la fase líquida (sobrenadante) y sólida ("fangos" o "lodos" primarios).

b) Etapa secundaria, de carácter biológico, mediante tratamiento aerobio del sobrenadante en estanques fuertemente aireados por medios mecánicos y en la que la materia orgánica es parcialmente oxidada a CO_2 .

c) Etapa terciaria, de carácter químico o fisicoquímico, en el que se trata el líquido para hacerlo conforme con las especificaciones normativas.

Los lodos separados en las etapas primaria y secundaria, se pueden someter posteriormente a digestión anaerobia. La finalidad de esta etapa es la estabilización de los mismos mediante gasificación de sus elementos putrescibles³².

2.2.4.- Tipos de tratamientos aerobios.

Los tratamientos aerobios se suelen dividir en dos grupos, según que los microorganismos estén adheridos a un soporte o formando flóculos:

1.- Cuando los microorganismos están asociados formando flóculos, se tienen los diferentes procesos de "lodos activos", que operan a velocidades de carga orgánica comprendidas entre 0,15 y 1,5 $\text{kg DBO}_5 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, dependiendo del tipo de instalación.

La aireación se consigue utilizando difusores de aire o por medios mecánicos (agitadores de superficies o turbinas). El inconveniente principal de este sistema es el elevado consumo energético que necesitan los dispositivos de aireación (toberas, turbinas, etc.) para obtener una buena eficacia.

2.- En el caso de que los microorganismos estén adheridos a un soporte se encuentran: a) los procesos de lechos bacterianos fijos (filtros de goteo o filtros biológicos), b) procesos de lechos bacterianos móviles (fluidizados y lodos soportados) y c) los biodiscos.

2.a) Los filtros con goteo, son una alternativa más económica, desde un punto de vista energético, que los procesos de lodos activados; operan con velocidades de carga similares a los lodos activos y su eficiencia con respecto a éstos es muy variada, dependiendo de la carga orgánica aplicada y de la temperatura. En ellos, el agua se aplica mediante goteo y desciende a través de un relleno poroso que soporta a los microorganismos, formando una película sobre ellos. El aire se difunde hacia la masa microbiana a través de la película líquida. Aunque como soporte se han utilizado distintos materiales: grava, piedra volcánica, piedra caliza, etc., en la actualidad se tiende a utilizar rellenos de plásticos, por presentar reducida pérdida de carga, poco peso y gran superficie, lo que permite construir instalaciones de gran altura con mayores cargas hidráulicas.

2.b.1) En los lechos fluidizados, los microorganismos se depositan sobre las partículas sólidas, que se mantienen fluidizadas por la acción de una corriente ascendente de fluido.

2.b.2) En los procesos de lodos soportados, los microorganismos se desarrollan sobre trozos de espuma sólida que circulan por la masa líquida, mientras que el aire entra por la parte inferior del tanque. Consiguen una población microbiana mayor por unidad de volumen, con lo que las instalaciones pueden ser de menor tamaño que las de lodos activados.

2.c) Los biodiscos o contactores biológicos rotatorios, son dispositivos aerobios en los que la película biológica se desarrolla sobre discos paralelos, separados por una corta distancia y montados sobre un eje común. El conjunto de discos gira, estando sumergido parcialmente en el interior de una cubeta semicilíndrica, por la que circula el líquido a depurar, con lo que la película bacteriana entra en contacto alternativamente con el aire y con las sustancias disueltas que se trata de metabolizar. Estos sistemas presentan un bajo consumo energético y costes de mantenimientos mínimos. La eficiencia conseguida, al igual que en todos los sistemas, depende de la velocidad de carga aplicada y de la temperatura.

En todos los procesos biológicos aerobios la materia orgánica, disuelta o en forma coloidal, junto con los microorganismos, da lugar a un residuo sólido, los "lodos", que se deben de retirar del sistema.

En el proceso de lodos activos, los lodos se separan por decantación en un espesador, recirculándose una parte. En el de lecho fijo, se arrastran y decantan. En el de lodos soportados, se retiran con un tornillo sin fin, se prensan y los soportes parcialmente agotados vuelven al sistema. En los biodiscos caen por gravedad, cuando adquieren cierto espesor. La pequeña proporción de materia seca que contienen los lodos, depende del procedimiento de depuración empleado.

3.- Por último, como sistema de depuración están las balsas aerobias-anaerobias, poco frecuentes en la práctica industrial. Su carácter más o menos anaerobio depende de la profundidad de la balsa, de la existencia o no de aireación mecánica, de la formación de costras o barreras superficiales y de la velocidad de carga orgánica aplicada. Una balsa profunda mantenida sin aireación y alimentada con alta carga orgánica, tiene un funcionamiento prácticamente anaerobio; por el contrario, si tiene poca profundidad y fuerte aireación, se obtienen condiciones aerobias. En la mayoría de las balsas coexisten los fenómenos aerobios, que se dan en su superficie, con los anaerobios los cuales tienen lugar en el fondo.

También se han desarrollado procesos aerobios con el empleo de oxígeno en lugar de aire, con lo que se consigue acelerar la degradación de las materias orgánicas (sistemas UNOX, OKUN, SIMPLOX, MEGOX, VITOX, AIRCO)^{33,34,35}.

En general los tratamientos anaerobios son más lentos que los aerobios y más indicados para vertidos de pequeño volumen y altas concentraciones de materia orgánica. Transcurren con menor desprendimiento de energía que los aerobios, lo que determina un mayor contenido energético de los productos resultantes. Sin embargo, la necesidad de efluentes concentrados, el tener que mantener la temperatura del sistema, las dificultades que encierra el acondicionamiento de los lodos y los bajos rendimientos de la conversión anaerobia, que obliga a disponer de operaciones adicionales para completar la depuración, hacen que los aerobios sean más competitivos. No obstante depende de las características del vertido el tipo de tratamiento que debe aplicarse.

2.2.5.- Tratamientos de vertidos de industrias lácteas.

Los vertidos de centrales lecheras se pueden considerar constituidos por agua y leche, por lo que son fácilmente biodegradables.

A veces se han utilizado estas aguas residuales para regar, obteniéndose distintos resultados. En unos casos se ha observado que al comenzar la actividad biológica disminuye el pH e insolubiliza la caseína, pudiendo llegar a provocar la impermeabilización del terreno. En otras experiencias se han observado que en los pastos regados con estas aguas residuales, hay un aumento de los fosfatos y nitratos y es un poco más alto

el pH. Por otra parte, la producción de leche del ganado que pastó en éstas tierras fue mayor que la del ganado que pastó en las tierras que no fueron regadas con éstos vertidos³⁶. En otros estudios hechos en suelos regados con aguas residuales de una factoría quesera, se encontró que la lixiviación del fósforo y el potasio se producía más allá de 50 cm y los nitratos se incrementaban a 2 m de profundidad, no contaminando el subsuelo. Este exceso de nutrientes se eliminaría con el forraje o el heno³⁷. También se ha estudiado el efecto que tiene la irrigación, con efluentes de industrias lácteas, en el suelo y cultivos de plantas, aumentando el contenido de nitrógeno y fósforo decreciendo la cantidad de potasio aprovechable. El crecimiento de las plantas es variado, dependiendo de la concentración del efluente en el agua de irrigación³⁸.

Por otra parte, se han hecho estudios para usar los residuos lácteos como fuente de alimentos para animales domésticos y peces, por su alto valor energético³⁹.

Los vertidos lácteos han sido objeto de estudio por muchos investigadores para su depuración, utilizándose tratamientos tanto de tipo aerobio como anaerobio. Caben destacar:

- Sistema de bioespiral y unidad de tratamiento terciaria de filtro de tambor^{40,41}.
- Tratamiento con lagunas aerobias-anaerobias⁴²

- Estudios en plantas con pretratamiento fisico-químico⁴², o con pretratamiento anaerobio⁴⁴

- Sistemas anaerobios. Entre estos sistemas, los más utilizados para estos residuos, han sido los de lecho fijo o no⁴⁵; reactores de filtro con circulación ascendente^{46,47}; reactores tipo filtro horizontal⁴⁸; tratamiento anaerobio con dos reactores en paralelo, un reactor de lecho fijo y flujo descendente (DSSF) y un lecho de lodos con circulación ascendente(USB)^{49,50,51}.

Se han estudiado los distintos tipos de soporte utilizados en estos reactores, comparando entre los lechos de ladrillo o porcelana con lechos de plásticos ⁵², y soportes de nylon⁵³.

- Sistemas aerobios. Entre los tratamientos aerobios más utilizados están los lodos activos⁵⁴⁻⁵⁸ y los biodiscos^{59,60}.

Se han empleado levaduras inmovilizadas para el tratamiento de aguas residuales lácteas^{61,62,63} (*Candida pseudotropicalis*, *Saccharomyces fragilis*, *Torulopsis versatilis*, *Kluyveromyces fragilis* y *Kluyveromyces marxianus*). De todas ellas se ha mostrado más efectiva la *C. pseudotropicalis*. La levadura *Torulopsis sphaerica* ha sido utilizada para obtener etanol de residuos lácteos. Entre las bacterias utilizadas para la depuración por lodos activos se encuentra la *Brevibacterium defluvium*^{64,65}. También se han hecho estudios sobre el efecto de la luz de onda corta sobre la levadura *T. Sphaerica*⁶², observando

que aumenta la velocidad de acumulación de biomasa y la producción de etanol.

Se ha evaluado asimismo el efecto de enzimas sobre aguas residuales de industrias lácteas⁴³, comprobándose que la prehidrólisis enzimática no baja la DQO ni influye sobre la DBO.

En general, los procedimientos de depuración más utilizados para tratar los vertidos de centrales lecheras son los aerobios y dentro de ellos los de lodos activos, debido a que estos tipos de vertidos suelen tener baja carga orgánica. No obstante, estos tratamientos se caracterizan por originar malos olores, y al estar muchas veces situadas las plantas en las proximidades de núcleos de población pueden causar problemas con sus habitantes^{66-72,98,99}.

2.3.- Estudio de la cinética de depuración.

Tradicionalmente los sistemas de depuración biológica se venían diseñando en función de variables hidráulicas, como el caudal o la velocidad de sedimentación de las partículas, sin tener en cuenta las características del vertido. Las plantas diseñadas así carecen de la necesaria flexibilidad y de la suficiente eficiencia. Ultimamente se está empezando a enfocar el problema con otro punto de vista, de modo que se comienza a caracterizar el vertido y se continúa por estudiar la cinética de la degradación biológica de las materias orgánicas para conseguir un mejor diseño de la instalación⁷³.

El desarrollo de un proceso de depuración biológica debe acometerse como si de una reacción bioquímica se tratara. Al fin y al cabo, la depuradora no es más que un reactor biológico que está precedido y seguido por etapas de acondicionamiento. Este planteamiento, que parece lógico, ha sido ignorado la mayoría de las veces, como se acaba de decir, y se ha tenido en cuenta a la hora de planificar el presente trabajo.

Las reacciones microbiológicas, aunque en principio pueden considerarse homogéneas, debido a que se dan en fase líquida, son en realidad heterogéneas, puesto que incluyen una fase "sólida" (microorganismos), una fase acuosa y en ocasiones una fase gaseosa (aire en los sistemas aerobios y dióxido de carbono o amoníaco como productos). Estas reacciones son catalizadas por enzimas. En el caso de depuración de aguas los enzimas los liberan las propias células, en la primera fase que es la de adaptación, pudiéndose considerar, por tanto autocatalíticas⁷⁴.

Una característica de las reacciones microbiológicas, es el hecho de que las velocidades globales de reacción están influenciadas tanto por los reactivos como por los productos, pudiendo ambos, según los casos, catalizar la reacción o inhibirla. Si el sistema fuese homogéneo las variables que afectarían a la velocidad global serían: la temperatura, pH y concentración de sustrato. Pero en el caso en el que los microorganismos están dispersos en un medio nutriente acuoso y para reacciones aerobias, que hay una fase dispersa adicional

consistente en burbujas de aire, la velocidad global depende:

1.- De la absorción de oxígeno desde la fase gaseosa y su difusión por toda la fase líquida hasta los microorganismos, donde reaccionan con los sustratos del medio nutriente.

2.- De los sustratos, que también tienen que difundirse a través de la fase líquida hasta alcanzar el lugar de reacción (los microorganismos).

3.- De algunos productos de reacción, por ejemplo, metabolitos secundarios, dióxido de carbono y otros productos de oxidación, que son devueltos a la fase líquida, saliendo de la disolución, los menos solubles.

Por lo tanto, la velocidad global de los procesos microbiológicos, no sólo depende de la velocidad de reacción, sino de los fenómenos de transporte y difusión de una fase a otra o (a través del gel intercelular) hasta la zona de reacción. Un esquema de los distintos procesos de transporte, que se pueden dar en una fermentación aerobia, sería la mostrada en la figura 1.

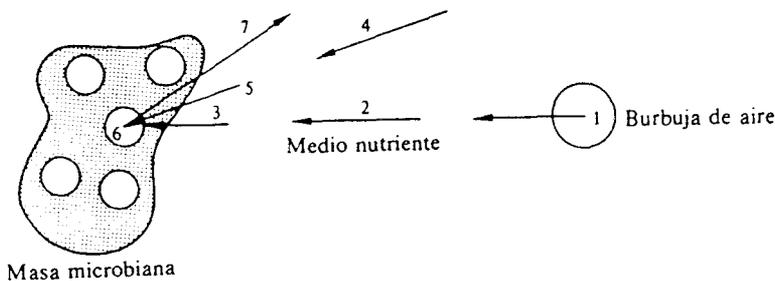


Figura 1: Procesos de transporte en una fermentación aerobia.

donde:

- 1: oxígeno absorbido por la fase acuosa.
- 2: oxígeno transportado a través de la fase acuosa.
- 3: oxígeno absorbido hasta la zona de reacción.
- 4: sustrato orgánico transportado a través de la fase acuosa.
- 5: sustrato orgánico absorbido por la masa microbiana y transportado a través del gel intercelular hasta la zona de reacción.
- 6: zona de reacción microbiana.
- 7: productos transportados desde el lugar de reacción hasta la fase acuosa⁷⁵.

Los reactores biológicos, con crecimiento celular, están basados en cultivos de microorganismos (bacterias, levaduras, hongos, etc.), pudiendo ser cultivos puros o no. En ellos se producen fenómenos de transporte, purificación del disolvente y se origina una serie de productos (metabolitos, biomasa). Los puntos para el diseño de un biorreactor están basados:

- a) en una ecuación de balance de materia, describiendo la conversión de reactivos en productos, donde los productos en algunos casos pueden ser células microbiológicas⁷⁵ y
- b) en la cinética bioquímica.

Para la cinética bioquímica con transferencia de materia, consideremos un biorreactor de mezcla completa, en el cual el sustrato (S) se convierte en células (X) y productos (P).

El balance de materia sería:

1.- Crecimiento de células

$$\frac{dXV}{dt} = r_x V$$

2.- Consumo de sustrato

$$- \frac{dSX}{dt} = r_s V$$

3.- Formación de producto

$$\frac{dPX}{dt} = r_p V$$

r_x , r_s , r_p constituyen las expresiones de la velocidad y pueden ser una función compleja de S, X, P, dependiendo de otros metabolitos, pH y temperatura.

En los procesos aerobios, estas expresiones dependen de la concentración de oxígeno en la fase líquida y de la catálisis biológica.

Por otro lado, las velocidades específicas serían:

-Velocidad específica de consumo de sustrato.

$$R_s = - \frac{1}{X} \frac{dS}{dt}$$

- Velocidad específica de formación de biomasa.

$$R_x = + \frac{1}{X} \frac{dX}{dt}$$

- Velocidad específica de formación de productos

$$R_p = + \frac{1}{X} \frac{dP}{dt}$$

Sin embargo, las velocidades específicas no son constantes y en la práctica se ha encontrado variación entre las diferentes fases de crecimiento microbiano.

La velocidad específica depende de la concentración de componentes en el medio

$$R_x = g(S_c , S_N , S_o , S_p , \dots)$$

Generalmente, existen unos componentes limitados, que usualmente son las fuentes de carbono, nitrógeno o los aceptores de hidrógeno (oxígeno molecular o nitratos)⁷⁶

2.3.1.- Modelos de crecimiento microbiano.

Los modelos matemáticos existentes que describen la cinética de las reacciones en sus dos aspectos, velocidad de asimilación de sustancias orgánicas y velocidad de producción de microorganismos, son a veces contradictorios y los parámetros cinéticos utilizadas no siempre tienen significado físico.

2.3.1.1.- Modelo de Malthus.

El modelo más simple para indicar la velocidad de crecimiento microbiano es el de Malthus

$$r_x = \mu X$$

r_x = es la velocidad volumétrica de aumento del número de células por peso de células secas.

μ = es una constante (h^{-1})

2.3.1.2.- Modelo de Verhulst, Pearl y Reed.

La expresión anterior indica un crecimiento ilimitado. Para evitar esto, Verhulst (1844) y después Pearl y Reed (1920), proponen una ecuación al que le introducen un término inhibitor

$$\frac{dX}{dt} = KX(1 - \beta X)$$

Integrando entre los límites para $t=0$, $X=X_0$ se obtiene

$$X = \frac{X_0 e^{Kt}}{1 - \beta X_0 (1 - e^{Kt})}$$

Este resultado es conocido como la ecuación logística. El máximo de concentración celular es $1/\beta$ y la velocidad inicial de crecimiento es aproximadamente exponencial por ser $K > \beta \cdot X_0$.

Posteriormente Volterra, le introdujo un término $K(t)$, que recoge la influencia de la historia de la población de microorganismos, quedando finalmente la expresión como:

$$\frac{dX}{dt} = KX(1 - \beta X) + K(t)$$

2.3.1.3.- Modelo de Monod

Uno de los modelos simples que incluye el efecto de la concentración de nutrientes, fue desarrollado por Jacques Monod⁷⁸, basándose en la observación del crecimiento de *Escherichia coli*, con varias concentraciones de glucosa. Considera que solo un sustrato, S, es importante para determinar la velocidad de crecimiento celular.

La ecuación de Monod es similar a la ecuación de la cinética enzimática de Michaelis-Menten: el consumo de sustrato por la célula es limitado por la actividad de la enzima. El crecimiento celular se expresa de la siguiente forma:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S}$$

μ_{\max} : velocidad máxima de crecimiento celular.

K_s : es el coeficiente de Monod, es el valor de la concentración de nutriente para el cual la velocidad de crecimiento es la mitad de la velocidad máxima.

Esta ecuación tiene dos formas límites:

- A altas concentraciones de sustrato

$$S \gg K_s$$

la ecuación se reduce a una cinética de orden cero con respecto a la concentración de sustrato.

$$\mu = \mu_{\max} \text{ para } S \gg K_s$$

- Para bajas concentraciones de sustrato

$$S \ll K_s$$

la cinética con respecto a la concentración de sustrato es de primer orden.

$$\mu = \frac{\mu_{\max}}{K_s} S \quad \text{para } S \ll K$$

Por tanto, la ecuación de Monod revela una cinética entre orden 1 y 0. Su representación es de tipo hiperbólico, tal como se muestra en la figura 2.

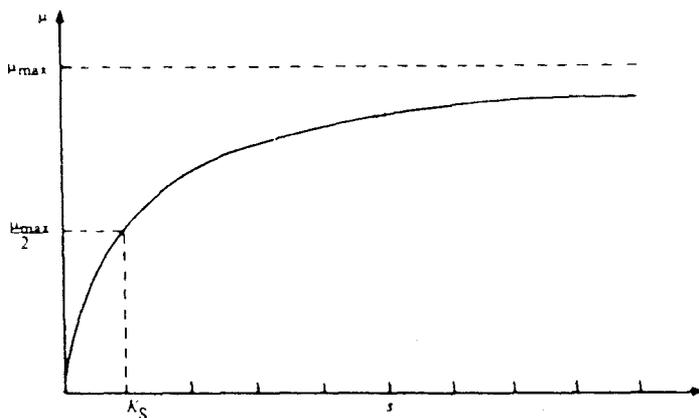


Figura 2: Variación de la velocidad específica de crecimiento celular con la concentración de sustrato.

Los valores de μ_{\max} y K_s se pueden determinar experimentalmente a partir de las gráficas de las experiencias, aunque para no cometer muchos errores, es mejor linealizar la función y utilizar la representación de Lineweaver-Burk.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{\max}} + \frac{K_s}{\mu_{\max}} \frac{1}{S}$$

Representando $1/\mu$ frente a $1/S$, se obtiene una recta (figura 3):

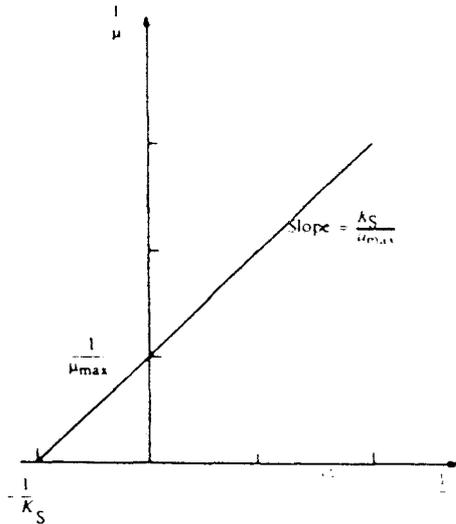


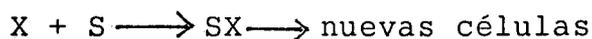
Figura 3: Plot de Lineweaver-Burk

de donde: $1/\mu_{\max}$ es la ordenada en el origen y K_s/μ_{\max} sería la pendiente de la recta.

La ecuación de Monod ha sido considerada originalmente como puramente empírica y K_s depende de las condiciones del medio (pH, temperatura y fuerza iónica).

Una de las restricciones que presenta esta ecuación, es no tener en cuenta el efecto de los inhibidores y uno de ellos puede ser el sustrato. Es decir, si la muestra presenta altas concentraciones de sustrato, puede inhibir el crecimiento microbiano por uno o más mecanismos, debido a que se producen cambios en las condiciones del medio, como pueden ser: presión osmótica, fuerza iónica, constante dieléctrica y actividades de

los solutos presentes. Por otra parte, la superproducción de un metabolito por un camino, puede resultar en la inhibición de otro. El efecto inhibitor de un sustrato tiene un modelo análogo a la cinética enzimática



donde

$$K_s = \frac{[X][S]}{[XS]}$$

al existir una alta concentración de S, el complejo SX reacciona con más S, dando XS₂, el cual puede no dar lugar a la formación de nuevas células.



donde

$$K_s = \frac{[XS][S]}{[XS_2]}$$

Como la velocidad de crecimiento viene dada en función de

$$\mu = K [XS]$$

de estas expresiones, resulta que la velocidad de crecimiento es:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}}$$

Esta ecuación es la ampliada de Monod, en la que se introduce K_i , que es el coeficiente de inhibición, mediante el cual se tiene en cuenta el efecto inhibitor por las altas concentraciones de sustrato.

La velocidad de crecimiento aumenta con la concentración hasta un valor máximo (S_{crit} , cantidad máxima de sustrato a partir del cual se produce efecto inhibitor) y después de este valor decrece. Para que la velocidad presente un valor máximo, su derivada tiene que ser cero:

$$\frac{d\mu}{dt} = 0 \Rightarrow S_{crit} = \sqrt{K_s K_i}$$

Aparte de la influencia de los inhibidores, una de las limitaciones mayores de la ecuación de Monod, es que considera cultivos puros y un solo sustrato, lo que no es normal cuando se trata de estudiar la cinética en aguas residuales, constituídas por una mezcla de microorganismos y de sustrato. Han sido muchos los autores que han estudiado la cinética de depuración de aguas residuales utilizando la ecuación de Monod, modificándola y adaptándola a sus estudios^{35,80,81,82}.

2.3.2.- Modelo cinético de formación de productos.

Con respecto a la cinética de formación de productos, hay que tener en cuenta tres casos⁷⁹:

1º.- Modelo cinético de formación de productos asociados. Hay productos que son sintetizados con las células y la velocidad de producción es paralela a la del crecimiento de la población celular:

$$r_p = \alpha \sqrt{X}$$

2º.- Modelo cinético de formación de productos no asociados al crecimiento celular. Estos son por ejemplo los antibióticos y vitaminas, que son producidos al final de la fase exponencial de las células y su cinética no depende de la velocidad de crecimiento del cultivo:

$$r_p = \beta X$$

3º.- Modelo cinético de formación de productos parcialmente asociados (por ejemplo aminoácidos, ácido láctico, formas intermedias del ciclo de ácido cítrico, polisacáridos extracelulares, disolventes). La expresión de la velocidad para estas clase de productos fué estudiada por Luedeking y Piret, con la formación de ácido láctico por el *Lactobacillus delbrueckii*. El ácido láctico producido depende en parte de la concentración de las células presentes y de su crecimiento:

$$r_p = \alpha \mu X + \beta X$$

$$\mu X = \sqrt{X}$$

$$r_p = \alpha\sqrt{X} + \beta X$$

2.3.3.- Modelo de cinética formal.

El estudio de la cinética desde un punto de vista de cinética formal consiste en considerar la velocidad como función de la formación de uno o más productos, o bien, como función de la utilización de uno o más sustratos^{82,83}. La expresión de la velocidad sería:

$$v = K S^n$$

donde n es el orden de reacción y K la constante de velocidad.

Este tipo de estudio se debe principalmente a que en los procesos aerobios los microorganismos utilizan oxígeno molecular (suministrado por burbujas de aire) y otros nutrientes disueltos (azúcares...) para crecer y producir metabolitos extracelulares, encontrándose con una serie de resistencias a la transferencia de masa para suministrar nutrientes y para excretar metabolitos. Por consiguiente, la velocidad no depende sólo de la reacción bioquímica en sí, sino:

a) de la transferencia de oxígeno a través de la fase acuosa hasta los microorganismos,

- b) de la transferencia de nutrientes en la fase líquida hasta el microorganismo,
- c) de la transferencia de oxígeno y nutrientes en la masa celular hasta el punto activo en la célula,
- d) de la reacción en la célula y
- e) de la difusión de los productos hacia la fase líquida.

Para calcular el orden de reacción, n , los métodos más utilizados son: los de integración y del tiempo medio.

2.3.3.1.- Métodos de integración.

1.- $n=0$, orden cero.

La ecuación de la velocidad con respecto al tiempo, refiriéndola a la concentración de sustrato, sería:

$$v = K S^0$$

La velocidad es independiente de la concentración, luego

$$V = -\frac{dS}{dt} = K$$

Integrando entre ($S_i = S_0$, $t_i = 0$ y $S_f = S$, $t_f = t$):

$$S = S_0 + Kt$$

S_0 es la concentración inicial

Representando S frente a t , la gráfica sería una recta, donde S_0 es la ordenada en el origen y K la pendiente de la recta.

2.- $n=1$, orden uno

Ecuación de la velocidad: $v = KS$

$$V = -\frac{dS}{dt} = KS$$

Integrando entre las condiciones iniciales (S_0 y $t=0$) y finales (S y t) se obtiene:

$$S = S_0 e^{Kt}$$

Su representación gráfica sería del tipo exponencial. Aplicando logaritmos a los dos miembros de la igualdad, obtenemos:

$$\ln S = \ln S_0 + Kt$$

Representando $\ln S$ frente a t , se obtiene una recta de pendiente K (coeficiente de la ecuación cinética) y ordenada en el origen $\ln S_0$ (logaritmo de la concentración de sustrato)

3.- $n=2$; orden 2

Ecuación de la velocidad: $v = KS^2$

Integrando entre las mismas condiciones iniciales y finales

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} - Kt$$

La representación gráfica de $1/S$ frente a t , es una recta de pendiente negativa ($-K$) y su ordenada en el origen es la inversa de la concentración inicial.

2.3.3.2.- Método del tiempo medio.

Es el tiempo que tarda la concentración de sustrato en reducirse a la mitad. Sustituyendo en las ecuaciones cinéticas anteriores, t por $t_{1/2}$ y S por $S/2$, las expresiones de $t_{1/2}$ son las que sigue:

1.- Orden cero:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{S}{2K}$$

$t_{1/2}$ es directamente proporcional a S .

2.- Orden uno:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0,693}{K}$$

$t_{1/2}$ es constante.

3.- Orden dos:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{KS}$$

$t_{1/2}$ es inversamente proporcional a S .

2.3.4.- Modelo de Quiroga y Sales

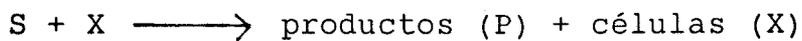
Una ecuación más completa que las anteriores es la propuesta por Sales y Quiroga^{85,86,87,88}, para el estudio de la

degradación de tensioactivos en el medio marino. Este modelo supone que la relación entre la velocidad de consumo de sustrato y la concentración de sustrato existente en el medio en cada instante viene representada por un polinomio de segundo grado:

$$V = -\frac{dS}{dt} = K_2S^2 + K_1S + K_0$$

en el que K_2 es el coeficiente del término de segundo grado, K_1 el coeficiente del término de primer grado, K_0 el término independiente, t el tiempo y S la concentración de sustrato en cada instante.

Para llegar a esta conclusión^{89,90}, consideran que la reacción entre el sustrato y microorganismos viene dada por la ecuación:



donde S es la concentración de sustrato, que se puede medir como DQO (mg/L) y X es la concentración de microorganismos presentes en el medio.

Considerando la velocidad como función de la concentración de los reactivos:

$$-\frac{dS}{dt} = KSK \quad (1)$$

Como todo el sustrato no llega a degradarse, la concentración de sustrato total (S_T) sería igual al sustrato degradado (S_c) más el sustrato no degradado (S_{nc})

$$S_T = S_c + S_{nc} \quad (2)$$

$$-\frac{dS_T}{dt} = -\frac{dS_c}{dt} \quad (3)$$

Considerando la aproximación

$$-\frac{dS_c}{dt} = K \frac{dX}{dt} \quad (4)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{K} \left(-\frac{dS_c}{dt} \right) = \frac{1}{K} \left(-\frac{dS_T}{dt} \right) \quad (5)$$

Integrando:

$$X - X_0 = \frac{1}{K} (S_{T_0} - S_T) \quad (6)$$

despejando X de (6) y sustituyendo en (3) obtenemos

$$-\frac{dS_T}{dt} = K S_c \left[X_0 + \frac{1}{K} (S_{T_0} - S_T) \right] \quad (7)$$

$$S_T = S_c + S_{nc} ; S_c = S_T - S_{nc} \quad (8)$$

sustituyendo (8) en (7):

$$-\frac{dS_T}{dt} = K (S_T - S_{nc}) \left[X_0 + \frac{1}{K} (S_{T_0} - S_T) \right]$$

operando:

$$-\frac{dS_T}{dt} = -\frac{K'}{K} S_T^2 + \left[K'X_0 + \frac{K'}{K} (S_0 - S_{nc}) \right] S_T - K' S_{nc} \left(X_0 + \frac{S_{T_0}}{K} \right) \quad (9)$$

$$X_0 + \frac{S_{T_0}}{K} = X_{\max} \quad (10)$$

X_{\max} es la concentración máxima de microorganismos alcanzable en el medio, en el caso de que toda la materia orgánica se consumiese.

Sustituyendo (10) en (9)

$$-\frac{dS_T}{dt} = -\frac{K'}{K} S_T^2 + \left(K'X_{\max} + \frac{K'}{K} S_{nc} \right) S_T - K' S_{nc} X_{\max}$$

Esta es la ecuación de Sales y Quiroga

donde: $K_2 = K'/K$

$$K_1 = K'X_{\max} + (K'/K) S_{nc} \quad (11)$$

$$K_0 = -K' S_{nc} X_{\max}$$

Integrando la ecuación de Sales y Quiroga, entre las condiciones iniciales ($S_i=S_0$ y $t_i=0$) y finales ($S_f=S$ y $t_f=t$), se obtiene la siguiente expresión:

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

en la que:

$$P = \sqrt{K_1^2 - 4K_2K_1}$$

$$h = \frac{-K_1 - P}{2K_2} \quad (12)$$

$$q = \frac{-K_1 + P}{2K_1}$$

Sustituyendo los valores de las expresiones (11) en las (12) obtenemos los significados físicos de los parámetros P, q, h:

$$P = K' (X_{\max} - S_{NC}/K)$$

$$h = K X_{\max}$$

$$q = S_{NC}$$

P tiene significación de velocidad máxima; h representa la cantidad máxima de sustrato disponible en el medio para formar biomasa; q representa la concentración de sustrato no metabolizada por los microorganismos.

2.3.4.1.- Cinética de formación de productos.

Se pueden considerar tres casos:

1.- Si la formación de productos tiene lugar a través de un mecanismo asociado al consumo de sustrato:

$$\frac{dP}{dt} = K_{\frac{P}{S}} \left(-\frac{dS}{dt} \right) \quad (13)$$

integrando:

$$P = K_{p/s} (S_0 - S)$$

sustituyendo S por su ecuación integrada en función del tiempo y simplificando:

$$P = K_{\frac{P}{S}} \left(\frac{1 - e^{pt}}{\frac{1}{S_0 - h} - \frac{e^{pt}}{S_0 - q}} \right)$$

2.- Si la formación de producto tiene lugar a través de un mecanismo no asociado al consumo de sustrato:

$$\frac{dP}{dt} = K_{\frac{P}{X}} X$$

$$dP = K_{p/x} X dt$$

Teniendo en cuenta que la concentración de microorganismos presente en el medio, para un proceso discontinuo, evoluciona con el tiempo según la siguiente función⁸⁰:

$$X = \frac{X_0 e^{pt}}{1 - hX_0 (1 - e^{pt})}$$

$$dP = K_{\frac{P}{X}} \frac{X_0 e^{pt}}{1 - hX_0 (1 - e^{pt})} dt$$

integrando:

$$p = \frac{K_p}{hp} \ln[1 - hX_0 (1 - e^{pt})]$$

3.- Si la formación de productos se obtiene por un mecanismo parcialmente asociado a la concentración de sustrato, la ecuación se puede considerar como una combinación lineal de las dos anteriores:

$$p = K_p \left(\frac{1 - e^{pt}}{\frac{1}{S_0 - h} - \frac{e^{pt}}{S_0 - q}} \right) + \frac{K_p}{hp} \ln[1 - hX_0 (1 - e^{pt})]$$

3.- OBJETIVOS Y PLANIFICACION

3.1. OBJETIVOS.

En este trabajo se va a estudiar la degradación biológica, en condiciones aerobias, de mezclas de agua y leche que han sido inoculadas con cultivos microbianos mixtos, aislados a partir de las aguas residuales de una central lechera. A tal fin, en la presente Memoria se tratarán los siguientes puntos:

1º) Investigación de la influencia que ejercen sobre la biodegradación los siguientes factores:

- Carga orgánica de la mezcla.
- pH inicial.
- Condiciones de preparación del cultivo microbiano.
- Condiciones de adaptación del cultivo microbiano.
- Temperatura de trabajo.
- Condiciones de iluminación.
- Prealmacenamiento sin aporte de aire.

2º) Análisis de los resultados obtenidos y establecimiento de las condiciones de operación más favorables.

3º) Estudio de la cinética del proceso y propuesta de un modelo matemático representativo, cuyos parámetros posean significación física .

Como ya se ha mencionado en la introducción, este mismo equipo de investigación viene estudiando vertidos de industrias lácteas desde hace varios años, por lo que los resultados obtenidos en las experiencias anteriormente realizadas se han tomado como punto de partida de la presente investigación. Así, pues, tanto la preparación de la muestra e inóculos como las condiciones de trabajo, se han establecido en función de la información propia disponible.

3.2. MUESTRAS.

En la Introducción ya se mencionó que estas aguas residuales contienen, principalmente, leche, responsable de su demanda de oxígeno, así como restos de agentes de limpieza, causantes de su elevada alcalinidad. Así, pues, en principio puede llevarse a cabo la experimentación utilizando mezclas de leche y agua, en lugar de aguas residuales tomadas de la planta. Los microorganismos que se encuentran de manera natural en los vertidos, pueden incorporarse mediante inoculación de un cultivo aislado de los mismos, en las condiciones adecuadas.

3.2.1. Cargas orgánicas iniciales.

De acuerdo con González y col.⁶, alrededor del 74 % de las muestras del vertido de la central lechera en estudio, mostraba valores de DQO comprendidas entre 300 y 1.500 mg/L, con un valor medio de 1.345 mg/L. Como, por otra parte, los citados autores comunicaron que entre 300 y 600 mg/L de DQO, el cociente DBO_5/DQO exhibía unos valores máximos, sugiriendo una depurabilidad óptima tanto las primeras experiencias a pequeña escala, con 350 mL de muestra^{13,14,15}, como las previas del presente trabajo^{16,102}, utilizando 11,5 L por reactor, se llevaron a cabo con vertidos de baja carga orgánica, aunque posteriormente se ha barrido el intervalo de DQO que va de 300 a 2.000 mg/L, el cual se considera representativo del vertido citado.

3.2.2. Dosis de inóculo.

En los estudios previos llevados a cabo a pequeña escala^{13,14,15}, se comprobó que la depuración no mejora cuando la dosificación del inóculo es mayor de 0,5 mL por cada 440 mg/L de DQO inicial, por lo que este ha sido el valor utilizado en las experiencias.

3.2.3. Valores iniciales de pH.

Cuando se realizaron los estudios de depuración de estos vertidos, a escala de laboratorio^{13,14,15}, se observó que la degradación tenía lugar para un amplio abanico de valores del pH inicial, si bien a pH 11,0 no se detectó reducción en la DQO aún después de transcurridas 240 h. Por tal motivo, como nivel más alto de pH, se eligió 10,5. Ya que, por otro lado, no había diferencias importantes de comportamiento cuando las aguas tenían pH iniciales comprendidos entre 6 y 9 unidades, como nivel más bajo se eligió un pH de 8,5. El intervalo de pH que va desde 8,5 a 10,5 unidades, recoge al 50 % de los vertidos reales, según los datos analíticos de la factoría citada⁶. Además de las experiencias a los valores extremos del intervalo, también se han realizado otras a un valor intermedio: 9,5.

3.3. TEMPERATURA DE OPERACION.

La temperatura media del vertido lácteo a que se ha hecho referencia⁶, es de 28°C, encontrándose casi el 61 % de las muestras estudiadas, dentro del intervalo 20° - 30°C. Teniendo además en cuenta las temperaturas ambientes, que son a las que se llevan a cabo normalmente los procesos aerobios de depuración, se decidió realizar las experiencias a 20°C, 25°C y 30°C.

3.4. VARIABLES DE CONTROL.

La demanda química de oxígeno (DQO) es función de la concentración de leche en el vertido, constituyendo una buena estimación de la demanda final de oxígeno (DFO) del mismo (la cantidad de oxígeno necesaria para la oxidación total de las especies reductoras presentes: el carbono hasta dióxido de carbono y el nitrógeno hasta nitrato). Según se ha hecho constar en publicaciones propias previas^{16,102}, la lactosa contribuiría a la DQO con un 26 %, las grasas con un 44 % y las proteínas con

un 30 % (del que el 7%, en valor absoluto, correspondería a la oxidación del nitrógeno a nitrato). Por consiguiente, la evolución de la depuración puede seguirse adecuadamente a través de la DQO en cada momento, mientras que las variaciones de la reacción del medio se controlan a través del pH.

3.5. PLAN DE TRABAJO.

1º) Con iluminación natural: Estudio de la velocidad inicial de depuración y del rendimiento depurador obtenido, en las condiciones siguientes:

a) Inóculos incubados a 20°C ó a 30°C, sin adaptar. Pruebas realizadas combinando dos niveles de pH inicial (8,5 y 10,5) y de temperatura (20°C y 30°C).

b) Inóculos incubados a 20°C ó a 30°C, adaptados en diferentes condiciones de pH (8,5 y 10,5) y de temperatura (20°C y 30°C). Pruebas realizadas en las siguientes condiciones:

<u>Temperatura(°C)</u>	<u>pH inicial</u>
20	8,5
20	10,5
25	9,5
30	8,5
30	10,5

2º) Con iluminación permanente: estudio de la velocidad inicial de depuración y del rendimiento depurador obtenido. Pruebas realizadas a 25°C y pH inicial 9,5, utilizando inóculos incubados a 20°C ó 30°C y adaptados combinando dos niveles de pH (8,5 y 10,5) con otros dos de temperatura (20°C y 30°C).

3º) Estudios complementarios:

a) Influencia de la supresión de la aireación en las etapas iniciales de tratamiento (a fin de reproducir el efecto del prealmacenamiento para homogeneizar los vertidos).

b) Biodegradación de efluentes de alta alcalinidad: estudio de la depuración de vertidos lácteos con pH superiores a 10,5 unidades.

4º) Utilización matemática de los datos obtenidos, con el fin de desarrollar un modelo que represente la biodegradación aerobia de estas aguas residuales.

4.- MATERIALES Y METODOS.

4.1.- EQUIPOS E INSTALACIONES.

El montaje consiste en ocho reactores de vidrio, con sus correspondientes bombas, dos termostatos y una unidad de frío, instalados en un soporte metálico anclado al suelo.

4.1.1.- Reactores.

Se utilizaron reactores de vidrio borosilicato de 10 L de capacidad nominal (11,5 L de capacidad útil), provistos de tres salidas en la base y dos en los laterales y con una tapa con cinco salidas (Figura 4). Todas las salidas van provistas de juntas de silicona y tapones roscados. Por una de las aberturas laterales se introdujo un termómetro y por las dos extremas del fondo, sendos aireadores. La boca central inferior se dejó para la toma de muestras, las cuales se extraían por medio de un tubo que se prolongaba hasta el nivel de las bocas laterales. Por la tapa se introdujo un serpentín, para regular la temperatura del sistema y la boca central se taponó con algodón hidrófobo para que pasaran solamente el aire en exceso y los gases desprendidos durante el proceso. Las otras dos bocas de la tapa se mantuvieron cerradas, salvo para reponer el agua perdida por evaporación o para la medida del pH, lo que se hacía introduciendo el electrodo a través de una de ellas.

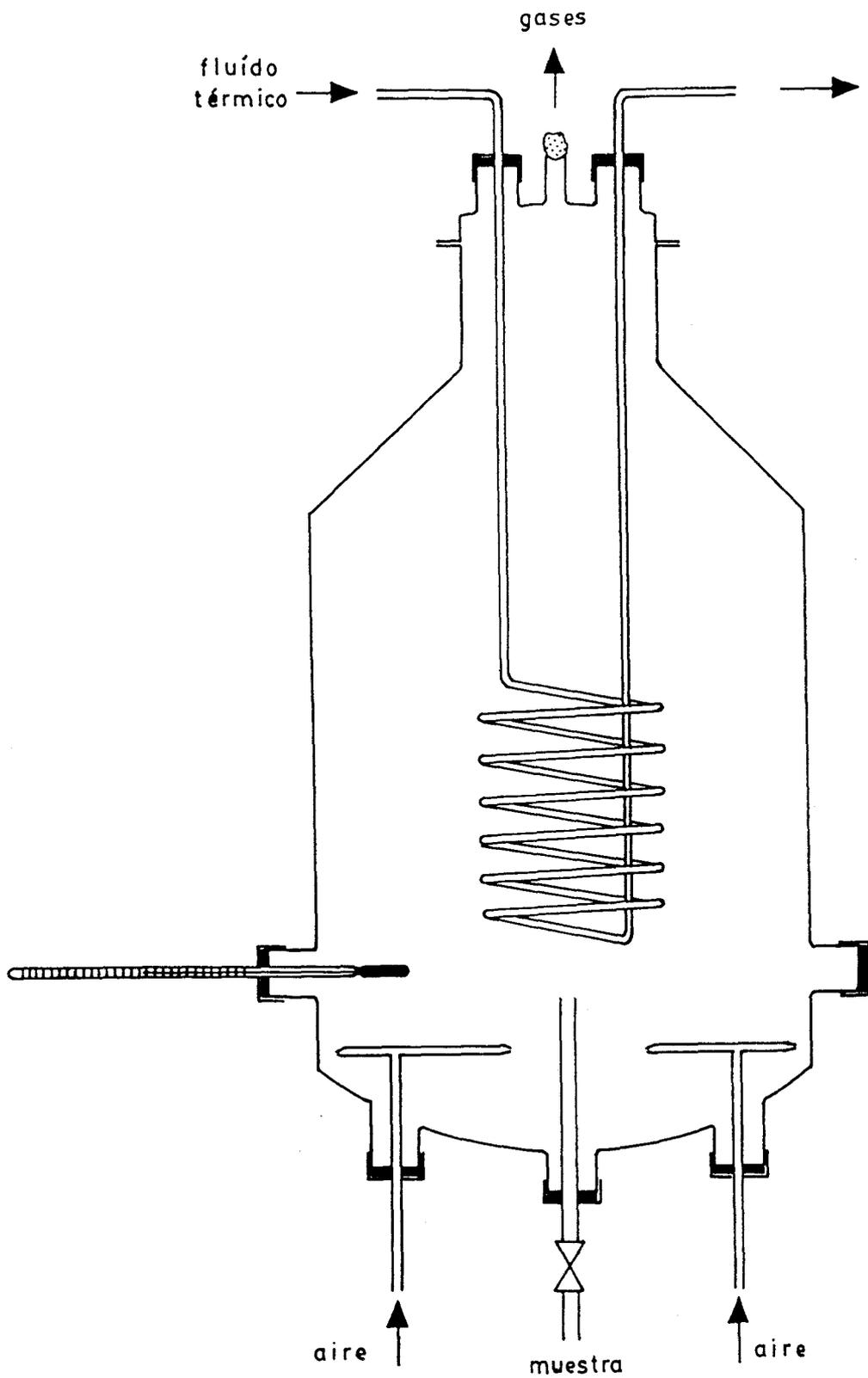


Figura 4.- Representación esquemática del dispositivo experimental utilizado.

4.1.2.- Dispositivos de aireación.

Cada uno de los dos aireadores de vidrio de que va provisto el reactor, tiene forma de S, con orificios para la salida del aire en sus extremos. Están contruídos en vidrio borosilicato y su misión es airear y agitar la masa líquida al mismo tiempo que mantienen la homogeneidad del sistema, sin romper los flóculos formados ni obstruirse con los lodos producidos.

El aire se suministraba mediante una bomba de membrana, provista de un filtro para evitar la incorporación de partículas del ambiente. Se dispuso una bomba por reactor.

4.1.3.- Termostatación

Para mantener constante la temperatura de los reactores se les introdujeron serpentines helicoidales, con seis espiras de 10 cm de diámetro exterior, contruídos con tubo de vidrio borosilicato de 10 mm de diámetro externo y 1,7 mm de grosor de pared. Por su interior se hace circular agua a la temperatura necesaria para mantener isoterma la mezcla reaccionante.

Se trabajó con dos termostatos (SELECTA Termotronic), alimentando cada uno a cuatro serpentines, conectados en serie dos a dos. Cuando la temperatura ambiente así lo requería, se usaban en combinación con una unidad de refrigeración (SELECTA Frigedor).

4.2. CULTIVOS MICROBIANOS: PREPARACION DEL INOCULO.

En un matraz erlenmeyer de 500 mL, se colocan volúmenes iguales de agua destilada, leche entera uperizada y vertido procedente de la central lechera en estudio. Se coloca un trozo de algodón hidrófobo en la boca del matraz y se incuba en estufa durante 24 h a la temperatura elegida (20° ó 30°C), mientras se hace burbujear aire a su través. La mezcla resultante, una vez homogeneizada, es la que se inoculará al agua residual, según se describe en el apartado siguiente.

4.3.- AGUAS RESIDUALES: PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

4.3.1. Experiencias con microorganismos sin adaptar.

Las muestras que se van a someter a depuración se preparan de la siguiente manera: se introduce en un reactor una determinada cantidad de agua potable, de la red de suministro municipal de Sevilla y se termostata a la temperatura de trabajo, burbujear aire a su través durante 12 horas, a fin de eliminar el cloro que contiene. Transcurrido este tiempo, se adiciona la cantidad necesaria de leche entera, uperizada, para conseguir una mezcla de DQO próxima a la deseada y se incula con el cultivo mixto enriquecido, preparado según se describe más adelante. El inóculo se añade en cantidad de 0,5 mL por cada 440 mg/L de DQO. Finalmente, se ajusta el pH de la mezcla, mediante adición de la cantidad necesaria de disolución 6 N de hidróxido sódico.

4.3.2. Experiencias con microorganismos adaptados.

Las muestras se preparan como sigue: al igual que en las experiencias sin adaptación, se comienza termostatando agua potable y eliminándole el cloro, burbujeando aire a su través durante 12 horas. Transcurrido este tiempo, se adiciona la cantidad calculada de inóculo (0,5 mL por cada 440 mg/L de DQO en la mezcla final), se ajusta el pH por adición de disolución 6 N de NaOH y se mantiene en estas condiciones durante el período de adaptación elegido (24 ó 48 h). En este momento, se le añade leche uperizada, en la proporción necesaria para alcanzar el valor de DQO fijado y se ajusta el pH de trabajo mediante adición de disolución 6 N de NaOH, comenzando la prueba.

4.4. SEGUIMIENTO Y CONTROL.

En el momento en que se tiene preparada el agua residual, conforme se ha descrito en el apartado anterior, se determinan directamente la temperatura y el pH y se extrae una alícuota del contenido del reactor, tomada a unos 15 cm del fondo, utilizando la abertura central inferior. Una vez homogeneizada, se determina su demanda química de oxígeno (DQO_i), utilizando el procedimiento que se describe más abajo. Durante los días que dura la prueba, se procede como se indica: antes de tomar la muestra, se añade la cantidad necesaria de agua destilada para compensar las pérdidas habidas por evaporación y, una vez se ha mezclado bien,

se miden pH y temperatura, tomándose una muestra, como se ha descrito más arriba, a fin de llevar a cabo la determinación de su demanda química de oxígeno.

4.5. MÉTODOS DE ANALISIS.

4.5.1.- Demanda química de oxígeno (DQO).

Se define la DQO como la cantidad de oxígeno consumido para oxidar, en unas condiciones tipificadas, las materias reductoras contenidas en un volumen dado de muestra. Existen diversos métodos para determinar la DQO, según que el oxidante sea dicromato potásico o permanganato potásico y de acuerdo con la temperatura, el tiempo y la reacción del medio en que se lleva a cabo. En este trabajo se ha empleado el método semi-micro descrito por Himibaugh y Smith^{92,93}, que utiliza dicromato potásico y que consiste en una digestión, a 160°C, durante dos horas, de la muestra en medio ácido con un exceso de dicromato potásico de normalidad conocida, utilizando como catalizadores sulfato de plata y sulfato de mercurio. Después de la digestión, el exceso de dicromato no consumido en la reacción se valora frente a una disolución de sulfato ferroso amónico, utilizando ferroína como indicador. El oxígeno contenido en la cantidad de dicromato consumida, se expresa en mg/L.

Las digestiones se realizan en tubos de vidrio borosilicato (Pyrex), de 50 mL de capacidad y 20 mm de diámetro, provistos de tapón roscado, con junta de PTFE y se llevan a cabo

en un bloque de aluminio calentado eléctricamente (SELECTA Termiblock), con regulación de temperatura. Ésta, se controla además mediante termómetros de varilla, de mercurio, distribuidos en diferentes puntos del bloque.

4.5.2.- Determinación del nitrógeno amoniacal.

4.5.2.1. Método de Nessler.

Siendo el método de Nessler un procedimiento espectrofotométrico, que puede verse afectado por sustancias que provoquen coloraciones o enturbiamientos, se suele recurrir a la destilación preliminar, mediante arrastre con vapor y en medio alcalino, del amoníaco⁹⁷. Éste, se recoge sobre una disolución 0,1 N de ácido bórico, formándose borato amónico que se determina por colorimetría. La destilación se ha llevado a cabo en un destilador SELECTA Dosigen.

Al destilado recogido, se le añaden unas gotas de disolución de tartrato sódico-potásico (sal de Rochelle) y reactivo de Nessler ⁹². Una vez mezclados, se mide su absorbancia a 425 nm, en un espectrofotómetro (Bausch & Lomb, SPECTRONIC 70). Los resultados se expresan en mg N/L.

4.5.2.2.- Método del electrodo de ión selectivo

El electrodo selectivo de amoníaco tiene una membrana, permeable a los gases hidrofóbicos, que separa la muestra de la disolución interna del electrodo (de cloruro amónico). Permite determinar directamente el amoníaco libre presente, así como el

amonio combinado, sin más que ajustar el pH al valor adecuado, no influyendo en la determinación las sustancias que impiden la determinación espectrofotométrica. Se ha utilizado un electrodo ORION modelo 95-12⁹², en combinación con un analizador ORION EA-940. Los resultados se expresan en mg N/L.

4.5.3.- Determinación de fosfato.

La muestra se filtra a vacío a través de una membrana con poros de 0,45 μm (Millipore HAWP) y en el filtrado se determina el fosfato por el método de Murphy y Riley⁹⁶. A la muestra filtrada se la hace reaccionar con molibdato amónico, en medio ácido, formándose el ácido fosfomolibdico, el cual se reduce posteriormente con ácido ascórbico, formándose un complejo de color azul, cuya absorción se mide espectrofotométricamente, a 885 nm. El resultado se expresa en mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$. La elevada sensibilidad de este método obliga a una limpieza escrupulosa del material, no pudiéndose utilizar agentes de limpieza que contengan fosfatos. En; ocasiones cuando es difícil la filtración, se somete la muestra a 111.000 x g (Centrífuga DuPont-Sorvall), con posterior filtración a vacío.

4.5.4.- Nitrógeno y fósforo totales.

Previamente a su determinación debe mineralizarse la muestra, para liberar el fósforo y el nitrógeno orgánicos como iones fosfato y amonio, respectivamente. Para ello, se efectúa una digestión según Kjeldahl^{92,94} con las modificaciones de

Nichols⁹⁵, con ácido sulfúrico concentrado, seguido de oxidación, en caliente, con peróxido de hidrógeno, hasta aparición de humos blancos, debiéndose quedar la muestra incolora. El residuo, frío, se recoge y neutraliza y se toman dos alícuotas, para determinar en una amonio, según Nessler⁹² y en la otra fosfato, según Murphy y Riley^{92,96}.

4.5.4.1.-Determinación del nitrógeno total, como NH_4^+ .

En la fracción neutralizada de la digestión anterior, se encuentra el nitrógeno como ión amonio, por lo que se procede a su determinación, según Nessler, tal y como se ha descrito en el apartado 3.5.2.1. Si se produjese un enturbiamiento al añadir el reactivo Nessler, que impidiera la determinación espectrofotométrica directa, se destila con arrastre de vapor en medio alcalino, recogiendo sobre disolución 0,1 N de ácido bórico y determinándose el amonio recogido, en las condiciones descritas.

4.5.4.2.- Determinación del fósforo total, como PO_4^{3-} .

El método utilizado, ha sido el descrito por Murphy y Riley^{92,96}. A la porción de la muestra neutralizada procedente de la digestión, se la hace reaccionar con molibdato amónico, en medio ácido, a fin de determinar el fósforo como fosfato, en las condiciones descritas en el apartado correspondiente. El resultado se expresa en $\text{mg PO}_4^{3-}/\text{L}$.

4.5.5.- Determinación de nitrito.

Su determinación se basa en la formación del compuesto púrpura, por diazotación de la sulfanilamida con el nitrito en medio ácido y posterior copulación con el dihidrocloruro de N-(1 naftil)-etiléndiamina. En un espectrofotómetro, se mide su absorción a 543 nm, expresándose el resultado en $\mu\text{g N/L}^{92}$.

4.5.6.- Determinación del nitrato.

4.5.6.1.- Por reducción a amoníaco, con aleación Devarda en medio alcalino.

Se lleva a cabo después de la destilación preliminar del amoníaco, en el resto de muestra que no ha destilado, al que se añade aleación Devarda (50% de Cu, 45% de Al y 5% de Zn). Ésta, en medio alcalino, reduce el nitrato y nitrito a amoníaco el cual, se libera por destilación, como se ha descrito anteriormente y se recoge sobre disolución de ácido bórico. Se determina colorimétricamente según Nessler y el resultado se expresa en mg N/L^{92} .

4.5.6.2.- Por reducción a nitrito con cadmio, en columna.

El cadmio reduce el nitrato a nitrito, el cual se determina por diazotación con sulfanilamida y copulación con dihidrocloruro de N-(1 naftil)-etiléndiamina, método que se ha descrito en un apartado anterior.

4.5.7.- Medida del oxígeno disuelto.

Se ha determinado según Winkler, con las modificaciones de Alsterberj⁹². El oxígeno disuelto en el agua, se fija por adición de sulfato manganoso y reactivo álcali-ioduro-nitruro (disolución alcalina de ioduro potásico y nitruro sódico), por este orden. El oxígeno reacciona con el hidróxido de manganeso divalente formado, oxidándolo a hidróxido de manganeso trivalente, que precipita, con lo que queda fijado. En el momento del análisis, se le añade ácido sulfúrico concentrado, para disolver el precipitado, pasando a disolución el Mn (III). Éste oxida al ioduro potásico con liberación de iodo, el cual puede valorarse frente a disolución de tiosulfato sódico, de normalidad conocida, usando almidón como indicador. El resultado se expresa en mg O/L.

5. RESULTADOS Y DISCUSION.

En las Tablas I y II se han recogido, respectivamente, las características de todas las muestras utilizadas y de las experiencias llevadas a cabo.

5.1. INOCULOS SIN ADAPTACION PREVIA.

Todas las experiencias se han llevado a cabo con iluminación natural, a dos niveles de temperatura (20° y 30°C) y a dos niveles de pH iniciales (8,5 y 10,5). Se han utilizado inóculos incubados a 30° y a 20°C y las muestras se han preparado como se describe en el apartado 4.3.1.

5.1.1. Inóculos incubados a 30°C.

Se han llevado a cabo experiencias con las demandas químicas de oxígeno iniciales siguientes: 310, 690, 1110 y 1370 mg/L. Los resultados obtenidos de la evolución de la DQO y el pH con el tiempo se recogen en las tablas III a XVIII y se representan gráficamente en las figuras 5 a 20. En la Tabla XIX se resumen los resultados obtenidos para las diferentes experiencias, habiéndose calculado el Rendimiento de la depuración (RD: porcentaje eliminado de DQO, respecto del valor inicial) tomando la media de los cuatro últimos valores de la segunda semana de prueba y la velocidad inicial ($v_{1/2}$), como el inverso del tiempo necesario para que la DQO se reduzca a la mitad del valor inicial.

Tabla I: Características de los vertidos artificiales.

Nº prueba	DQO mg/L	amonio mg/L	nitritos mgN/L	nitratos mgN/L	fosfatos mgPO4/L
1	315	2,18	-	0,70	1,18
2	455	0,70	-	0,00	1,65
3	530	3,80	12,00	56,00	1,30
4	690	2,42	-	1,12	0,60
5	740	2,57	8,00	0,58	1,45
6	1110	4,06	7,30	1660,00	3,95
7	1370	2,70	16,00	2,30	2,55
8	315	1,15	-	0,60	-
9	455	0,70	-	0,00	0,93
10	530	3,81	12,00	56,00	1,30
11	690	2,37	0,00	1,12	0,62
12	1110	4,06	7,30	1660,00	3,95
13	1370	2,70	16,00	2,30	2,55
14	315	2,13	0,00	0,64	1,25
15	455	0,55	0,00	-	1,75
16	530	3,81	12,00	56,00	1,30
17	690	2,65	0,00	1,79	0,60
18	1110	4,06	7,30	1660,00	3,95
19	1370	2,70	16,00	2,30	2,55
20	315	2,05	5,55	0,64	1,20
21	455	0,83	0,00	-	1,12
22	530	3,81	12,00	56,00	1,30
23	690	2,78	0,00	1,61	2,60
24	740	2,57	7,80	0,58	1,45
25	1110	4,06	7,30	1660,00	3,95

26	1370	2,70	16,00	2,30	2,55
27	530	3,81	12,00	56,00	1,30
28	690	2,55	0,00	1,41	2,60
29	530	3,81	12,00	56,00	1,30
30	690	2,55	0,00	1,41	2,60
31	740	2,57	7,80	0,58	1,45
32	740	2,57	7,80	0,58	1,45
33	530	2,90	0,00	0,00	2,32
34	2020	-	-	-	3,79
35	530	3,58	-	-	2,85
36	1820	-	-	-	6,61
37	655	3,55	-	-	3,36
38	1760	-	-	-	6,90
39	520	2,40	-	-	3,90
40	1860	-	-	-	7,68
41	655	4,26	-	-	3,37
42	1820	-	-	-	6,57
43	695	3,58	-	-	3,55
44	1820	-	-	-	6,23
45	705	3,13	-	-	4,43
46	1780	-	-	-	7,40
47	690	2,79	-	-	4,25
48	1920	-	-	-	3,63
49	1370	8,00	-	-	9,39
50	1440	0,69	-	-	5,58
51	1630	0,80	-	-	6,24
52	1610	1,11	-	-	6,67
53	1490	1,11	-	-	9,47
54	1440	1,42	-	-	5,05
55	1585	0,69	-	-	6,38
56	1370	1,42	-	-	6,17
57	1745	0,61	-	-	-
58	1725	0,30	-	-	-
59	1700	0,29	-	-	-
60	1685	0,48	-	-	-
61	740	2,57	7,75	0,58	1,40

TABLA II: Características de las condiciones de trabajo.

Nº prueba	inóculo		condiciones de trabajo			
	Tª incubación	adaptación Tª/pH	pHi	Tª °C	iluminación permanente	sin aireación inicial
1	30	-	8,5	30	-	-
2	30	-	8,5	30	-	-
3	30	-	8,5	30	-	-
4	30	-	8,5	30	-	-
5	30	-	8,5	30	-	-
6	30	-	8,5	30	-	-
7	30	-	8,5	30	-	-
8	30	-	10,5	30	-	-
9	30	-	10,5	30	-	-
10	30	-	10,5	30	-	-
11	30	-	10,5	30	-	-
12	30	-	10,5	30	-	-
13	30	-	10,5	30	-	-
14	30	-	8,5	20	-	-
15	30	-	8,5	20	-	-
16	30	-	8,5	20	-	-
17	30	-	8,5	20	-	-
18	30	-	8,5	20	-	-
19	30	-	8,5	20	-	-
20	30	-	10,5	20	-	-
21	30	-	10,5	20	-	-
22	30	-	10,5	20	-	-
23	30	-	10,5	20	-	-
24	30	-	10,5	20	-	-
25	30	-	10,5	20	-	-
26	30	-	10,5	20	-	-
27	20	-	8,5	20	-	-
28	20	-	8,5	20	-	-
29	20	-	10,5	20	-	-
30	20	-	10,5	20	-	-
31	20	-	10,5	20	-	-
32	20	-	8,5	30	-	-
33	30	30/10,5	10,5	30	-	-
34	30	30/10,5	10,5	30	-	-

35	30	30/8,5	8,5	30	-	-
36	30	30/8,5	8,5	30	-	-
37	30	20/10,5	10,5	20	-	-
38	30	20/10,5	10,5	20	-	-
39	30	20/8,5	8,5	20	-	-
40	30	20/8,5	8,5	20	-	-
41	20	30/10,5	10,5	30	-	-
42	20	30/10,5	10,5	30	-	-
43	20	30/8,5	8,5	30	-	-
44	20	30/8,5	8,5	30	-	-
45	20	20/10,5	10,5	20	-	-
46	20	20/10,5	10,5	20	-	-
47	20	20/8,5	8,5	20	-	-
48	20	20/8,5	8,5	20	-	-
49	30	30/10,5	9,5	25	-	-
50	30	30/8,5	9,5	25	-	-
51	30	20/10,5	9,5	25	-	-
52	30	20/8,5	9,5	25	-	-
53	20	30/10,5	9,5	25	-	-
54	20	30/8,5	9,5	25	-	-
55	20	20/10,5	9,5	25	-	-
56	20	20/8,5	9,5	25	-	-
57	20	30/10,5	9,5	25	con	-
58	20	30/8,5	9,5	25	con	-
59	20	20/10,5	9,5	25	con	-
60	20	20/8,5	9,5	25	con	-
61	30	-	10,5	20	-	sin

Prueba 1

30°C

Inóculo: 30°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	8,5	315	0,0
0,7	7,9	175	44,4
1,8	8,1	115	63,5
2,6	8,0	60	81,0
3,8	8,2	25	92,1
5,6	8,3	35	88,9
6,6	8,3	25	92,1
7,6	8,4	25	92,1
8,6	8,3	25	92,1
9,7	8,3	40	87,3
12,7	8,2	30	90,5
13,7	8,2	15	95,2

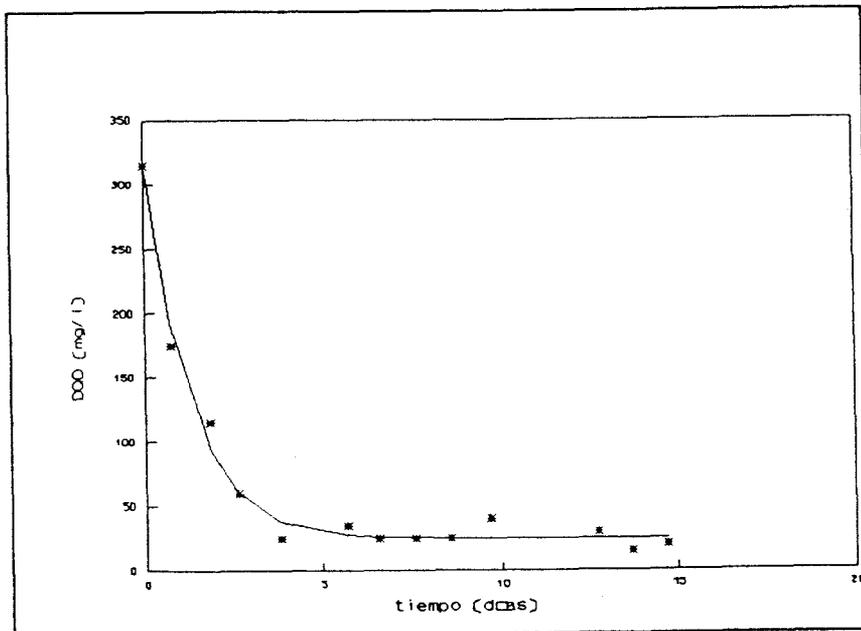


TABLA III y Figura 5: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 1

Inóculo: 30°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red. DQO
0,0	8,5	690	0,0
0,8	7,2	375	45,7
1,8	7,5	255	63,0
2,8	8,1	155	77,5
3,8	8,2	160	76,8
4,8	8,2	110	84,1
5,8	8,2	120	82,6
6,8	8,2	100	85,5
7,8	8,2	55	92,0
8,8	8,3	55	92,0
9,8	8,3	30	95,7
11,8	8,3	30	95,7
12,8	8,3	35	94,9
13,8	8,3	25	96,4

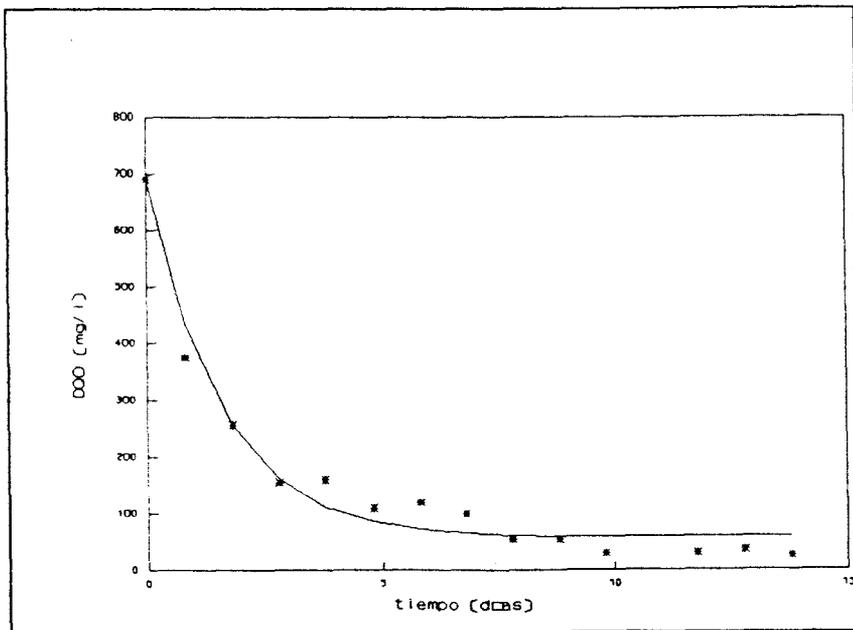


TABLA IV y Figura 6: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 4

Inóculo: 30°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red. DQO
0,0	8,5	1110	0,0
0,9	7,2	625	43,7
1,9	7,5	390	64,9
2,9	8,2	310	72,1
5,9	8,4	135	87,8
6,9	8,3	85	92,3
7,6	8,5	55	95,0
8,9	8,5	30	97,3
9,9	8,5	40	96,4
12,9	8,7	30	97,3
13,9	8,8	15	98,7

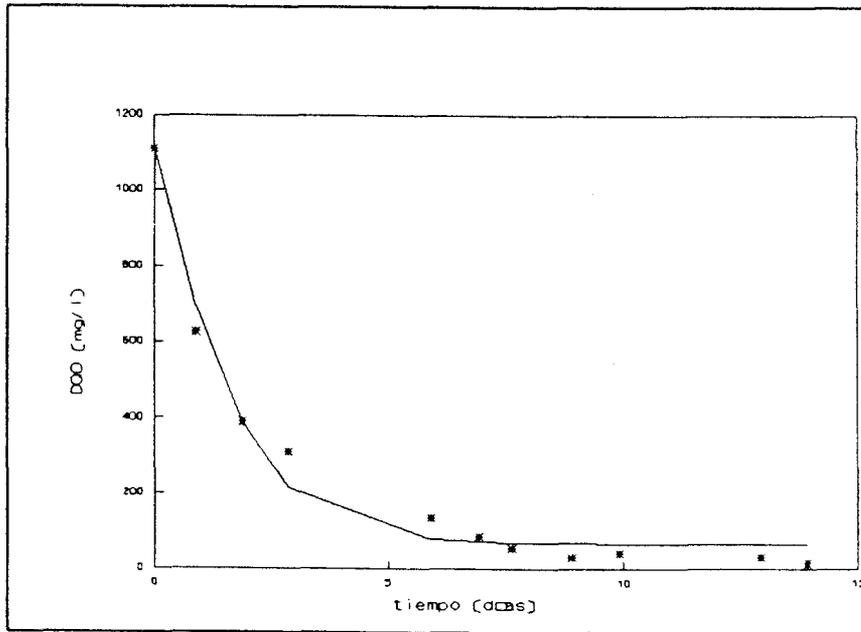


TABLA V y Figura 7: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 6

Prueba 7

30°C

Inóculo: 30°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	8,5	1370	0,0
0,9	6,2	760	44,5
1,9	7,5	590	56,9
2,8	7,7	310	77,0
5,9	8,2	185	86,5
6,9	8,3	160	88,3
7,8	8,4	70	94,9
8,8	8,4	65	95,3
9,9	8,3	50	96,4
12,8	8,3	40	97,1
13,9	8,4	40	97,1

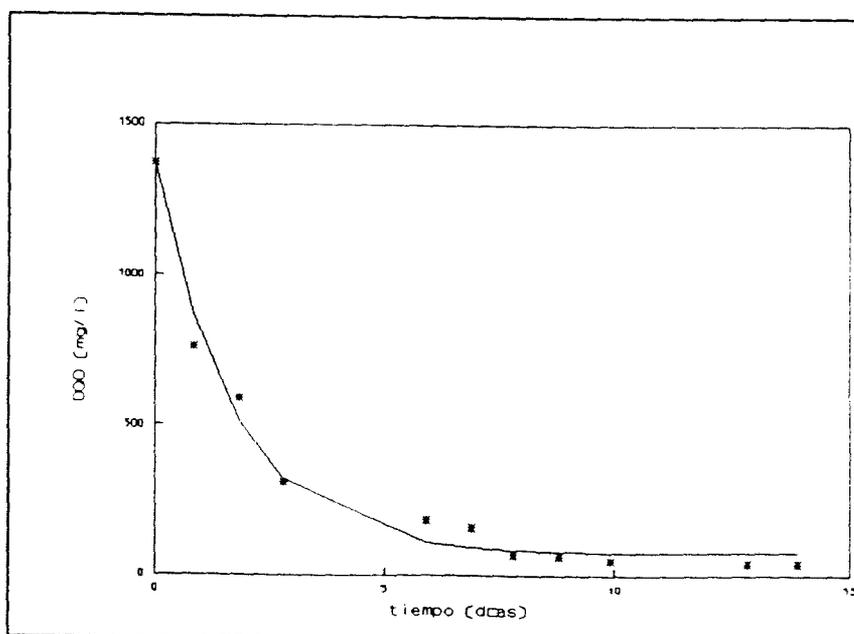


TABLA VI y Figura 8: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 7

Prueba 8

30°C

Inóculo: 30°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	10,5	315	0,0
0,7	9,9	260	17,5
1,8	8,4	235	25,4
2,6	8,2	135	57,1
3,8	8,4	75	76,2
5,7	8,6	60	81,0
6,6	8,6	65	79,4
7,6	8,5	15	95,2
8,6	8,6	35	88,9
9,7	8,6	50	84,1
12,7	8,5	45	85,7
13,7	8,6	45	85,7

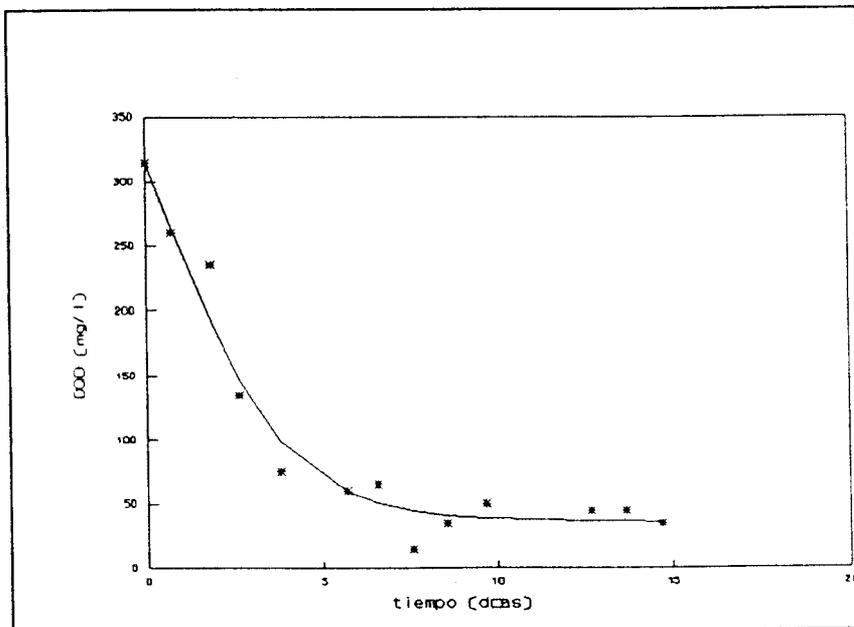


TABLA VII y Figura 9: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 8

Inóculo: 30°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red. DQO
0,0	10,5	690	0,0
0,8	9,7	555	19,6
1,8	8,0	350	49,3
2,8	7,9	185	73,2
3,8	8,4	185	73,2
4,8	8,5	245	64,5
5,8	8,4	135	80,4
6,8	8,5	135	80,4
7,8	8,5	90	87,0
8,8	8,5	90	87,0
9,8	8,6	80	88,4
11,8	8,6	55	92,0
12,8	8,6	60	91,3
13,8	8,5	60	91,3

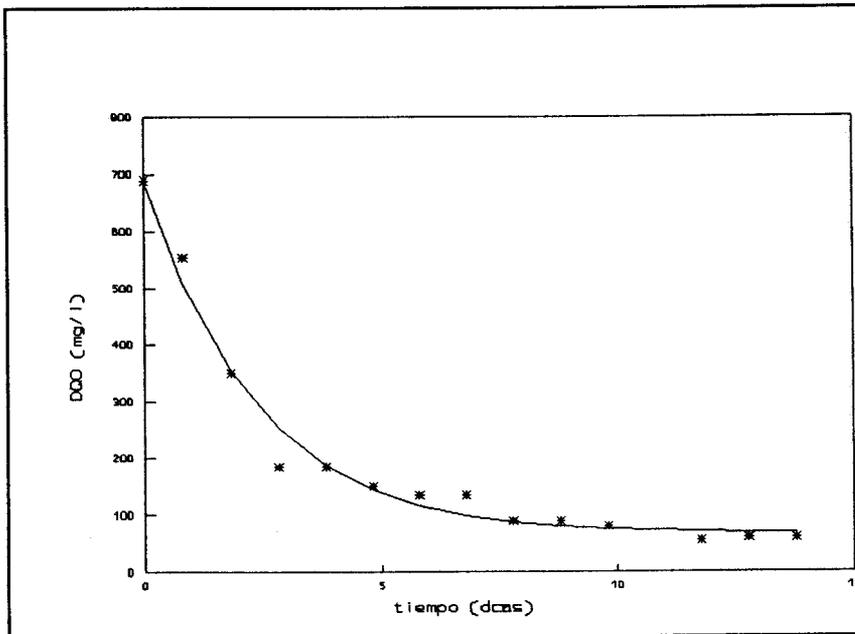


TABLA VIII y Figura 10: Evolución del pH y de la DQO en la prueba

Prueba 12

30°C

Inóculo: 30°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red. DQO
0,0	10,4	1110	0,0
0,9	9,5	980	11,7
1,9	7,8	645	41,9
2,9	8,2	380	65,8
5,9	8,7	110	90,1
6,9	8,7	205	81,5
7,6	8,8	175	84,2
8,9	8,7	170	84,7
9,9	8,7	155	86,0
12,9	8,8	150	86,5
13,9	8,9	85	92,3

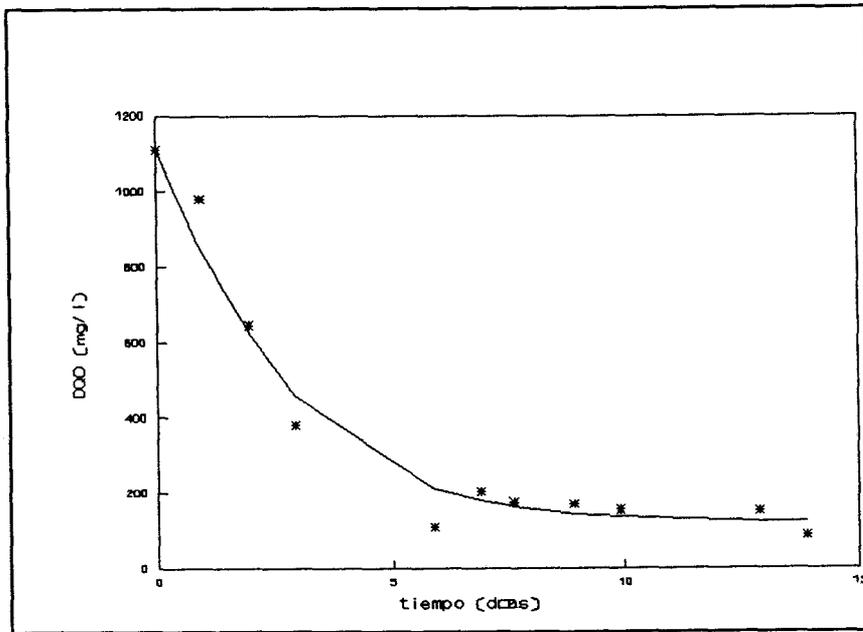


TABLA IX y Figura 11: Evolución del pH y de la DQO en la prueba

Prueba 13

30°C

Inóculo: 30°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	10,5	1370	0,0
0,9	9,8	1250	8,8
1,9	7,3	1110	19,0
2,8	7,6	725	47,1
5,9	8,5	190	86,1
6,9	8,7	210	84,7
7,8	8,7	180	86,9
8,8	8,5	170	87,6
9,9	8,5	125	90,9
12,8	8,5	125	90,9
13,9	8,6	110	92,0

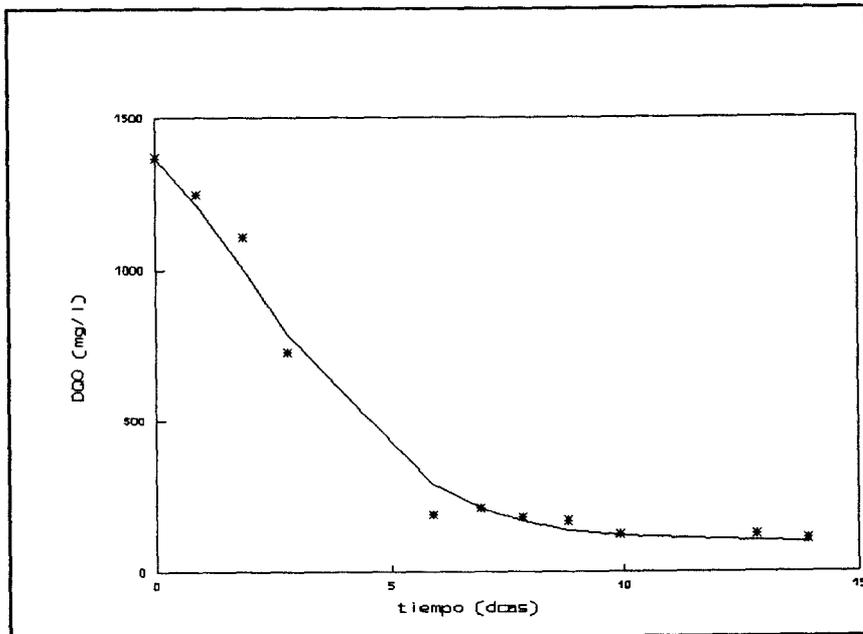


TABLA X y Figura 12: Evolución del pH y de la DQO en la prueba

Inóculo: 30°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/L	% red DQO
0,0	8,7	315	0,0
0,7	8,1	290	7,9
1,8	8,0	140	55,6
2,6	7,9	115	63,5
3,8	7,8	65	79,4
5,7	8,0	190	39,7
6,6	8,0	35	88,9
7,6	8,1	35	88,9
8,6	8,1	25	92,1
9,7	8,1	50	84,1
12,7	8,1	50	84,1
13,7	8,1	45	85,7

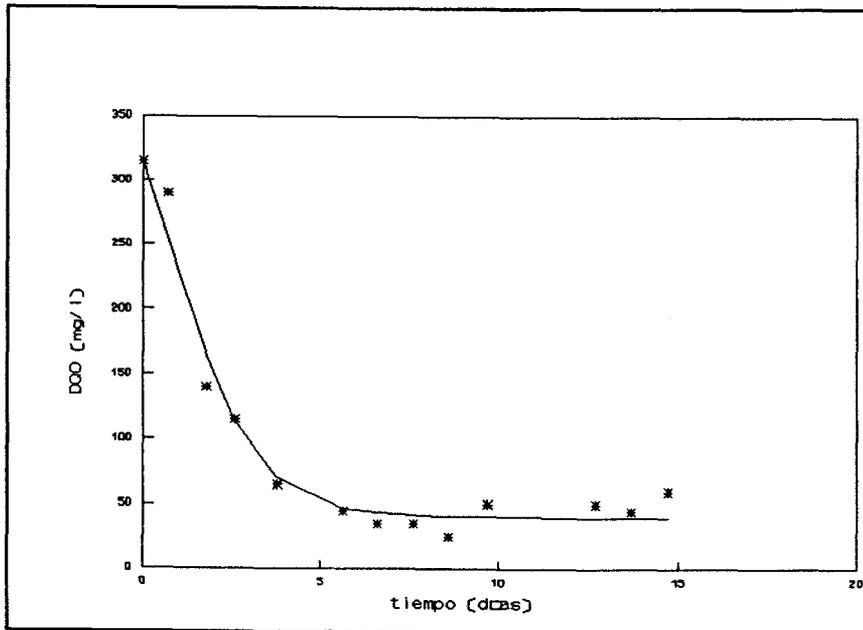


TABLA XI y Figura 13: Evolución del pH y de la DQO en la prueba

Inóculo: 30°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red. DQO
0,0	8,5	690	0,0
0,8	7,8	490	29,0
1,8	7,6	315	54,3
2,8	7,9	230	66,7
3,8	8,0	180	73,9
4,8	8,0	145	79,0
5,8	8,1	145	79,0
6,8	8,2	180	73,9
7,8	8,2	105	84,8
8,8	8,2	95	86,2
9,8	8,2	95	86,2
11,8	8,2	80	88,4
12,8	8,2	140	79,7
13,8	8,2	75	89,1

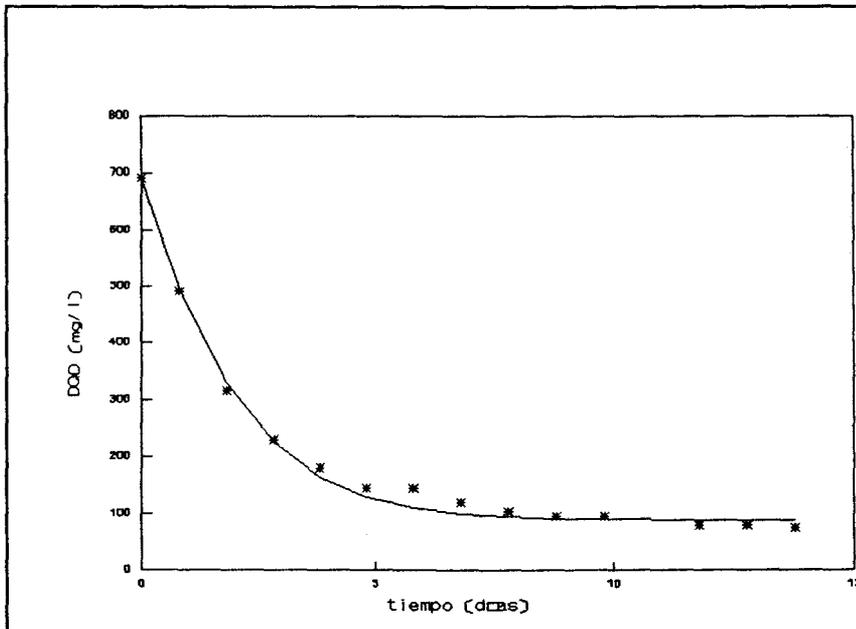


TABLA XII y Figura 14: Evolución del pH y de la DQO en la prueba

Prueba 18

20°C

Inóculo: 30°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red. DQO
0,0	8,5	1110	0,0
0,9	7,5	915	17,6
1,8	7,3	585	47,3
2,8	7,7	375	66,2
5,9	8,2	180	83,8
6,8	8,1	140	87,4
7,8	8,3	155	86,0
8,8	8,3	150	86,5
9,9	8,5	165	85,1
12,9	8,5	120	89,2
13,9	8,5	105	90,5

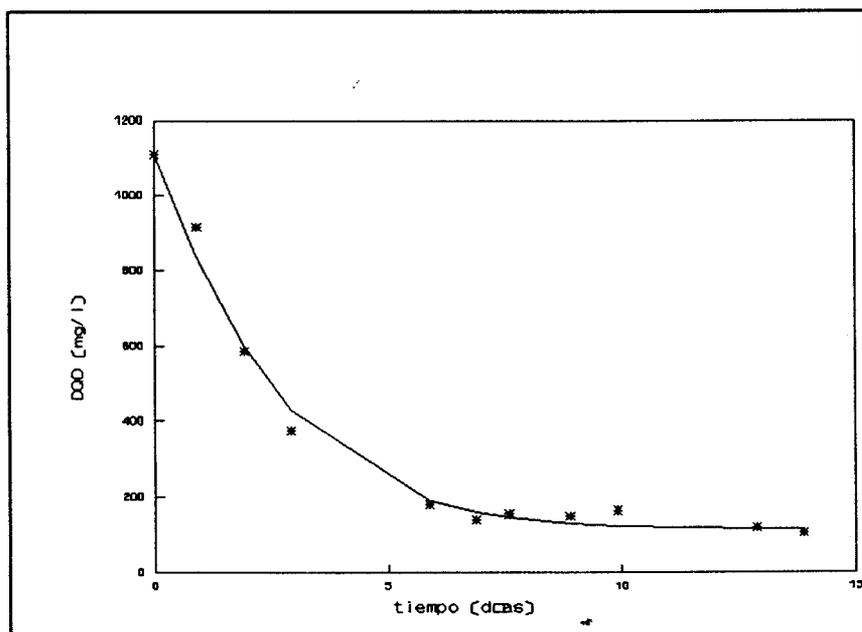


TABLA XIII y Figura 15: Evolución del pH y de la DQO en la prueba

Inóculo: 30°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	8,5	1370	0,0
0,9	7,3	1075	21,5
1,9	7,2	760	44,5
2,8	7,6	460	66,4
5,9	8,1	175	87,2
6,9	8,2	110	92,0
7,8	8,2	135	90,2
8,8	8,2	190	86,1
9,9	8,1	210	84,7
12,8	8,1	180	86,9
13,9	8,2		
14,8	8,1	190	86,1

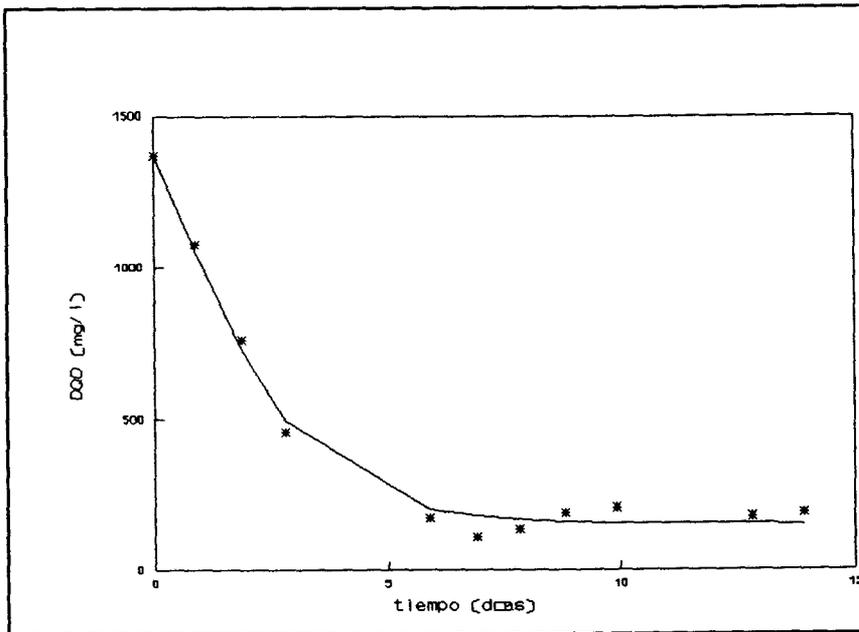


TABLA XIV y Figura 16: Evolución del pH y de la DQO en la prueba

Inóculo: 30°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	10,5	315	0,0
0,7	9,9	305	3,2
1,8	8,8	290	7,9
2,6	8,3	175	44,4
3,8	8,2	100	68,3
5,6	8,2	65	79,4
6,6	8,3	50	84,1
7,6	8,3	50	84,1
8,6	8,4	50	84,1
9,7	8,4	50	84,1
12,7	8,4	55	82,5
13,7	8,4	55	82,5

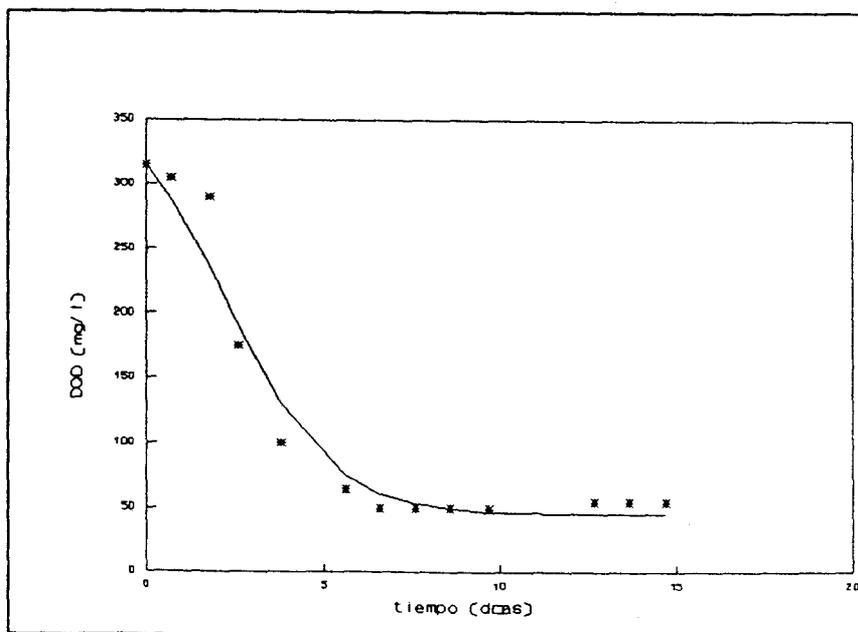


TABLA XV y Figura 17: Evolución del pH y de la DQO en la prueba

Inóculo: 30°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red. DQO
0,0	10,5	690	0,0
0,8	9,8	610	11,6
1,8	8,5	410	40,6
2,8	8,0	315	54,8
3,8	8,3	280	59,4
4,8	8,3	355	48,6
5,8	8,3	230	66,7
6,8	8,3	205	70,3
7,8	8,3	145	79,0
8,8	8,4	110	84,1
9,8	8,5	95	86,2
11,8	8,5	80	88,4
12,8	8,5	105	84,8
13,8	8,5	80	88,4

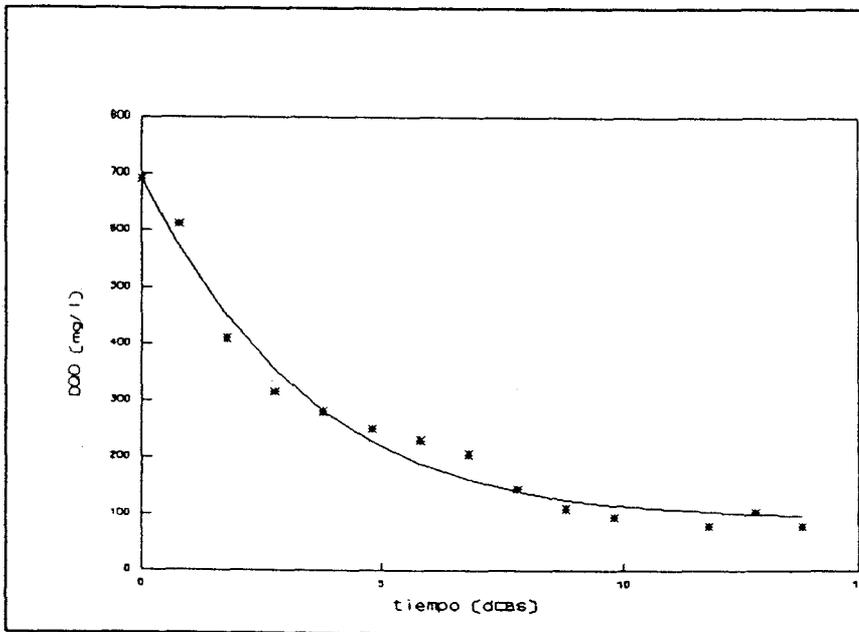


TABLA XVI y Figura 18: Evolución del pH y de la DQO en la prueba

Prueba 25

20°C

Inóculo 30°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red. DQO
0,0	10,4	1110	0,0
0,9	9,6	855	23,0
1,9	7,7	715	35,6
2,9	7,9	500	55,0
5,9	8,4	220	80,2
6,9	8,2	330	70,3
7,6	8,4	300	73,0
8,9	8,4	265	76,1
9,9	8,5	165	85,1
12,9	8,8	180	83,8
13,8	8,8	155	86,0

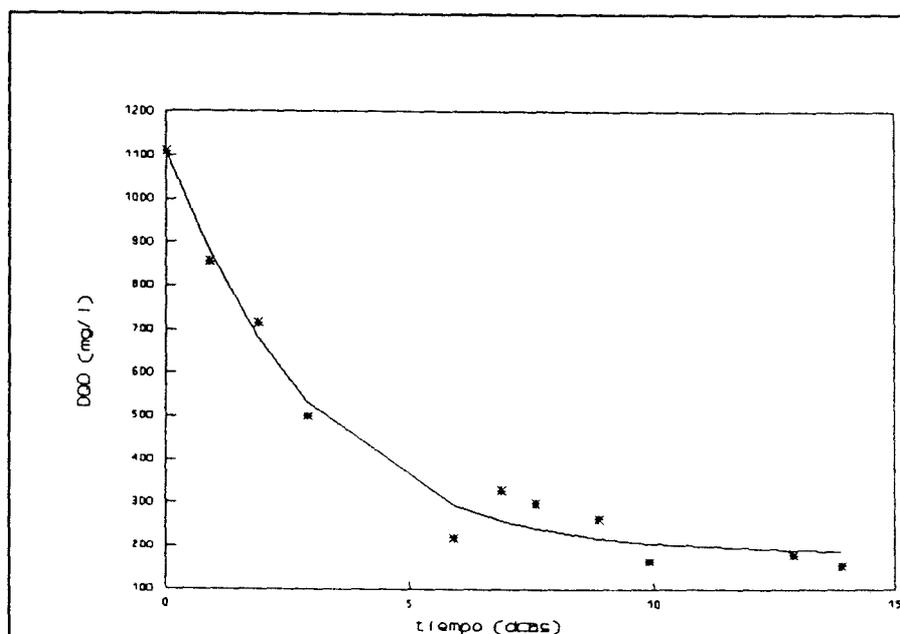


TABLA XVII y Figura 19: Evolución del pH y de la DQO en la prueba

Prueba 26

20°C

Inóculo: 30°C

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	10,5	1370	0,0
0,9	9,8	1105	19,3
1,9	8,4	940	31,4
2,8	7,5	735	46,4
5,9	8,2	345	74,8
6,9	8,4	225	83,6
7,8	8,5	255	81,4
8,8	8,5	210	84,7
9,9	8,4	240	82,5
12,8	8,4	220	83,9
13,9	8,4	190	86,1

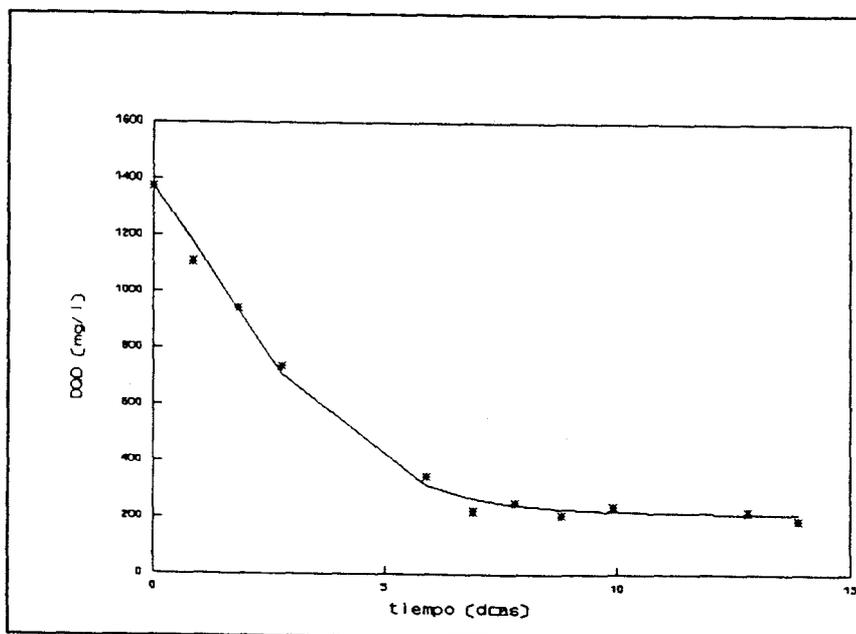


TABLA XVIII y Figura 20: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 26

TABLA XIX: Resumen de los resultados obtenidos con inóculos incubados a 30°C, sin adaptar. Iluminación natural.

T	pH	pH	DQO _i	RD	v _{1/2}	tiempo prueba
(°C)	inicial	final	(mg/L)	(%)	(d ⁻¹)	(d)
20	8,7	8,1	310	86,5	0,67	13,6
20	8,5	8,2	680	85,8	0,59	13,8
20	8,5	8,3	1110	87,8	0,53	13,9
20	8,5	8,2	1370	86,0	0,48	13,8
20	10,5	8,4	320	83,3	0,36	13,6
20	10,5	8,4	690	87,0	0,40	13,8
20	10,4	8,4	1110	82,8	0,38	13,9
20	10,5	8,5	1370	84,3	0,31	13,8
30	8,5	8,3	325	91,3	1,11	13,6
30	8,5	8,3	690	95,7	1,00	13,8
30	8,5	8,5	1110	97,4	0,83	13,8
30	8,5	8,4	1370	96,5	0,77	13,8
30	10,5	8,6	310	86,1	0,42	13,6
30	10,5	8,5	710	90,8	0,56	13,8
30	10,4	8,7	1110	87,4	0,45	13,9
30	10,5	8,5	1370	90,4	0,33	13,8

De su estudio puede deducirse lo siguiente:

1º) Reacción del medio: Independientemente de cuál sea el pH de partida, su evolución sigue siempre la misma pauta de comportamiento, apreciándose un descenso desde el primer momento para, tras pasar por un mínimo, ascender hasta estabilizarse a un valor comprendido entre 8,1 y 8,7 unidades. El mínimo aparece antes cuando el pH inicial es de 8,5 unidades, tanto a 20º como a 30ºC y también que para un mismo pH inicial los valores finales de esta variable son ligeramente superiores en el caso de trabajar a 30ºC que a 20ºC. Este tipo de evolución ya se había observado en experiencias previas^{14,15,102}, pudiendo atribuirse el descenso inicial a la liberación de ácidos y la constancia de los valores terminales a la formación de sistemas amortiguadores.

2º) Con respecto a la evolución de la DQO, se aprecia el mismo comportamiento general, independientemente de la temperatura a la que se trabaje y del pH inicial de las muestras. En todos los casos se observa un descenso de la DQO al avanzar el tiempo, teniendo el proceso una velocidad de depuración cada vez menor, hasta que la DQO queda prácticamente constante. La reducción más importante de carga orgánica se produce en los primeros días y viene a coincidir con el período de aparición y desaparición del mínimo de pH anteriormente descrito.

3º) Para una misma temperatura de trabajo, la biodegradación es más lenta al nivel de pH más alto, por ser este pH menos favorable para el desarrollo de los microorganismos.

4º) A igualdad de condiciones, las pruebas realizadas a 30°C transcurren a mayor velocidad que las llevadas a cabo a 20°C. La diferencia es especialmente notable cuando el pH inicial es 8,5.

5º) Atendiendo al efecto global, las máximas reducciones de la DQO (más del 91 % en todos los casos) se dan cuando la muestra tiene un pH inicial de 8,5 y se trabaja a 30°C. Los rendimientos menores se dan en las pruebas a 20°C con muestras de 10,5 unidades de pH inicial (83-87 %, con un valor medio del 84,4 %). En las pruebas restantes los resultados son del mismo orden de magnitud: a 20°C y pH inicial de 8,5 se reduce por término medio la DQO en un 86,5 % y a 30°C y pH inicial 10,5 la bajada supone el 88,7 %. Todo ello evidencia la influencia conjunta de la temperatura de operación y de la reacción de la muestra, de tal modo que cuando ambos factores se combinan favorablemente se consigue una mejor depuración, mientras que si la conjunción es desfavorable los resultados obtenidos son los peores. Una situación intermedia se da cuando se combina un valor desfavorable de una de las variables (temperatura o pH inicial) con otro favorable de la otra. No se detecta influencia apreciable de la DQO; (los coeficientes de variación son inferiores al 5 %), salvo, quizá, en la prueba de 30°C y pH inicial 8,5, con rendimientos superiores al 95,7 % para las DQO iniciales más altas (690, 1110 y 1370 mg/L).

Como el mayor descenso de la DQO tiene lugar en el período de tiempo inicial, se ha tomado como índice de la velocidad ($v_{1/2}$) de biodegradación en este intervalo, que es donde

el proceso va más rápido, el inverso del tiempo necesario para que la DQO inicial se reduzca a la mitad ($t_{1/2}$). Los resultados obtenidos para $v_{1/2}$ utilizando los "tiempos medios" obtenidos por interpolación lineal, se han representado en la figura 21.

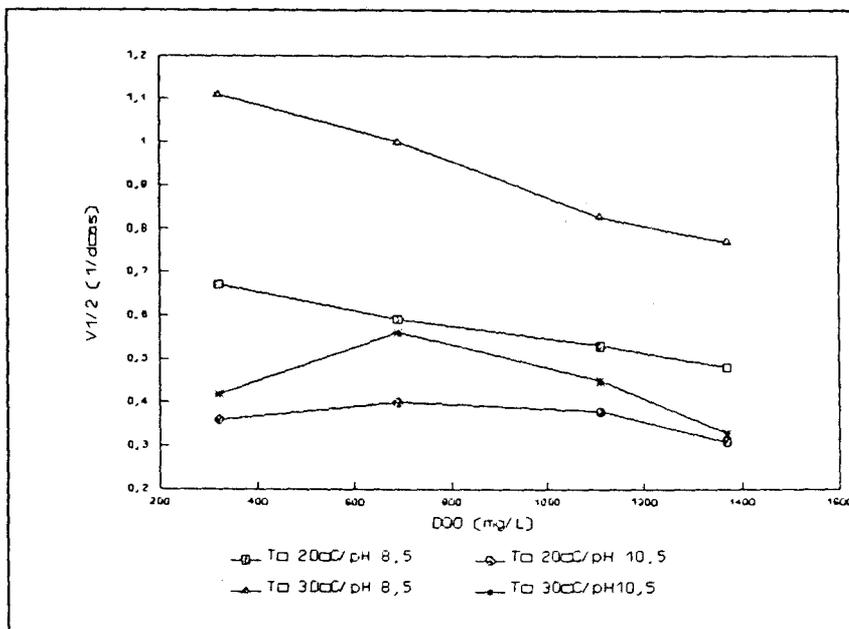


Figura 21: Influencia de las condiciones iniciales de trabajo sobre la velocidad inicial.

Observando la Figura 21, se puede apreciar la influencia del pH y de la DQO inicial sobre el índice elegido. En todos los casos, la velocidad inicial $v_{1/2}$ es función del valor de la DQO inicial de la muestra. Sin embargo, puede verse que la tendencia es lineal en las muestras de pH 8,5, mientras que no lo es en las de pH 10,5.

El efecto de la temperatura también puede observarse en la gráfica y para cada pH inicial se obtienen velocidades menores cuando se trabaja a 20°C, aunque la variación de +10°C en la temperatura no afecta el tipo de dependencia respecto a la DQO inicial. Las variaciones no son muy pronunciadas en las muestras de pH 8,5, habiéndose ajustado las siguientes regresiones lineales:

a) 20°C y pH 8,5: $v_{1/2} = 0,72 - 1,74 \cdot 10^{-4} \text{ DQO}_i$ (r=-0,996)

b) 30°C y pH 8,5: $v_{1/2} = 1,22 - 3,37 \cdot 10^{-4} \text{ DQO}_i$ (r=-0,996)

siendo:

$v_{1/2}$: inverso del tiempo necesario para lograr una reducción del 50% en la DQO (d^{-1}).

DQO_i : DQO inicial (mg/L).

Se deduce, por consiguiente, que con muestras de pH 8,5, en el intervalo de valores de DQO estudiado, la depuración se va haciendo ligeramente más lenta a medida que aumenta la carga orgánica inicial (medida por la DQO).

En los casos de pH inicial 10,5 unidades, se dan unos mayores valores de la velocidad inicial cuando la DQO del vertido está alrededor de los 700 mg/L (a 30°C) o entre 700 y 1000 mg/L (a 20°C). Esto confirma, en este caso, que la utilización de la relación DBO_5/DQO para estimar la depurabilidad aerobia del vertido⁶, no refleja adecuadamente el comportamiento del agua

residual durante el proceso de depuración, como se había puesto de manifiesto en anteriores experiencias realizadas en estas mismas condiciones¹⁰², debido a que hay que tener en cuenta el resto de las variables que influyen (temperatura, pH inicial etc.). En cualquier caso, la magnitud de las variaciones de la velocidad inicial son mayores en el caso de comenzar con un pH de 10,5 unidades que cuando se parte de un pH de 8,5.

Para este apartado, se puede concluir lo que sigue:

1º) En todos los casos se ha conseguido depurar las muestras, en diferentes grados, siendo las condiciones más favorables un pH inicial de 8,5 unidades y temperatura de trabajo 30°C y las más desfavorables pH inicial de 10,5 unidades y 20°C de temperatura de trabajo, siendo intermedias las condiciones pH 8,5 y 20°C y pH 10,5 y 30°C.

2º) En todos los casos, los pH finales de las muestras al cabo de 14 días, presentan valores comprendidos entre 8,1 y 8,7 unidades, sin depender de las condiciones de partida. Los valores son ligeramente superiores, a igualdad de condiciones, cuando se trabaja a 30°C.

3º) La velocidad inicial es función de la temperatura de trabajo y de los valores iniciales de pH. El tipo de comportamiento frente a los valores iniciales de la DQO es función del pH de que se parta.

4º) En las muestras con pH 8,5 la velocidad inicial disminuye ligeramente al aumentar la DQO inicial, siendo mayores los valores obtenidos a 30°C que a 20°C.

5º) En muestras con pH 10,5, el tiempo necesario para reducir la DQO inicial a la mitad es menor cuando éste está en torno a 700 mg/L (a 30°C) o entre 700 y 1000 mg/L (a 20°C). Los valores son en cada caso mayores para 20°C que para 30°C^{103,104}.

5.1.2. Inóculos incubados a 20°C.

A continuación de las pruebas anteriores se realizaron otras con DQO inicial entre 530 y 740 mg/L, utilizando inóculos incubados a 20°C, sin adaptación previa. Se llevaron a cabo cinco experiencias a 20°C, dos con pH inicial 8,5 y tres con pH inicial 10,5. También se llevó a cabo una prueba a 30°C, con un pH de partida de 8,5 unidades. Los resultados obtenidos se exponen en las Tablas XX a XXV y en la figuras 22 a 27 y se resumen en la Tabla XXVI. De su examen se pueden extraer las conclusiones siguientes:

1º) Por lo que respecta a la reacción del medio, la evolución de los pH sigue la misma tendencia descrita para las pruebas llevadas a cabo con inóculos incubados a 30°C: el pH comienza

Inóculo: 20°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	8,5	530	0,0
0,8	8,1	480	9,4
3,9	7,7	135	74,3
4,9	7,8	105	80,4
5,9	8,2	55	89,6
6,9	8,2	70	86,7
7,9	8,2	55	89,6
10,9	8,2	25	95,3
11,9	8,2	50	90,6
12,8	8,2	25	95,3
13,9	8,2	30	94,3

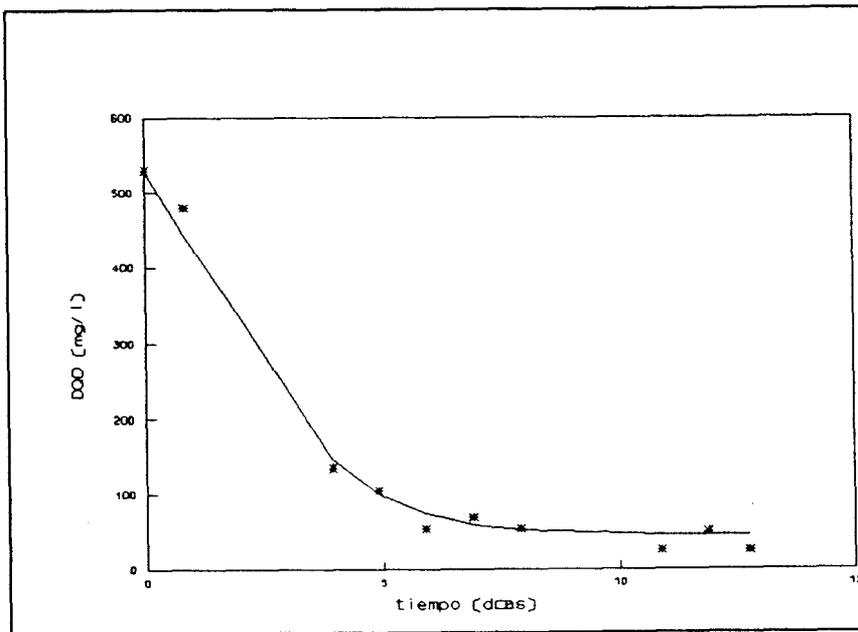


TABLA XX y Figura 22: Evolución del pH y de la DQO en la prueba

Inóculo: 20°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red. DQO
0,0	8,5	690	0,0
0,8	7,8	490	29,0
1,8	7,6	315	54,3
2,8	7,9	230	66,7
3,8	8,0	180	73,9
4,8	8,0	145	79,0
5,8	8,1	145	79,0
6,8	8,2	180	73,9
7,8	8,2	105	84,8
8,8	8,2	95	86,2
9,8	8,2	95	86,2
11,8	8,2	80	88,4
12,8	8,2	140	79,7
13,8	8,2	75	89,1

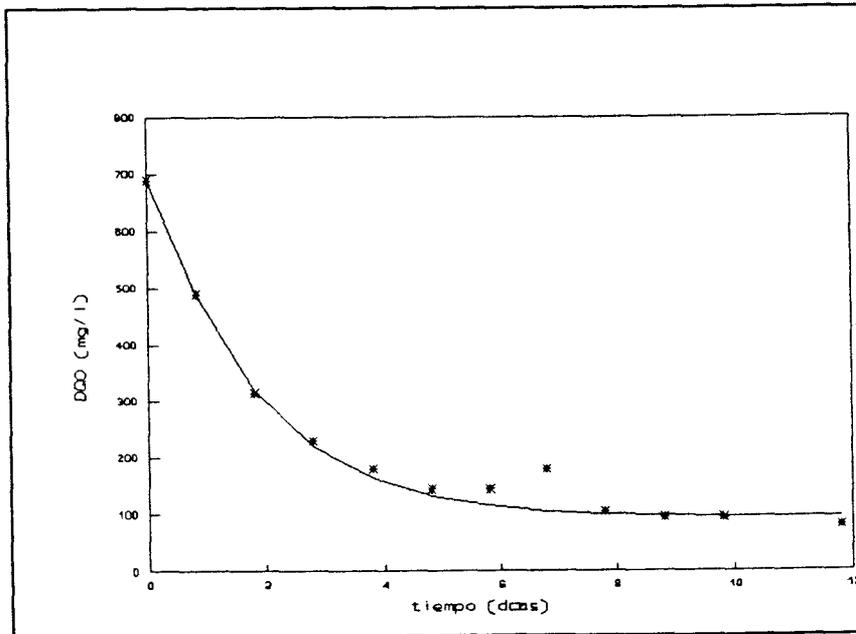


TABLA XXI y Figura 23: Evolución del pH y de la DQO en la prueba

Inóculo: 20°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	10,5	530	0,0
0,8	9,7	470	10,9
3,9	8,1	215	59,3
4,9	8,1	250	53,2
5,9	8,4	190	64,2
6,9	8,4	180	66,0
7,9	8,3	120	77,4
10,9	8,4	65	87,7
11,9	8,5	95	82,0
12,8	8,5	100	81,1
13,9	8,5	95	82,0

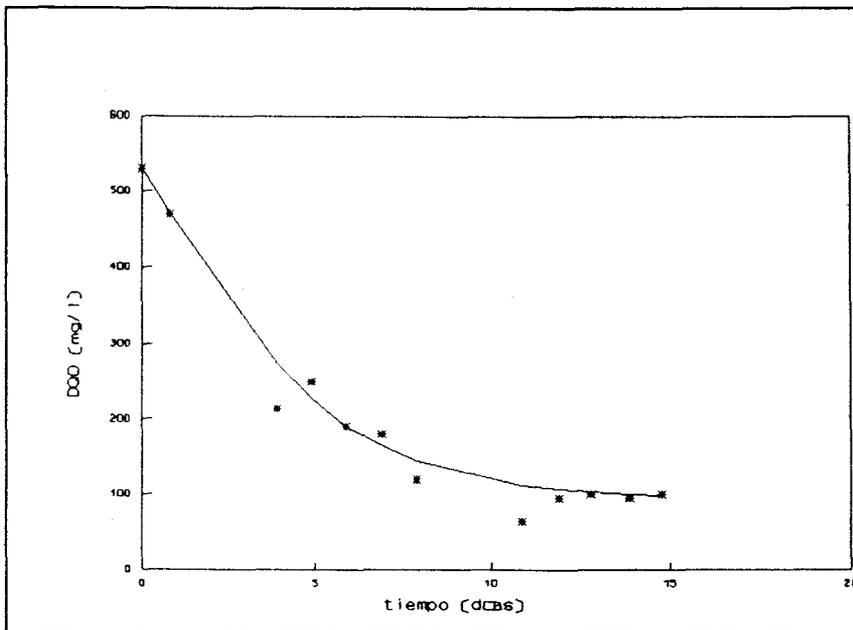


TABLA XXII y Figura 24: Evolución del pH y de la DQO en la prueba

Prueba 30

20°C

Inóculo: 20°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red. DQO
0,0	10,5	690	0,0
0,8	9,8	610	11,6
1,8	8,5	410	40,6
2,8	8,0	315	54,8
3,8	8,3	280	59,4
4,8	8,3	355	48,6
5,8	8,3	230	66,7
6,8	8,3	205	70,3
7,8	8,3	145	79,0
8,8	8,4	110	84,1
9,8	8,5	95	86,2
11,8	8,5	80	88,4
12,8	8,5	105	84,8
13,8	8,5	80	88,4

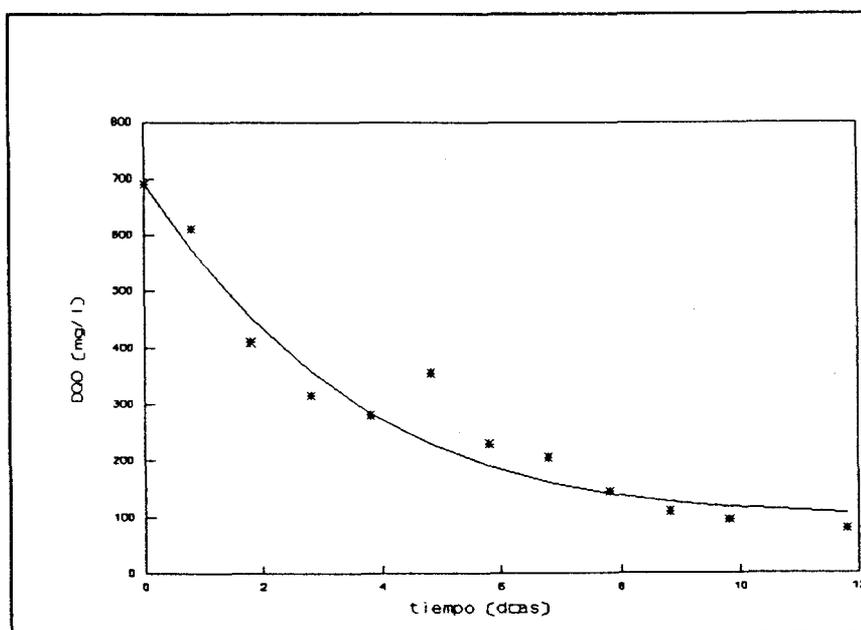


TABLA XXIII y Figura 25: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 30

Inóculo: 20°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red. DQO
0,0	10,5	740	0,0
0,8	8,9		
2,6	8,2	385	47,9
3,0		370	50,0
5,6	8,3	245	66,9
6,7	8,3	270	63,5
7,8	8,2	255	65,5
8,9	8,4	160	78,4
9,7	8,3	175	76,4
12,7	8,5	175	76,4
13,8	8,5	170	77,0

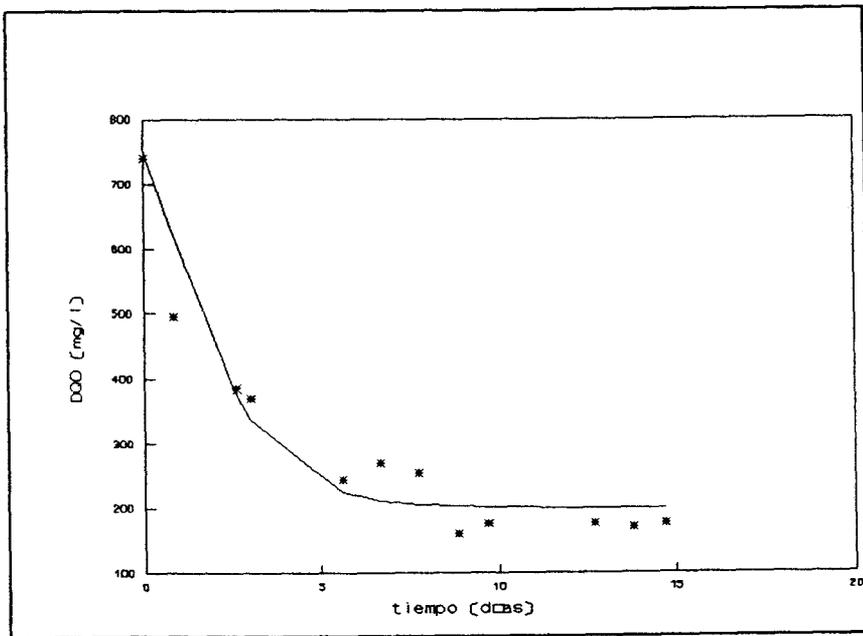


TABLA XXIV y Figura 26: Evolución del pH y de la DQO en la prueba

Inóculo: 20°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/l	%red. DQO
0,0	8,5	740	0,0
0,8	6,1	630	14,9
2,6	8,2	350	52,7
2,9		200	72,9
5,6	8,4	80	89,2
6,6	8,4	55	92,6
7,7	8,4		
8,7	8,5		
9,7	8,5		
12,7	8,5	30	95,5
13,7	8,5	40	94,6

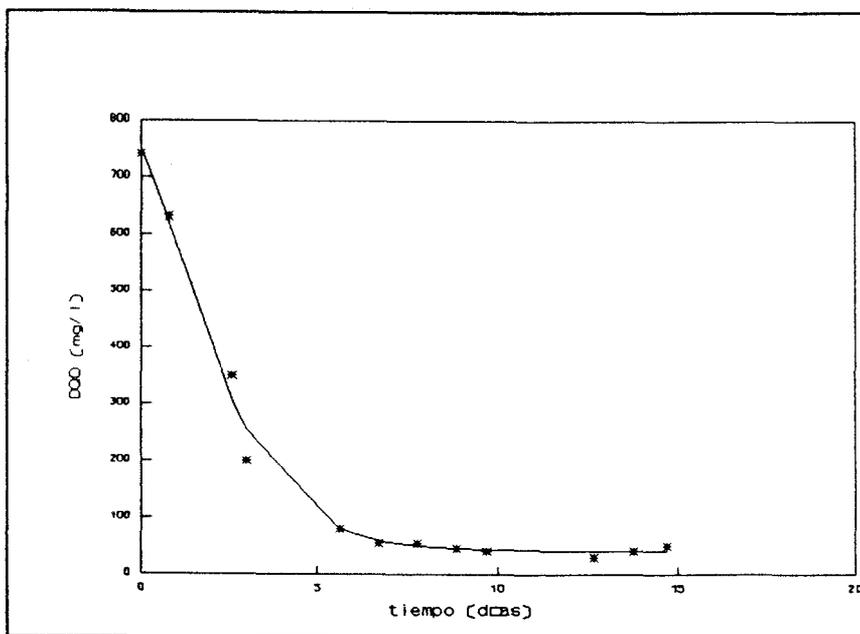


TABLA XXV y Figura 27: Evolución del pH y de la DQO en la prueba

TABLA XXVI: Resumen de las pruebas realizadas con inóculo incubado a 20°C, sin adaptación previa. Iluminación natural.

T	pH	DQO _i	RD	V _{1/2}	
°C	inic.	final (mg/L)	%	d ⁻¹	
20	8,5	8,2	530	93,9	0,37
20	8,5	8,2	690	85,8	0,61
20	10,5	8,5	530	83,2	0,30
20	10,5	8,5	690	87,0	0,40
20	10,5	8,5	740	77,0	0,33
30	8,5	8,5	740	95,0	0,40

descendiendo, pasa por un mínimo y asciende después lentamente hasta estacionarse entre 8,2 y 8,5. El pH final en las pruebas que comenzaron con pH 8,5 es, en todos los casos, 8,2. En las experiencias que comenzaron con pH 10,5, el valor final de esta variable es siempre de 8,5 unidades.

2º) Tomando los valores medios de los rendimientos, se puede apreciar que para una misma temperatura de trabajo, 20°C, las pruebas con pH inicial de 8,5 consiguen depurar más que las de pH inicial 10,5. A igualdad de pH_i, la prueba realizada a 30°C consiguió una mayor conversión que la correspondiente de 20°C. Al no haberse efectuado más que una sola prueba a 30°C, no se conoce el efecto del nivel de pH inicial sobre el rendimiento.

3º) Para una misma temperatura, 20°C, las pruebas realizadas con pH inicial 8,5 van más rápidas que las realizadas comenzando con pH 10,5. En este caso, la prueba llevada a cabo a 30°C, transcurre a menor velocidad que la correspondiente de 20°C, aunque hay que tener en cuenta que sólo se ha realizado una experiencia a 30°C.

4º) Con relación a la influencia de la DQO inicial sobre el pH final se ve que es nula. Con respecto al resto de los parámetros, rendimiento depurador y velocidad inicial, las conclusiones más claras se pueden obtener de las pruebas con pH inicial 10,5, de las que se tienen más valores. Se aprecia que el rendimiento depurador es mayor en el centro del intervalo, a DQO, de 690 mg/L e, igualmente, en estas condiciones se tiene una mayor velocidad inicial. Este comportamiento es análogo al que se da con inóculos incubados a 30°C. A 20°C y con pH inicial 8,5, el máximo rendimiento se da en la prueba de DQO, 530 mg/L, mientras que la máxima velocidad inicial se alcanza para 690 mg/L. En el apartado siguiente, se discutirán comparadamente los resultados obtenidos con los inóculos incubados a 30° y a 20°C.

5.1.3. Influencia de la temperatura de incubación del inóculo.

Con el fin de proceder a su análisis comparado, en la Tabla XXVII se recogen los valores medios del pH final, rendimiento en la depuración y velocidad inicial para las diferentes experiencias realizadas con los dos tipos de inóculos (incubados a 30°C y a 20°C).

TABLA XXVII: Valores medios del pH final, rendimiento en la depuración y velocidad inicial, de las experiencias con inóculos sin adaptación previa.

T_{incub} (°C)	T (°C)	pH _i	pH _f	RD (%)	$v_{1/2}$ (d ⁻¹)
30	20	8,5	8,2	86,5	0,57
30	20	10,5	8,4	84,4	0,36
30	30	8,5	8,4	95,2	0,93
30	30	10,5	8,6	88,7	0,44
20	20	8,5	8,2	89,8	0,49
20	20	10,5	8,5	82,4	0,34
20	30	8,5	8,5	95,0	0,40
20	30	10,5	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.: sin datos (experiencia no realizada).

La temperatura de incubación del inóculo no tiene ningún efecto sobre el valor del pH final de la prueba, influyendo tan sólo las condiciones de operación, en el mismo sentido en ambos casos. No obstante, los inóculos incubados a 20°C exhiben una menor dispersión de los resultados. Las experiencias realizadas a 20°C y con pH inicial 8,5 son las que dan el pH final más bajo (8,2), mientras que las llevadas a cabo a 20°C y pH_i 10,5 ó 30°C y pH_i 8,5 terminan con un pH de 8,4-8,5 unidades. Aunque a 30°C y con pH_i 10,5 el pH final es el más alto, 8,6, no se han podido

comparar las pruebas, por no haberse realizado la experiencia correspondiente al inóculo incubado a 20°C.

Con relación al rendimiento en la depuración y para ambos tipos de inóculo, el mayor valor (alrededor del 95 %) corresponde a la prueba efectuada a 30°C, con pH inicial 8,5 y el menor (en torno al 83 %) se da a 20°C y pH inicial 10,5. Sin embargo, en las pruebas realizadas a 20°C y pH, 8,5, el resultado es ligeramente más favorable para el inóculo incubado a 20°C. Todo parece indicar que la temperatura que más favorece la biodegradación es la de 30°C, de tal modo que, independientemente de la temperatura de incubación, a esa temperatura de trabajo, las materias orgánicas presentes en el medio se utilizan eficientemente por los microorganismos. Los cultivos utilizados no son puros y están enriquecidos en aquellos microorganismos cuya temperatura óptima es muy próxima a la de incubación. Al inocularlos al agua, se favorece el desarrollo de los microorganismos que tengan temperaturas óptimas próximas a la de ésta y aunque al principio sus concentraciones sean pequeñas, a lo largo de las dos semanas que dura la experiencia, esta diferencia inicial puede anularse. Esto explicaría que a 30°C se consigan rendimientos iguales con ambos tipos de inóculos, mientras que a 20°C, temperatura más desfavorable, tienen una ligera ventaja los cultivos enriquecidos en microorganismos con esa temperatura óptima. Esto será así si el tiempo de generación de las especies con temperaturas óptimas próximas a 30°C es menor que el de las que tienen temperaturas óptimas de alrededor de 20°C, con lo que aquéllas se desarrollan a mayor velocidad.

Por último, con respecto de la velocidad a la que transcurre la primera fase de la biodepuración sí hay una clara influencia de las condiciones de incubación del inóculo, en general. En efecto, a igualdad del resto de las condiciones, pH_i y temperatura de operación, las $v_{1/2}$ de las experiencias llevadas a cabo con inóculos incubados a 30°C son mayores que las correspondientes a inóculos incubados a 20°C. Las diferencias entre pruebas equivalentes, son más acentuadas cuando las condiciones son las mismas en que se alcanzaba el mayor rendimiento depurador (30°C y pH_i 8,5) y casi desaparecen para las correspondientes al menor rendimiento depurador (20°C y pH_i 10,5). Dentro de cada serie, la velocidad máxima se da en pruebas que comenzaron con un pH 8,5, pero con la salvedad de que la temperatura de incubación del inóculo determina cuál es la temperatura de trabajo más favorable en cada caso: 30°C para inóculos incubados a 30°C y 20°C para los incubados a 20°C. La explicación estaría en que la temperatura de incubación determina que el cultivo se enriquezca en microorganismos que tengan esa temperatura óptima de desarrollo y que tendrían una máxima actividad, por tanto, cuando se inoculasen en un medio que esté a una temperatura igual o muy próxima a su óptimo. Así, los microorganismos incubados a una determinada temperatura no experimentarían ningún choque cuando se incorporasen a un agua que estuviera a ese mismo nivel térmico, pero sí cuando hubiera una diferencia importante.

5.2. INOCULOS CON ADAPTACION PREVIA.

En los apartados que siguen se exponen y discuten los resultados obtenidos cuando se utilizan inóculos adaptados en diferentes condiciones de temperatura y pH, en muestras preparadas según el procedimiento operatorio descrito en el apartado 4.3.2.. En primer lugar, se considerarán las experiencias realizadas con iluminación natural y después las que se han llevado a cabo en condiciones de iluminación permanente.

5.2.1. Experiencias con iluminación natural y niveles extremos de temperatura y de pH inicial.

Se han realizado pruebas combinando dos niveles de temperatura (20° y 30°C) con dos de pH; (8,5 y 10,5), utilizando inóculos incubados a 30° ó 20°C y adaptados previamente a las condiciones de operación, habiéndose barrido el intervalo de DQO iniciales comprendido entre 510 y 2020 mg/L.

5.2.1.1. Inóculos incubados a 30°C.

Los resultados obtenidos para la variación de la DQO y del pH con el tiempo, se recogen en las Tablas XXVIII a XXXV y en las Figuras 28 a 35. En la Tabla XXXVI se han resumido los resultados obtenidos para las diferentes experiencias, habiéndose calculado el rendimiento en la depuración (RD: tanto por ciento eliminado, respecto del valor inicial), calculado a partir de los valores de los días 8º, 9º y 10º, así como la velocidad inicial

Prueba 35

30°C

Inóculo: 30°C A*

Tiempo días	pH	DQO mg/L	%redDQO
0,1	8,6	530	0,0
1,0	8,0	250	52,8
2,4	8,2	130	75,5
3,1	8,2	105	80,2
3,9	7,4	65	87,7
4,1	8,3	65	87,7
4,9	8,4	65	87,7
5,9	7,9	70	86,8
7,0	8,3	55	89,6
8,0	8,3	50	90,6
9,0	8,4	55	89,6
10,0	8,4	40	92,4

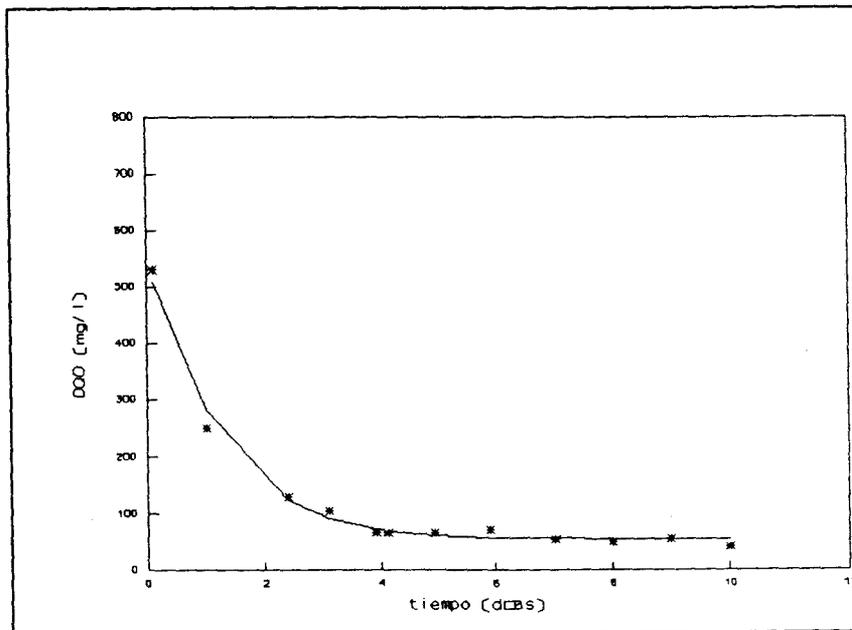


TABLA XXVIII y Figura 28: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 35. A* adaptado a 30°C y pH 8,5.

Inóculo: 30°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	8,5	1820	0,0
0,8	5,5	1200	34,1
1,0		1480	18,7
1,8	7,1	1090	41,1
2,0		760	58,2
2,8	7,9	455	75,0
3,1		425	76,6
3,8	8,3	490	73,1
6,8	8,5	140	92,3
7,0		170	90,6
7,9	8,5	120	93,4
8,9	8,4	105	94,2
9,9	8,5	80	95,6
10,9	8,5	80	95,6
13,8	8,5	65	96,4

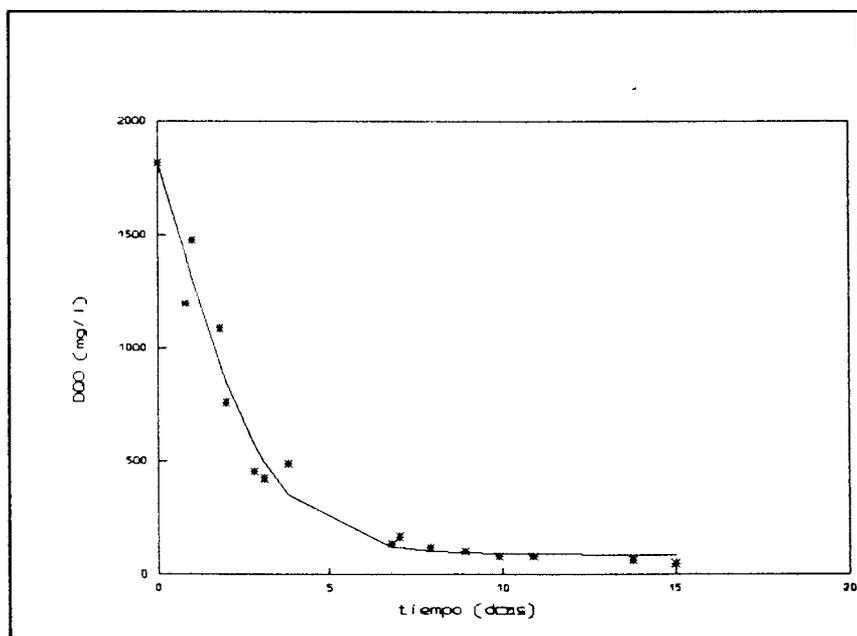


TABLA XXIX y Figura 29: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 36. A* adaptado a 30°C y pH 8,5.

Prueba 33

30°C

Inóculo: 30°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,1	10,5	600	0,0
1,0	8,6	496	17,5
2,4	8,8	190	68,3
3,1	8,7	185	69,2
3,9	8,8	95	84,2
4,1	8,8	95	84,2
4,9	8,9	95	84,2
5,9	8,8	95	84,2
7,0	8,9	80	86,7
8,0	8,7	90	85,0
9,0	8,9	50	91,7
10,0	8,9	30	95,0

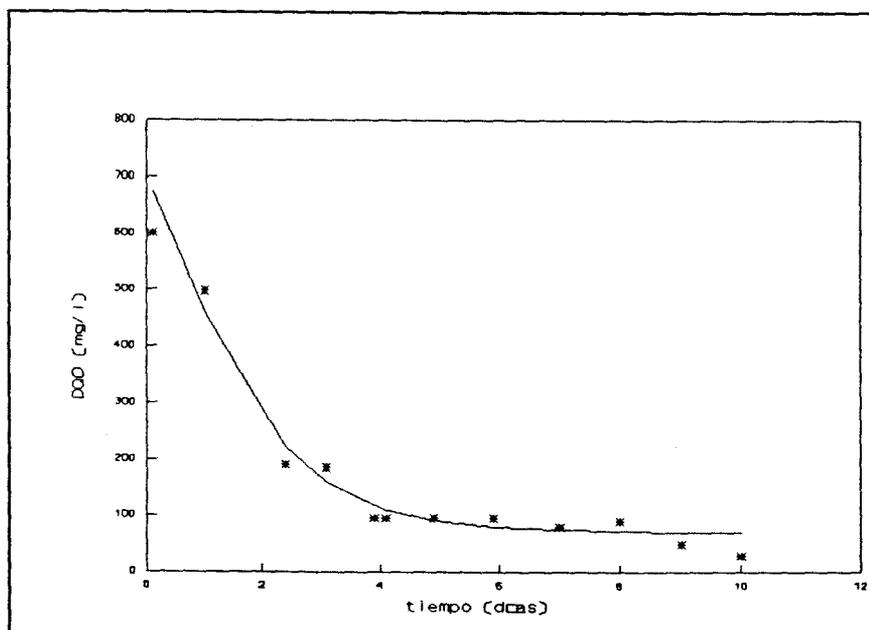


TABLA XXX y Figura 30: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 33. A* adaptado a 30°C y pH 10,5.

Prueba 34

30°C

Inóculo: 30°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	10,5	2020	0,0
0,8	7,2	1300	35,6
1,0		1600	20,8
1,8	8,2	575	71,5
2,0		585	71,0
2,8	8,6	425	79,0
3,1		440	78,2
3,8	8,7	370	81,7
6,8	8,8	265	86,9
7,0		285	85,9
7,9	8,7	250	87,6
8,9	8,7	200	90,1
9,9	8,8	160	92,1
10,9	8,9	120	94,1
13,8	8,8	120	94,1

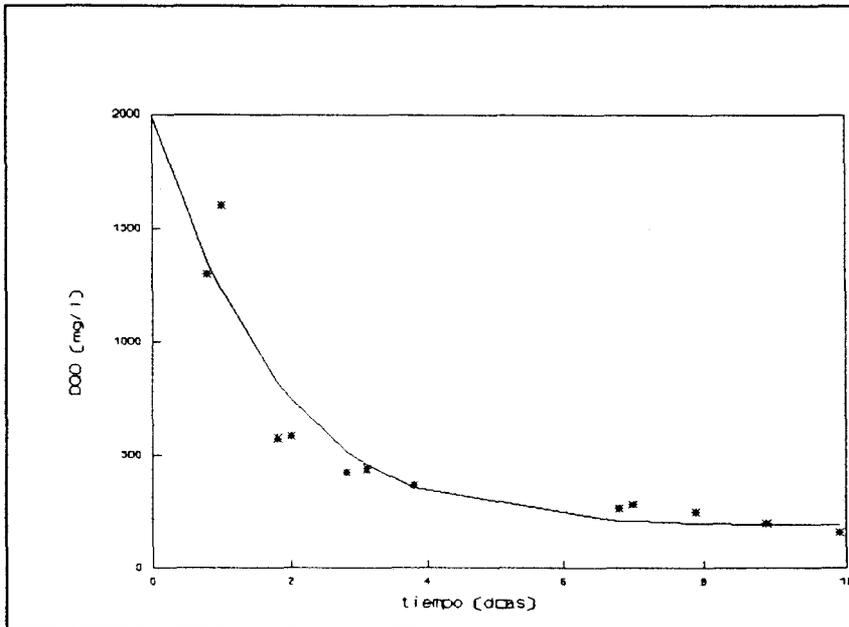


TABLA XXXI y Figura 31: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 34. A* adaptado a 30°C y pH 10,5.

Prueba 39

20°C

Inóculo: 30°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,1	8,6	510	0,0
1,0	7,6	290	43,1
2,4	7,7	200	60,8
3,1	7,9	185	63,7
3,9	8,0	130	74,5
4,1	8,0	130	74,5
4,9	8,1	120	76,5
5,9	8,2	95	81,4
7,0	8,1	80	84,3
8,0	8,3	80	84,3
9,0	8,3	80	84,3
10,0	8,3	40	92,2

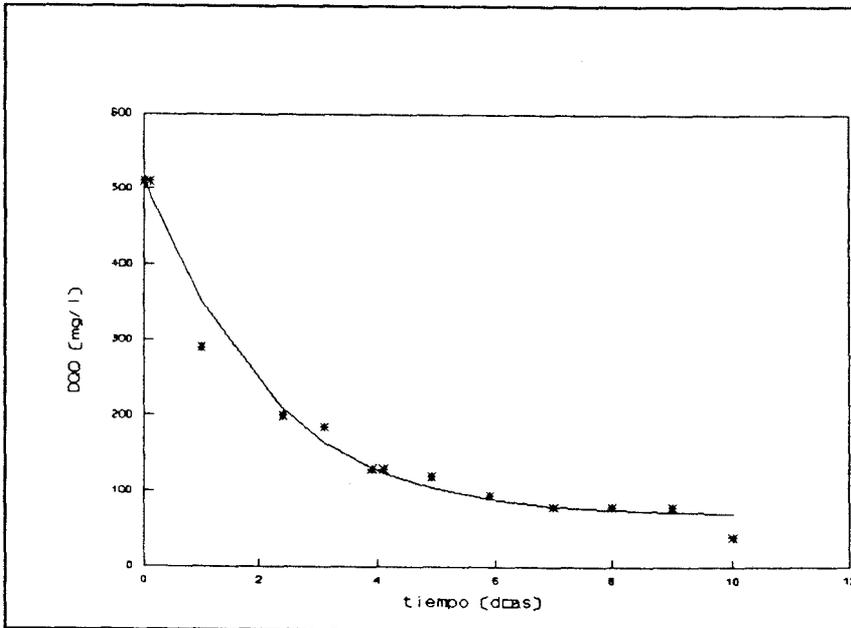


TABLA XXXII y Figura 32: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 39. A* adaptado a 20°C y pH 8,5.

Prueba 40

20°C

Inóculo: 30°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	8,5	1860	0,0
0,8		1240	33,3
1,0		1540	17,2
1,8	7,3	1280	31,2
2,0		1065	42,7
2,8	7,2	505	72,8
3,1		705	62,1
3,8	7,9	695	62,6
6,8	8,2	370	80,1
7,0		335	82,0
7,9	8,4	310	83,3
8,9	8,6	305	83,6
9,9	8,4	265	85,8
10,9	8,4	255	86,3
13,8	8,4	175	90,4

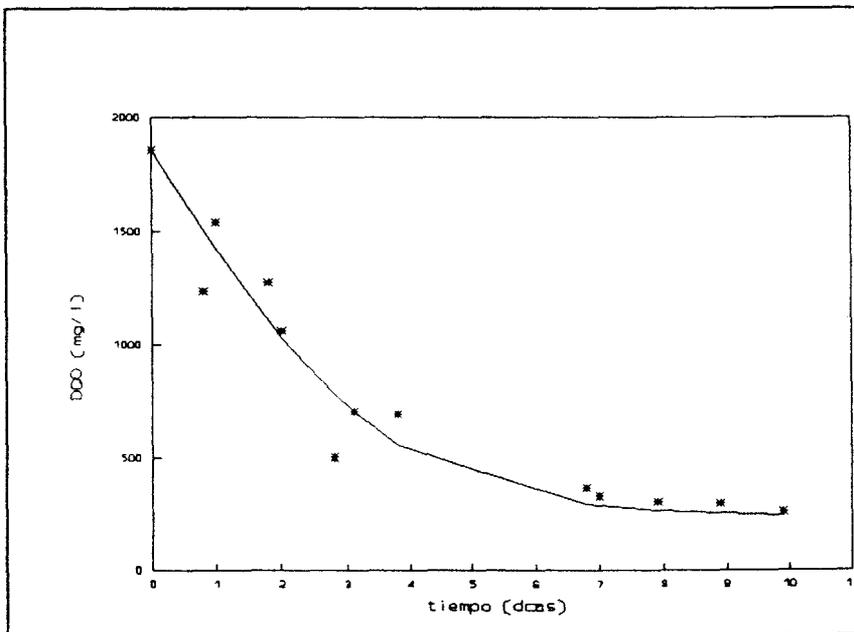


TABLA XXXIII y Figura 33: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 40. A* adaptado a 20°C y pH 8,5.

Prueba 37

20°C

Inóculo: 30°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,1	10,5	655	0,0
1,0	8,5	490	25,2
2,4	8,3	250	61,8
3,1	8,3	230	64,9
3,9	8,4	130	80,2
4,1	8,4	130	80,2
4,9	8,4	80	87,8
5,9	8,5	145	77,8
7,0	8,5	55	91,6
8,0	8,6	70	89,3
9,0	8,6	80	87,8
10,0	8,6	40	93,9

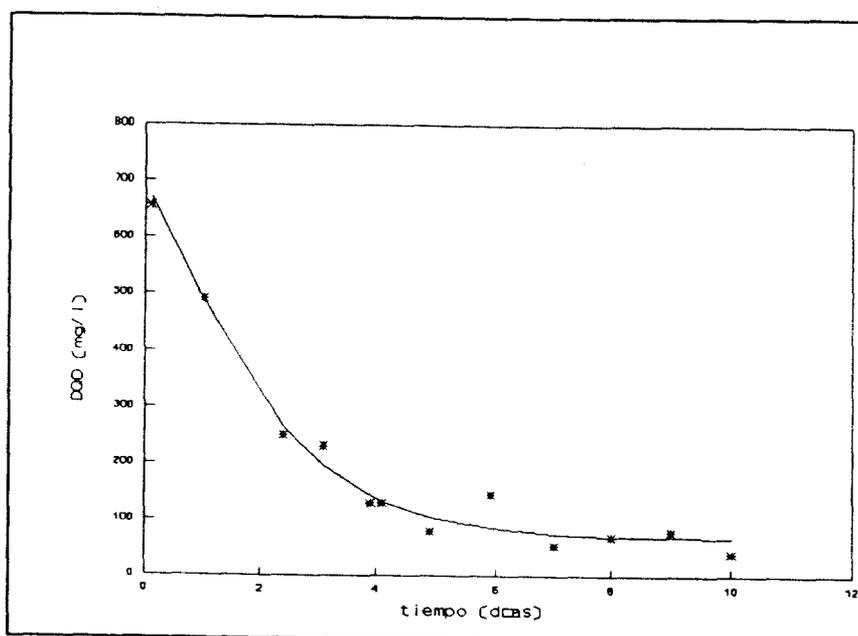


TABLA XXXIV y Figura 34: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 37. A* adaptado a 20°C y pH 10,5.

Prueba 38

20°C

Inóculo: 30°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	10,5	1760	0,0
0,8		1520	13,6
1,0		1340	23,9
1,8	7,8	1170	33,5
2,0		960	45,5
2,8	7,9	785	55,4
3,1		850	51,7
3,8	8,0	840	52,3
6,8	8,4	335	81,0
7,0		385	78,1
7,9	8,7	320	81,8
8,9	8,6	300	83,0
9,9	8,6	300	83,0
10,9	8,7	360	79,5
13,8	8,7	320	81,8

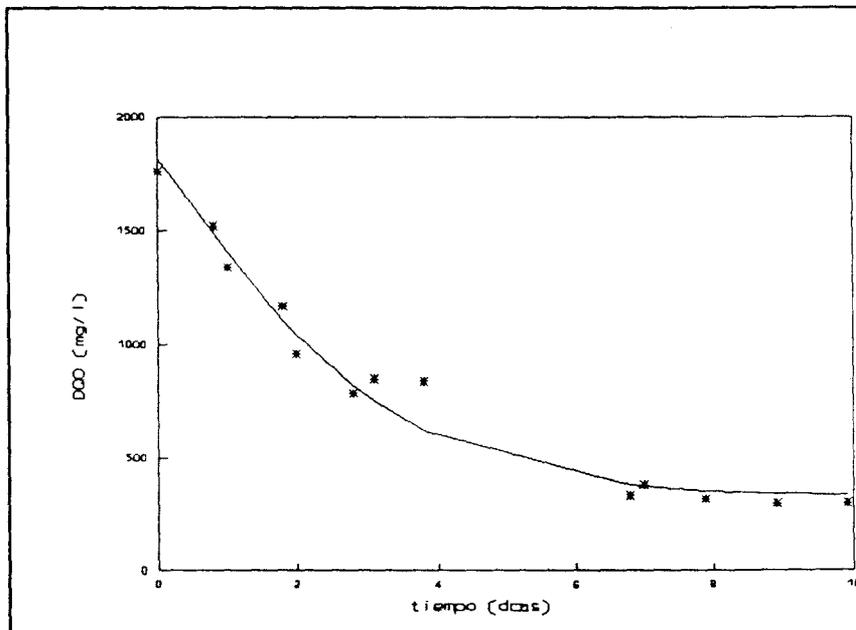


TABLA XXXV y Figura 35: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 38. A* adaptado a 20°C y pH 10,5.

($v_{1/2}$), estimada a partir del inverso del tiempo necesario para reducir la DQO desde su valor inicial hasta la mitad del mismo.

TABLA XXXVI: Resumen de los resultados obtenidos con inóculos incubados a 30°C y adaptados. Iluminación natural. Niveles de temperatura: 30°C y 20°C. Niveles de pH_i: 8,5 y 10,5.

Adaptación		T	pH _i	DQO _i	pH _f	RD	$v_{1/2}$
(°C)	pH	(°C)		(mg/L)		(%)	(d ¹)
30	8,5	30	8,5	530	8,4	90,9	1,00
30	8,5	30	8,5	1820	8,5	94,4	0,53
30	10,5	30	10,5	530	8,9	90,6	0,53
30	10,5	30	10,5	2020	8,9	89,9	0,67
20	8,5	20	8,5	510	8,3	86,9	0,67
20	8,5	20	8,5	1860	8,4	84,2	0,45
20	10,5	20	10,5	655	8,6	90,3	0,50
20	10,5	20	10,5	1760	8,7	82,6	0,42

Al estudiar los resultados de las diferentes experiencias, se observa lo siguiente:

1º) En lo que respecta a la reacción del medio, sigue el mismo tipo de evolución que en las pruebas realizadas con inóculos sin adaptar, quedando los valores finales comprendidos entre 8,3 y 8,9, valores que son ligeramente más altos que los de los inóculos incubados a 30°C y sin adaptación previa. En las experiencias llevadas a cabo con pH inicial 8,5, los valores

terminales oscilan entre 8,3 y 8,5; en las efectuadas partiendo de pH 10,5, las aguas acaban teniendo pH de entre 8,6 y 8,9. Al igual que en las pruebas equivalentes con inóculos incubados a 30°C y no adaptados, las experiencias llevadas a cabo a 30°C dan valores finales del pH superiores que las efectuadas a 20°C, aunque en las que se parte de un pH 8,5 las diferencias son de tan sólo 0,1. No se puede afirmar que la DQO inicial influya sobre el resultado final, ya que los resultados, para los dos niveles de DQO_i estudiados, son iguales o se diferencian en una décima.

2º) Con relación al rendimiento en la depuración al cabo de diez días de ensayo, las mayores conversiones se consiguen en las pruebas realizadas a 30°C (90 % ó más); en la de pH_i 8,5 el valor medio es del 92,6 % y en la de pH_i 10,5, el 90,2 %. Las pruebas realizadas a 20°C dieron rendimientos medios inferiores, aunque próximos: 85,6 % cuando el pH inicial es 8,5 y 86,4 % cuando es de 10,5. Si se tiene en cuenta que los microorganismos se han mantenido previamente a la temperatura y pH de trabajo, parece evidente que la temperatura que más favorece la biodegradación es la de 30°C, como ya se postuló al tratar de los inóculos sin adaptación.

3º) En cuanto a la posible influencia de la carga orgánica inicial sobre el rendimiento obtenido en la depuración, la diferencia máxima se tiene cuando se trabaja a 20°C y pH inicial de 10,5 unidades (del 82,6 % para 1760 mg/L al 90,3 % para 655 mg/L). A 20°C y partiendo de pH 8,5, también es mayor el

porcentaje degradado cuando la DQO inicial es baja, aunque la diferencia es menor (86,9 % frente a 84,2 %). No hay diferencias en función de la DQO inicial en las pruebas realizadas a 30°C y pH_i 10,5 y la situación es la contraria en la de igual temperatura y pH inicial 8,5, con una ligera ventaja para la experiencia realizada con la máxima carga orgánica inicial.

4º) La experiencia que ha presentado un mayor valor de la velocidad inicial ha sido la realizada a 30°C y pH inicial 8,5, partiendo de una carga orgánica baja (530 mg/L) y la que ha dado el valor más bajo ha sido la efectuada a 20°C, partiendo de una muestra con pH 10,5 y DQO 1760 mg/L. Ordenando las experiencias por valores medios decrecientes de $v_{1/2}$ se confirma lo que se dijo para las pruebas sin adaptación previa: las condiciones más favorables son 30°C y pH inicial 8,5 y las más desfavorables las de 20°C y pH inicial 10,5, encontrándose las otras dos experiencias en una situación intermedia (de hecho, los valores de las velocidades iniciales de las pruebas de 30°C y pH_i 10,5 y de 20°C y pH_i 8,5 son muy parecidos). En cualquier caso, la adaptación previa de los microorganismos conduce a una ligera mejora de la velocidad inicial en el caso de condiciones más desfavorables y a una reducción en el caso de las más favorables.

Por tanto, la adaptación previa del inóculo incubado a 30°C, no mejora sensiblemente el rendimiento del proceso. En cuanto a la velocidad, la mejora ligeramente en el caso más desfavorable (20°C, pH_i 10,5), pero la reduce en el más favorable (30°C, pH_i 8,5).

Prueba 44

30°C

Inóculo: 20°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	8,5	1820	0,0
0,8		1480	18,7
1,0		1640	9,9
1,8	6,8	1410	22,5
2,0		1385	23,9
2,8	7,2	785	56,9
3,1		770	57,7
3,8	8,0	760	58,2
6,8	8,4	265	85,4
7,0		330	81,9
7,9	8,4	240	86,8
8,9	8,5	120	93,4
9,9	8,5	120	93,4
10,9	8,5	120	93,4
13,8	8,5	175	90,4

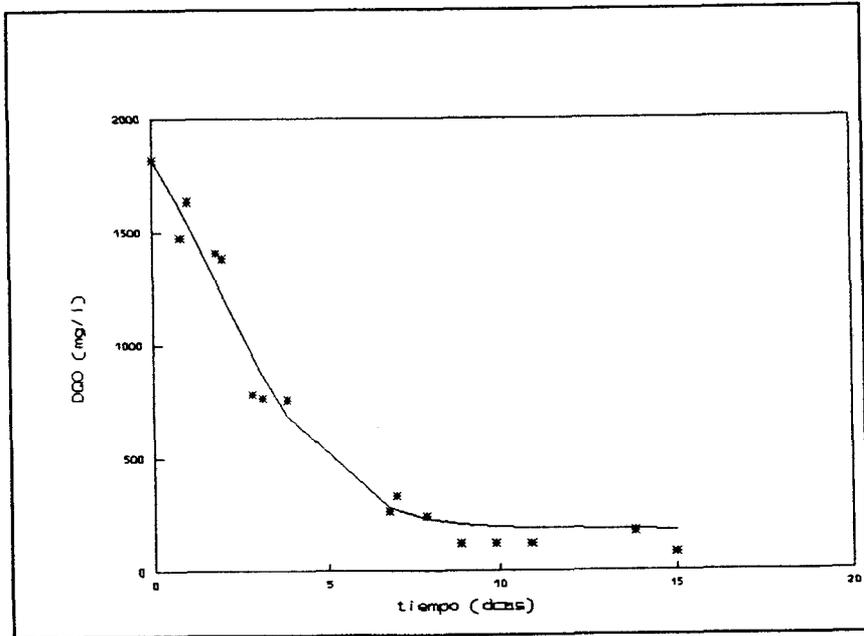


TABLA XXXVIII y Figura 37: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 44. A* adaptado a 30°C y pH 8,5.

Prueba 41

30°C

Inóculo: 20°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,1	10,5	655	0,0
1,0	8,4	520	20,6
2,4	8,6	90	86,3
3,1	8,6	40	93,9
3,9	8,7	55	91,6
4,1	8,7	55	91,6
4,9	8,7	80	87,8
5,9	8,6	105	84,0
7,0	8,8	65	90,1
8,0	8,8	65	90,1
9,0	8,8	70	89,3
10,0	8,8	40	93,9

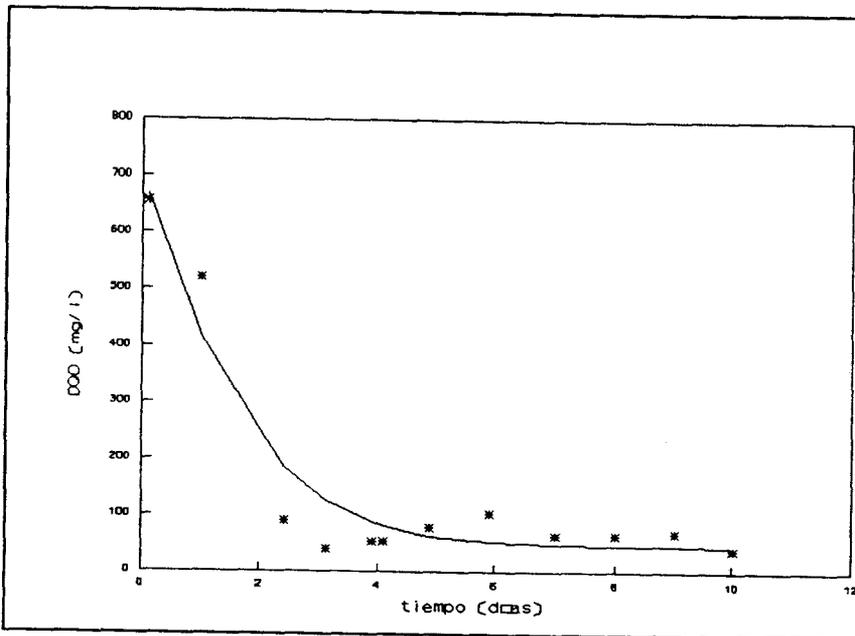


TABLA XXXIX y Figura 38: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 41. A* adaptado a 30°C y pH 10,5.

Prueba 42

30°C

Inóculo: 20°C A*

tiempo días	pH	DQO MG/l	%red.DQO
0,0	10,5	1820	0,0
0,8		1360	25,3
1,0		1840	-1,1
1,8	7,2	1725	5,2
2,0		1135	37,6
2,8	7,6	680	62,6
3,1		690	62,1
3,8	7,9	680	62,6
6,8	8,5	285	84,3
7,0		290	84,1
7,9	8,7	250	86,3
8,9	8,7	235	87,1
9,9	8,7	195	89,3
10,9	8,8	180	90,1
13,8	8,7	160	91,2

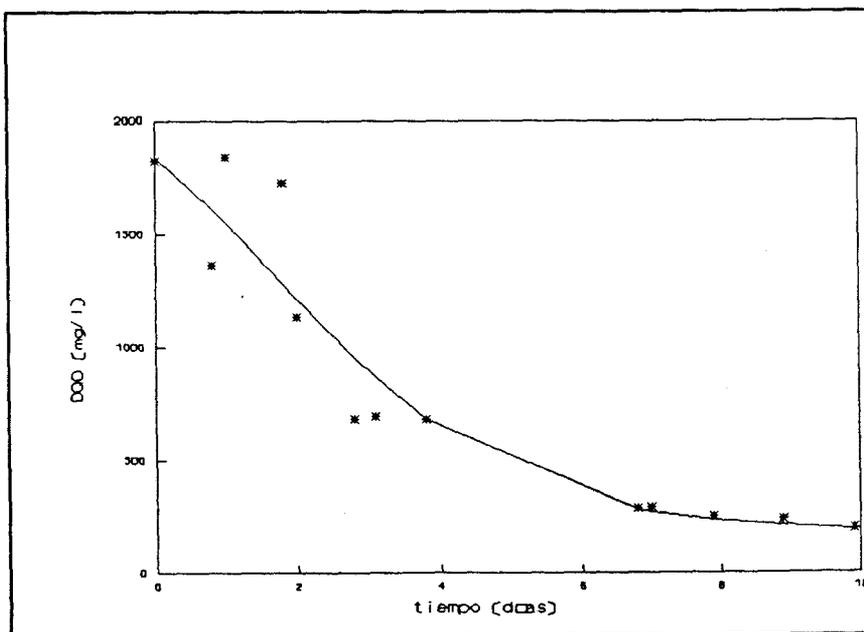


TABLA XL y Figura 39: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 42. A* adaptado a 30°C y pH 10,5.

Prueba 47

20°C

Inóculo: 20°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,1	8,6	690	0,0
1,0	7,8	910	-31,9
2,4	7,6	530	23,2
3,1	7,7	345	50,0
3,9	7,7	145	79,0
4,1	7,7	170	75,4
4,9	7,9	110	84,1
5,9	8,3	280	59,4
7,0	8,1	135	80,4
8,0	8,1	150	78,3
9,0	8,2	150	78,3
10,0	8,0	145	79,0

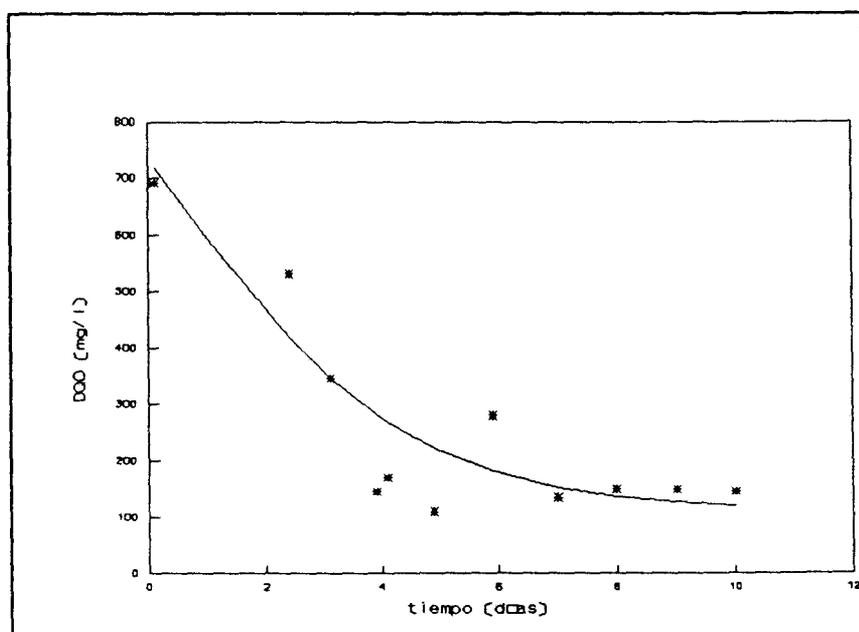


TABLA XLI y Figura 40: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 47. A* adaptado a 20°C y pH 8,5.

Prueba 48

20°C

Inóculo: 20°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO 520
0,0	8,5	1920	0,0
1,0		1540	19,8
1,8	4,2	1440	25,0
2,0		1175	38,8
2,8	7,3	935	51,3
3,1		880	54,2
3,8	7,5	875	54,4
6,8	8,1	615	68,0
7,0		620	67,7
7,9	8,4	665	65,4
8,9	8,2	540	71,9
9,9	8,2	500	74,0
10,9	8,3	595	69,0
13,8	8,4	495	72,8

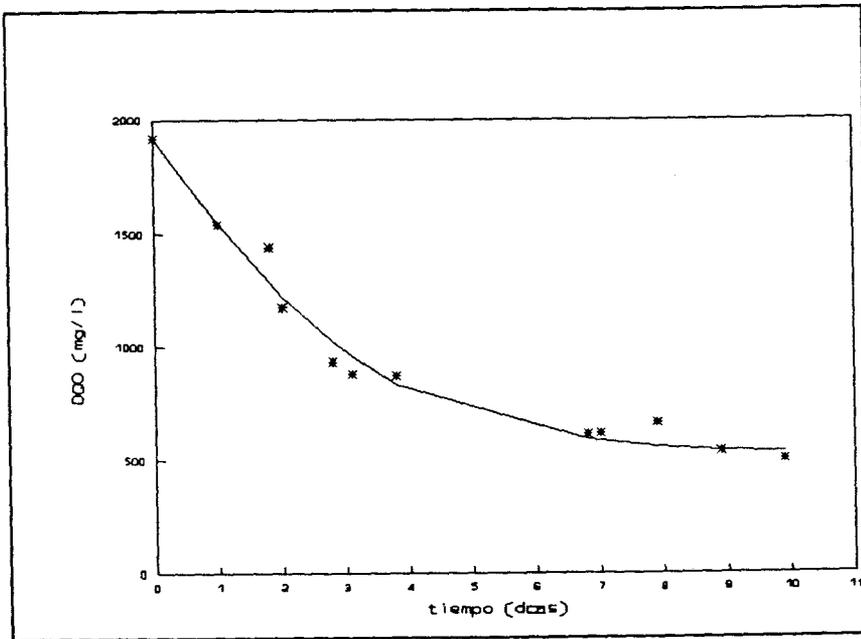


TABLA XLII y Figura 41: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 48. A* adaptado a 20°C y pH 8,5.

Prueba 45

20°C

Inóculo: 20°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,1	10,5	705	0,0
1,0	9,2	710	-0,7
2,4	8,3	425	39,7
3,1	8,3	430	39,0
3,9	8,4	370	47,5
4,1	8,4	370	47,5
4,9	8,2	290	58,9
5,9	8,4	230	67,4
7,0	8,5	150	78,7
8,0	8,6	110	84,4
9,0	8,6	120	83,0
10,0	8,6	80	88,7

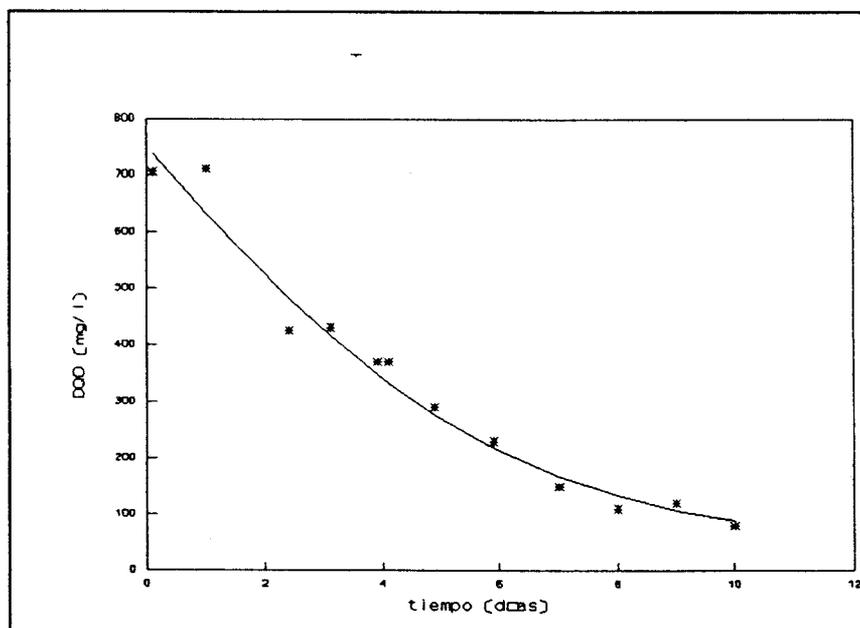


TABLA XLIII y Figura 42: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 45. A* adaptado a 20°C y pH 10,5.

Prueba 46

20°C

Inóculo: 20°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	10,5	1780	0,0
0,8		1460	18,0
1,0		1380	22,5
1,8	7,7	1055	40,7
2,0		775	56,5
2,8	8,0	745	58,1
3,1		690	61,2
3,8	8,1	680	61,8
6,8	8,2	415	76,7
7,0		450	74,7
7,9	8,5	410	77,0
8,9	8,3	390	78,1
9,9	8,6	420	76,4
10,9	8,6	430	75,8
13,8	8,6	400	78,0

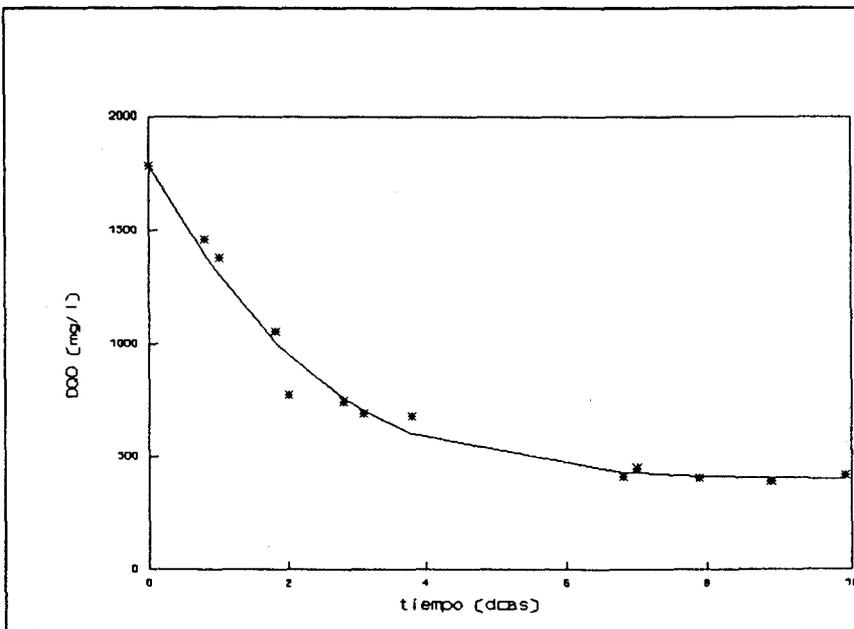


TABLA XLIV y Figura 43: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 46. A* adaptado a 20°C y pH 10,5.

Del análisis de los datos experimentales, se deduce lo siguiente:

1º) Los pH evolucionan de la misma manera que en el resto de las experiencias, estabilizándose a valores finales comprendidos entre 8,0 y 8,4 (pruebas de pH_i 8,5) ó 8,6-8,8 (pruebas de pH_i 10,5). Comparando con los inóculos incubados a 20°C y sin adaptar, se ve que a pH inicial alto, la adaptación hace que la reacción final del medio sea más alcalina, aumentando la dispersión en las experiencias realizadas al nivel inferior de pH inicial. Como en todos los casos discutidos hasta ahora, las pruebas llevadas a cabo a 30°C finalizan con un pH más alto que las correspondientes de 20°C. Salvo en un caso (experiencias a 20°C y pH inicial 8,5), no se aprecian diferencias superiores a una décima entre los pH finales en función de la DQO inicial.

2º) Con relación al rendimiento en la depuración al cabo de diez días de ensayo, las mayores conversiones se consiguen en las pruebas realizadas a 30°C (tres valores por encima del 91 % y uno con 87,6 %). Los rendimientos de las pruebas efectuadas a 20°C han sido inferiores a las equivalentes de 30°C, con valores medios del 74,4 % (a pH_i 8,5) y del 81,3 % (a pH_i 10,5). Es interesante destacar que, en estas condiciones, la degradación ha sido mayor al pH inicial más alto, en contra de lo observado con inóculos sin adaptar e incluso en los incubados a 30°C y posteriormente adaptados. En este último caso, no obstante, sucedía lo mismo al nivel inferior de DQO_i.

3º) En cuanto al efecto de la carga orgánica inicial sobre el rendimiento en la depuración, los rendimientos conseguidos para los niveles inferiores de DQO son siempre superiores, a igualdad del resto de las condiciones. Las diferencias máximas se dan en las experiencias realizadas a 20°C, siendo del mismo orden en valor absoluto para los dos pH de partida.

4º) Al igual que con el inóculo incubado a 30°C y adaptado a 30°C y pH inicial 8,5, en este caso la velocidad inicial máxima se consigue trabajando a 30°C, con pH inicial 8,5 y con la DQO inicial más pequeña de las dos 695 mg/L). En las experiencias realizadas a 30°C, siempre es mayor la velocidad en la prueba de menor DQO_i, mientras que cuando se trabaja a 20°C, la situación es justamente la inversa, de tal modo que las menores velocidades corresponden a las pruebas realizadas a 20°C y demandas químicas de oxígeno iniciales en torno a 700 mg/L. El intervalo de valores de $v_{1/2}$ es más amplio (0,23 a 1,25 d⁻¹) que los correspondientes a inóculos de 30°C adaptados (0,42 a 1,00 d⁻¹) o a los no adaptados (0,31 a 1,11 d⁻¹ en los incubados a 30°C y 0,34 a 0,93 d⁻¹ en los incubados a 20°C).

De lo anterior, puede concluirse que la adaptación previa del inóculo incubado a 20°C, no mejora sensiblemente el rendimiento del proceso. En cuanto a la velocidad, comparando valores medios se aprecian mejoras en las condiciones extremas (20°C y pH_i 10,5; 30°C y pH_i 8,5).

5.2.1.3. Influencia de la adaptación previa del cultivo.

En la Tabla XLVI se resumen los resultados obtenidos para todas las pruebas discutidas hasta ahora (inóculos incubados a 30°C o a 20°C, sin y con adaptación previa a las condiciones de trabajo). Al objeto de establecer una comparación entre ellos, los rendimientos en la depuración se han calculado, en todos los casos, tomando las medias aritméticas de los resultados correspondientes a los días 8º, 9º y 10º.

TABLA XLVI: Resumen de los resultados obtenidos con inóculos adaptados y no adaptados. Iluminación natural. Niveles de temperatura: 30°C y 20°C. Niveles de pH_i: 8,5 y 10,5.

T _{incub} °C	Adaptación °C pH		Operación °C pH _i		pH _f	RD %	v _{1/2} d ⁻¹
30			30	8,5	8,4	92,6	0,76
20			30	8,5	8,5	94,0	0,40
30	30	8,5	30	8,5	8,4	93,8	0,93
20	30	8,5	30	8,5	8,4	91,9	0,82
30			30	10,5	8,9	90,2	0,60
20			30	10,5	n.d.	n.d.	n.d.
30	30	10,5	30	10,5	8,6	87,6	0,44
20	30	10,5	30	10,5	8,8	89,3	0,52
30			20	8,5	8,4	85,6	0,56
20			20	8,5	8,2	89,0	0,49
30	20	8,5	20	8,5	8,2	86,8	0,57
20	20	8,5	20	8,5	8,2	74,4	0,34
30			20	10,5	8,6	86,4	0,46
20			20	10,5	8,5	79,7	0,34
30	20	10,5	20	10,5	8,4	82,0	0,36
20	20	10,5	20	10,5	8,6	81,3	0,38

n.d.: sin datos (prueba no realizada).

De los resultados que se recogen en la tabla XLVI, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1º) pH finales: las experiencias que dan valores finales del pH más altos son las realizadas a 30°C y pH_i 10,5, obteniéndose los más bajos en las de 20°C y pH_i 8,5. Los otros dos grupos de pruebas dan valores similares. No se aprecia influencia de las condiciones de incubación ni de adaptación del inóculo.

2º) Rendimiento en la depuración: Dentro de cada serie de experiencias, las mayores depuraciones se consiguen empleando inóculos no adaptados: en las pruebas de pH inicial 8,5, el rendimiento máximo se consigue con inóculos incubados a 20°C, sin adaptar, frente a las de pH inicial 10,5, en las que son los incubados a 30°C. Los mejores resultados corresponden, en conjunto, a las experiencias llevadas a cabo a 30°C y, dentro de ellas, a las que comenzaron con un pH de 8,5. En ellas, no se aprecian influencias importantes de la temperatura de incubación ni de las condiciones de adaptación. Las conversiones más bajas, se dan, por lo general, en las experiencias de 20°C y pH_i 10,5, destacando las realizadas con inóculo incubado a 30°C, sin adaptación previa, que da un valor de 86,4 %, frente al resto, que se sitúa en torno al 81 %. No obstante, consideradas aisladamente, son las realizadas a 20°C y pH_i 8,5, con inóculo incubado a 20°C y adaptado, las que dan la conversión más baja de todas (74,4 %). Las experiencias llevadas a cabo a 30°C y pH_i 10,5 ó 20°C y pH_i 8,5, dan conversiones intermedias y semejantes, con la excepción citada.

3º) Velocidad inicial: dentro de las series de experiencias llevadas a cabo a pH, 8,5, las mayores velocidades las dan los inóculos incubados a 30°C y preadaptados, mientras que cuando el pH inicial es de 10,5, son los cultivos incubados a 30°C y no adaptados, los que depuran con más rapidez. También los valores mayores, medias superiores a 0,75 d⁻¹ son los de pruebas efectuadas a pH, 8,5 y 30°C, con excepción de las inoculadas con cultivos incubados a 20°C, sin preadaptación ($v_{1/2} = 0,40 \text{ d}^{-1}$). El grupo de experiencias con menores velocidades (inferiores a 0,39 d⁻¹), corresponden a temperaturas de operación de 20°C y pH, 10,5, con la salvedad de las llevadas a cabo con inóculo incubado a 30°C y no adaptado ($v_{1/2}$ de 0,46 d⁻¹). También son de las más bajas las $v_{1/2}$ (0,34 d⁻¹) de las experiencias realizadas a 20°C y pH, 8,5, cuando se emplea inóculo incubado a 20°C y predaptado. Los grupos restantes dan velocidades medias de entre 0,44 y 0,60 d⁻¹.

4º) Con carácter general, las condiciones de trabajo más favorables son pH, 8,5 y 30°C y las más desfavorables, pH, 10,5 y 20°C. Considerando conjuntamente rendimientos y velocidades, si el pH inicial es 8,5, conviene inocular con cultivos incubados a 30°C, preferiblemente preadaptados; cuando el pH inicial es 10,5, el mejor inóculo es el incubado a 30°C, sin preadaptar.

En el apartado siguiente, se presentan y discuten los resultados correspondientes a pruebas llevadas a cabo con inóculos adaptados en las condiciones antes descritas, pero partiendo de un nivel de pH intermedio, 9,5 y temperatura de 25°C.

5.2.2. Experiencias a 25°C y pH; 9,5 utilizando inóculos adaptados.

5.2.2.1. Pruebas efectuadas con iluminación natural.

Una vez estudiados los comportamientos a los dos niveles extremos de pH inicial (8,5 y 10,5) y de temperatura de operación (20°C y 30°C), se llevaron a cabo experiencias con los mismos cultivos adaptados, pero a niveles intermedios de ambas variables: 25°C y pH inicial 9,5. Las DQO iniciales estuvieron comprendidas entre 1370 y 1630 mg/L y el procedimiento operatorio se describe en el apartado 4.3.2.. Al igual que en las pruebas presentadas en los apartados anteriores, las condiciones de iluminación han sido las normales del laboratorio (orientado al Norte).

Hasta el décimo día, el control del proceso se realizó tomando dos muestras diarias: una a primera hora de la mañana y otra por la tarde (en las experiencias discutidas hasta ahora se tomaba una única muestra al día).

En las tablas XLVII a LIV, así como en las figuras 44 a 51, se presentan los resultados obtenidos durante las dos semanas de duración de las pruebas. Asimismo, en la Tabla LV se resumen los resultados obtenidos.

Prueba 52

25°C

Inóculo: 30°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	9,5	1610	0,0
0,8	6,6	1080	32,9
1,0	6,7	995	38,2
1,8	7,2	865	46,3
2,0	7,3	770	52,2
2,8	7,4	400	75,2
3,0	7,9	325	79,8
3,8	8,3	620	61,5
4,0	8,4	270	83,2
6,8	8,6	340	78,9
7,0	8,6	255	84,2
7,8	8,6	255	84,2
8,0	8,5	250	84,5
8,8	8,6	210	87,0
9,0	8,5	290	82,0
9,8	8,4	200	87,6
10,8	8,4	270	83,2
13,8	8,5	255	84,2

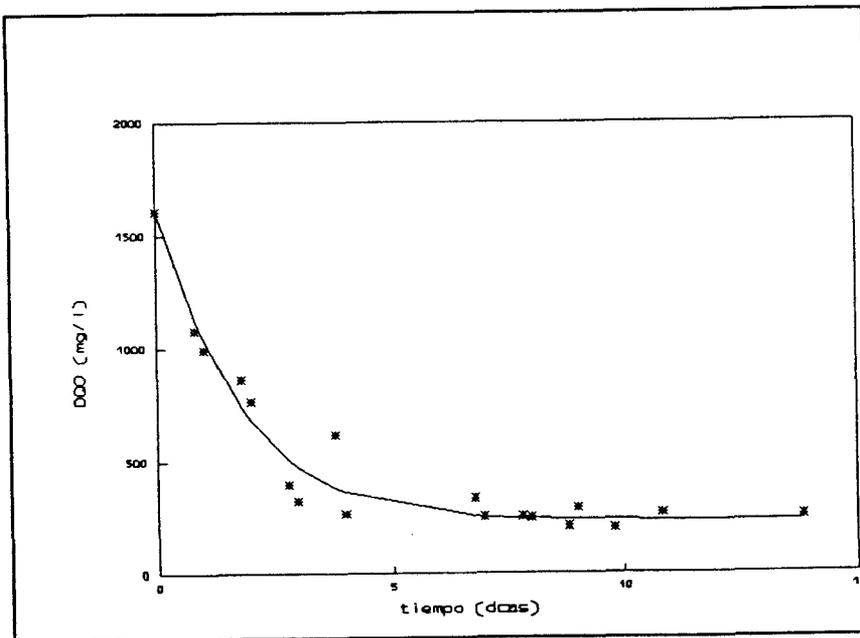


TABLA XLVII y Figura 44: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 52. A* adaptado a 20°C y pH 8,5.

Prueba 51

25°C

Inóculo: 30°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	9,5	1630	0,0
1,0	7,4	1475	9,5
1,8	7,8	935	42,6
2,0	7,6	1070	34,4
2,8	8,3	350	78,5
3,0	8,1	355	78,2
3,8	8,4	325	80,1
4,0	8,4	325	80,1
6,8	8,7	235	85,6
7,0	8,7	250	84,7
7,8	8,7	290	82,2
8,0	8,7	265	83,7
8,8	8,7	260	84,0
9,0	8,8	230	85,9
9,8	8,9	160	90,2
10,8	8,8	135	91,7
13,8	8,7	130	92,0

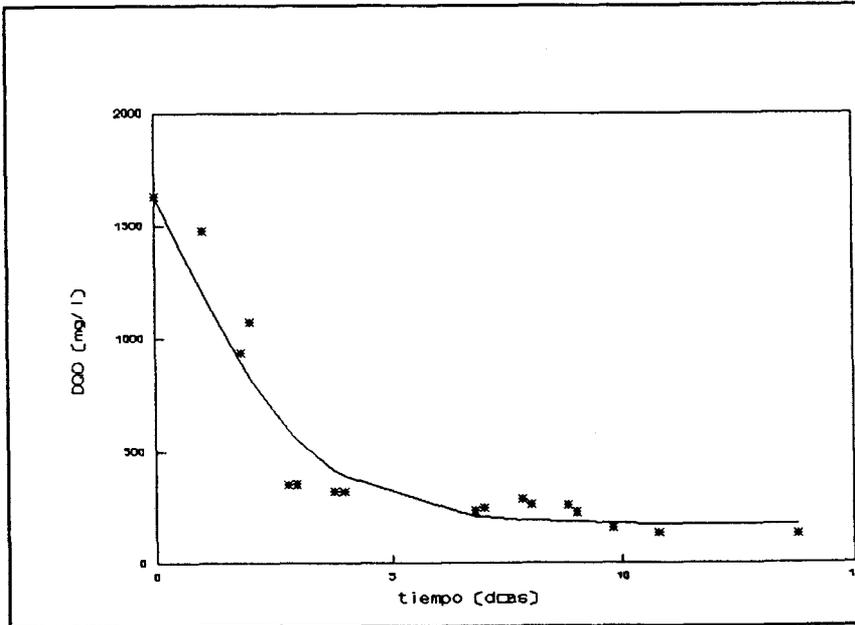


TABLA XLVIII y Figura 45: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 51. A* adaptado a 20°C y pH 10,5.

Prueba 50

25°C

Inóculo: 30°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	9,5	1440	0,0
0,8	7,1	1270	11,8
1,0	7,4	850	41,0
1,8	7,5	770	46,5
2,0	7,8	670	53,5
2,8	8,0	560	61,1
3,0	7,7	460	68,1
3,8	8,3	490	66,0
4,0	8,3	340	76,4
6,8	8,4	355	75,3
7,0	8,5	208	85,6
7,8	8,5	360	75,0
8,0	8,5	255	82,3
8,8	8,5	325	77,4
9,0	8,6	215	85,1
9,8	8,7	370	74,3
10,8	8,8	90	93,8
13,8	8,6	105	92,7

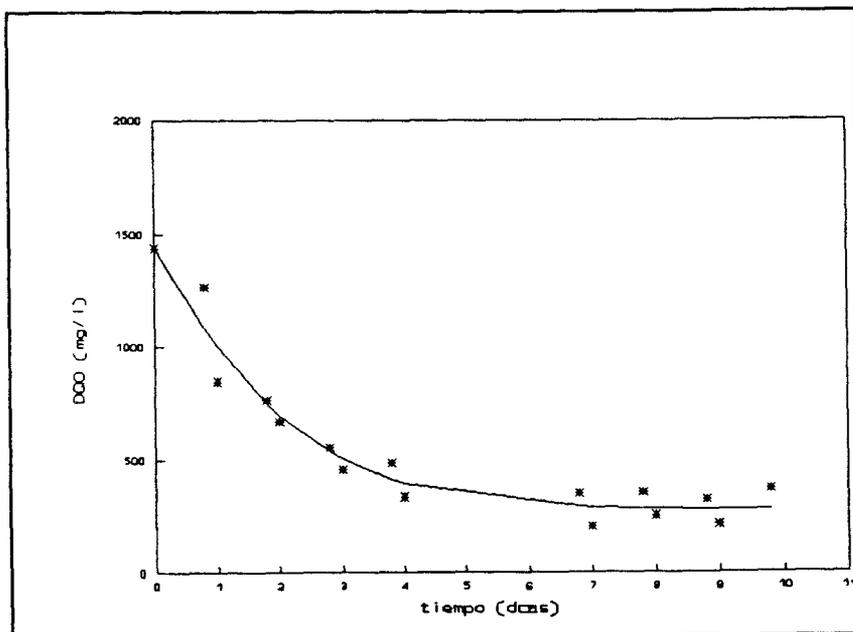


TABLA XLIX y Figura 46: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 50. A* adaptado a 30°C y pH 8,5.

Prueba 49

25°C

Inóculo: 30°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	9,5	1370	0,0
0,8	7,1	1510	-10,2
1,0	7,7	970	29,2
1,8	7,6	1150	16,1
2,0	7,9	990	27,7
2,8	8,2	545	60,2
3,0	8,1	490	64,2
3,8	8,1	700	48,9
4,0	8,2	340	75,2
6,8	8,7	220	83,9
7,0	8,6	160	88,3
7,8	8,8	120	91,2
8,0	8,4	135	90,1
8,8	8,7	125	90,9
9,0	8,5	110	92,0
9,8	8,6	160	88,3
10,8	8,7	105	92,3
13,8	8,6	95	93,1

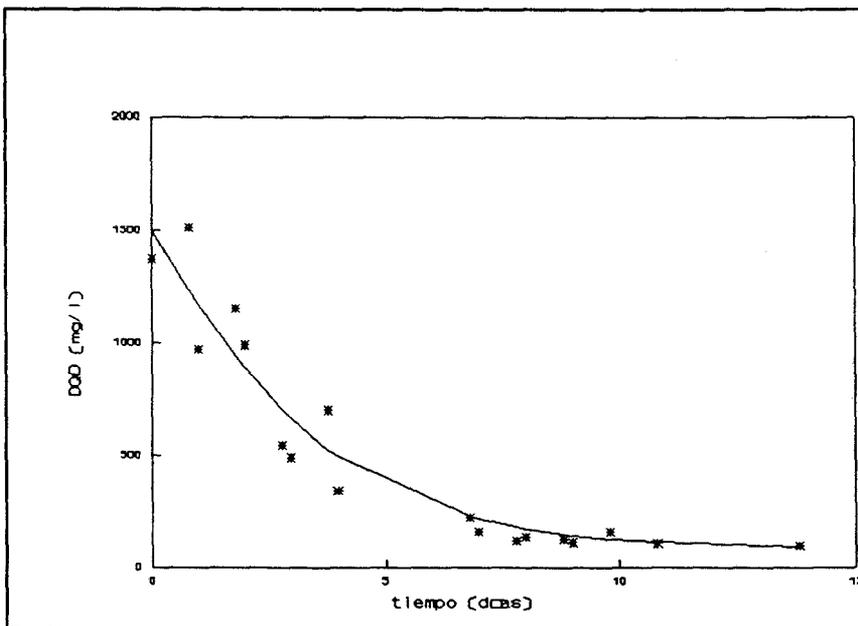


TABLA L y Figura 47: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 49. A* adaptado a 30°C y pH 10,5.

Prueba 56

25°C

Inóculo: 20°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	9,5	1370	0,0
0,8	6,8	1010	26,3
1,0	7,3	805	41,2
1,8	7,5	720	47,4
2,0	7,1	740	46,0
2,8	7,9	370	73,0
3,0	7,6	370	73,0
3,8	8,2	435	68,2
4,0	8,3	315	77,0
6,8	8,4	370	73,0
7,0	8,5	170	87,6
7,8	8,5	225	83,6
8,0	8,5	135	90,1
8,8	8,6	195	85,8
9,0	8,3	225	83,6
9,8	8,4	135	90,1
10,8	8,5	305	77,7
13,8	8,6	215	84,3

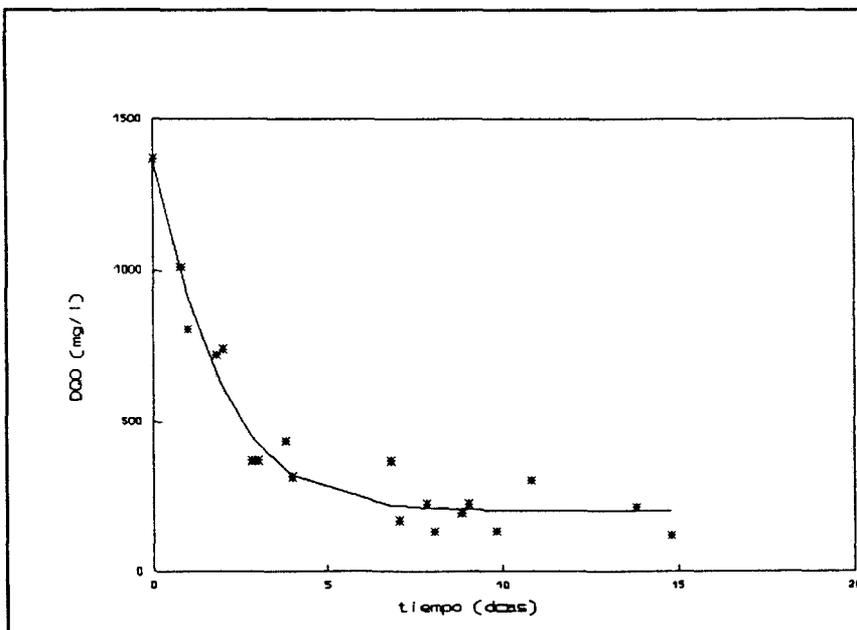


TABLA LI y Figura 48: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 56. A* adaptado a 20°C y pH 8,5.

Prueba 55

25°C

Inóculo: 20°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	9,5	1585	0,0
0,8	7,4	1200	24,3
1,0	7,8	1190	24,9
1,8	7,8	890	43,8
2,0	7,6	750	52,7
2,8	8,3	370	76,7
3,0	8,0	390	75,4
3,8	8,4	395	75,1
4,0	8,4	210	86,8
6,8	8,7	275	82,6
7,0	8,7	185	88,3
7,8	8,7	255	83,9
8,0	8,7	210	86,8
8,8	8,7	220	86,1
9,0	8,7	150	90,5
9,8	8,4	95	94,0
10,8	8,6	110	93,1
13,8	8,7	95	94,0

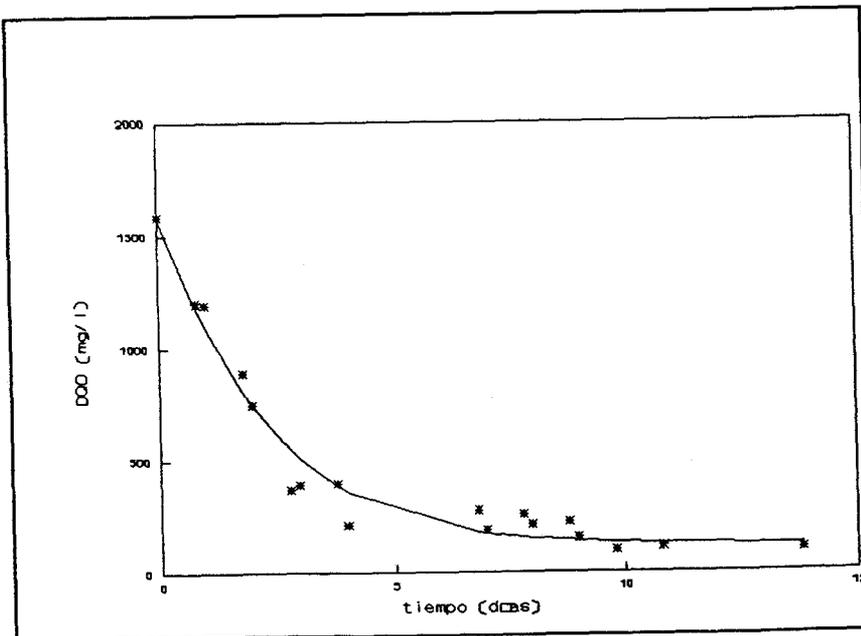


TABLA LII y Figura 49: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 55. A* adaptado a 20°C y pH 10,5.

Prueba 54

25^oc

Inóculo: 20^oC A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	9,5	1440	0,0
0,8	5,5	1200	16,7
1,0	5,9	1045	27,4
1,8	7,4	625	56,6
2,0	7,1	785	45,5
2,8	7,6	430	70,1
3,0	7,5	450	68,8
3,8	8,1	390	72,9
4,0	8,2	390	72,9
7,0	8,5	255	82,3
7,8	8,5	190	86,8
8,0	8,5	145	89,9
8,8	8,5	190	86,8
9,0	8,9	145	89,9
9,8	8,8	90	93,8
10,8	8,6	90	93,8
13,8	8,7	120	91,7

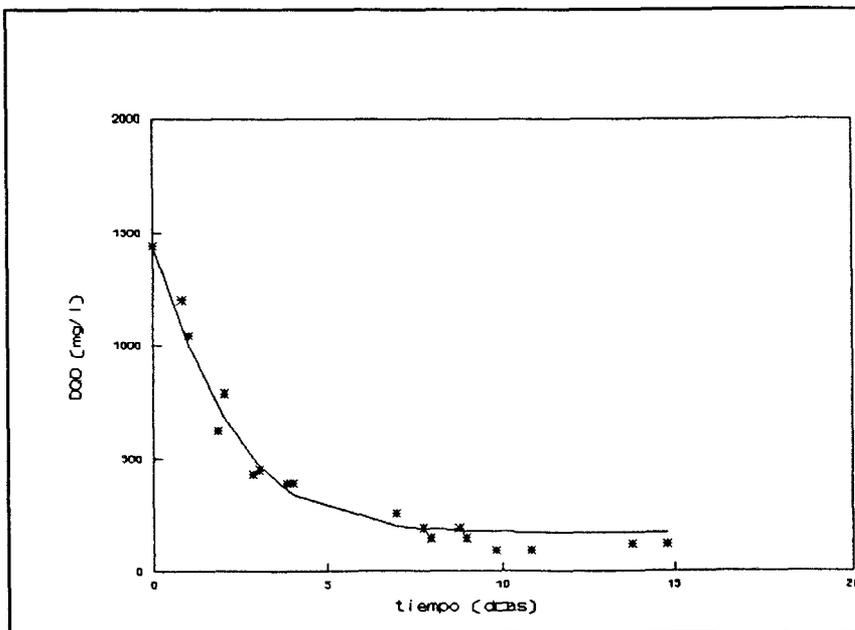


TABLA LIII y Figura 50: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 54. A* adaptado a 30^oC y pH 8,5.

Prueba 53

25°C

Inóculo: 20°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	9,5	1490	0,0
0,8	6,7	1250	16,1
1,0	6,8	925	37,9
2,0	7,5	1040	30,2
2,8	7,9	590	60,4
3,0	7,8	540	63,8
3,8	7,4	565	62,1
4,0	8,4	485	67,4
6,8	8,4	410	72,5
7,0	8,5	255	82,9
7,8	8,7	295	80,2
8,0	8,6	215	85,6
8,8	8,7	260	82,6
9,0	8,2	200	86,6
9,8	8,2	130	91,3
10,8	8,5	270	81,9
13,8	8,8	175	88,3

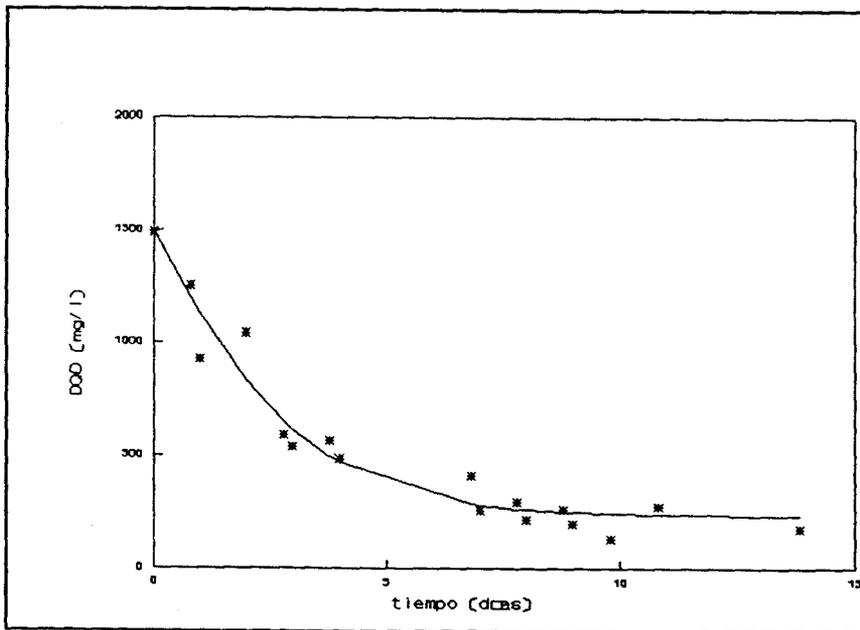


TABLA LIV y Figura 51: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 53. A* adaptado a 30°C y pH 10,5.

TABLA LV: Resumen de los resultados obtenidos a 25 °C con inóculos adaptados. Iluminación natural. pH inicial: 9,5.

T _{incub} °C	Adaptación		DQO _i mg/L	pH _f	RD %	v _{1/2} d ⁻¹
	°C	pH				
30	20	8,5	1610	8,5	85,3	0,40
30	20	10,5	1630	8,7	86,0	0,44
30	30	8,5	1440	8,6	79,8	0,53
30	30	10,5	1370	8,6	90,3	0,26
20	20	8,5	1370	8,6	87,4	0,47
20	20	10,5	1585	8,7	89,4	0,52
20	30	8,5	1440	8,7	90,1	0,46
20	30	10,5	1490	8,8	86,5	0,74

Los rendimientos obtenidos se han calculado tomando la media aritmética de los valores correspondientes a los días 8º, 9º y 10º de la prueba.

Del análisis de los resultados, se deduce lo siguiente:

1º) Los pH finales se mantienen dentro de un estrecho intervalo: 8,5 a 8,8, aunque puede verse que los inóculos incubados a 20°C conducen a valores finales del pH levemente superiores a los de los inóculos incubados a 30°C.

2º) Si se observan las curvas de evolución de la DQO con el tiempo, se ve que los inóculos incubados a 20°C comienzan inmediatamente la degradación de las materias orgánicas.

presentes, lo que se traduce en un descenso acusado de la DQO desde el primer momento. En los inóculos incubados a 30°C, salvo en el adaptado a 20°C y pH 8,5, la situación es bien distinta: al comenzar las pruebas, la DQO presenta un descenso suave o incluso aumenta, para después descender de manera similar a como sucede en el resto de las experiencias. La única explicación lógica es que las condiciones del ensayo son excelentes para el desarrollo de estos microorganismos, cuya población aumenta y, con ella la DQO. Una vez alcanzada una determinada concentración de biomasa, comienzan a degradar las materias orgánicas presentes en el medio. Si, como se deduce, 25°C es una temperatura favorable, como la temperatura máxima de desarrollo está siempre próxima a la óptima, los microorganismos que se han mantenido a 30°C han estado en condiciones más difíciles que los mantenidos a 20°C. Ya se vio en apartados anteriores que los inóculos incubados a 20°C suelen dar a 30°C mejores rendimientos que los incubados a 30°C cuando se ponen a 20°C (apartado 5.2.1.3.).

3º) Los rendimientos obtenidos en la biodegradación están comprendidos entre el 80 y el 90 %. Los inóculos incubados a 20°C y adaptados a la misma temperatura, dan rendimientos algo mejores que los incubados a 30°C y adaptados a 20°C, aunque del mismo orden. Esto mismo sucede con los inóculos incubados a 20°C y adaptados a 30°C y pH 8,5, aunque aquí la diferencia es más importante (90,1 % frente a 79,8 %). Parece lógico pensar que microorganismos con temperaturas óptimas del orden de 30°C se vean inhibidos durante la adaptación a 20°C, lo que explicaría que dieran menores rendimientos. Sin embargo, no se ha encontrado

ninguna explicación satisfactoria al hecho de que microorganismos incubados a 30°C y adaptados en condiciones "óptimas", según se ha visto en apartados anteriores (pH 8,5 y 30°C) den una menor conversión que los inóculos incubados a 20°C y adaptados en las mismas condiciones.

4º) Salvo en un caso, los inóculos incubados a 20°C presentan mayores velocidades iniciales que los incubados a 30°C, a igualdad de condiciones de adaptación. La explicación es fácil, a la vista de cómo evolucionan las DQO con el tiempo: en las experiencias citadas, existe una fase inicial en la que la DQO desciende muy poco o incluso aumenta en una de la experiencias (dando rendimiento negativo en la primera toma de muestras). Como el parámetro utilizado para estimar la velocidad ($v_{1/2}$) está relacionado con el tiempo que tarda la DQO en reducirse al 50 % del valor primitivo, es obvio que en estos casos el tiempo será mayor. Los valores de $v_{1/2}$ obtenidos van desde 0,26 hasta 0,74 d⁻¹, con la mayor parte de los valores entre 0,40 y 0,53 d⁻¹, que se sitúan en posición intermedia entre los obtenidos en todas las experiencias discutidas con anterioridad.

Si se observa cómo evoluciona la DQO con el tiempo, se ve cómo a partir de que se ha producido el importante descenso inicial, los valores de la DQO exhiben una variación "en diente de sierra", situándose los correspondientes a las muestras tomadas por la mañana, generalmente, por encima de los de la tarde. La pruebas descritas en el apartado siguiente, se diseñaron a fin de estudiar este fenómeno.

5.2.2.2. Experiencias con iluminación permanente.

Al estudiar la influencia de las condiciones de preparación del inóculo sobre la marcha de la depuración del vertido con pH inicial de 9,5 y a la temperatura de trabajo de 25°C (5.2.2.1.), se observó, para las pruebas con inóculos cultivados a 20°C, que, desde el primer momento, la DQO disminuye de forma lineal con el tiempo, hasta que se ha degradado alrededor del 60% de la DQO inicial (primera etapa de depuración). Al finalizar esta primera etapa (a velocidad constante) y hasta los 9 ó 10 días, a partir de los cuales se aprecia una tendencia a la estabilización de la carga orgánica residual (segunda etapa de depuración), se pasa por una etapa intermedia, caracterizada por variaciones en el rendimiento depurador. Estas variaciones se observaron en las dos muestras tomadas el mismo día, donde los valores de la DQO de las muestras recogidas a primera hora de la mañana son, por lo general, superiores a las de las muestras que se tomaron a primera hora de la tarde. Según esto, podría formularse la hipótesis de que la luz afecta a la eficacia depuradora de los microorganismos, siendo la biodegradación mayor en presencia de la luz.

Para comprobar esta suposición, se programaron unas experiencias con inóculos a 20°C y adaptados en diferentes condiciones de pH (8,5 y 10,5) y temperatura (20° y 30°C). Las pruebas se llevaron a cabo en las mismas condiciones que en el apartado anterior, pero en este caso los reactores estuvieron

iluminados permanentemente con luz de tubos fluorescentes y lámpara de incandescencia.

Los resultados obtenidos de estas pruebas, que se recogen en las Tablas LVI a LIX y en las figuras 52 a 55, se van a comparar con los de las realizadas anteriormente en las mismas condiciones operatorias, pero sin iluminación permanente. Las curvas de reducción de la DQO con el tiempo de ambas series, se presentan en las figuras 56 a 63 y en las tablas 60 a 63, emparejadas de acuerdo con las características de adaptación de los inóculos, todos incubados a 20°C. De su examen, se aprecia ve que la variación "en diente de sierra" (tramo intermedio) casi llega a desaparecer, no pudiéndose distinguir, dentro del mismo día, los resultados correspondientes a las muestras de mañana y de tarde. Por consiguiente, se confirmaría así que las oscilaciones en el rendimiento del depurador vendrían condicionadas por las condiciones de iluminación.

5.2.2.2.a. INFLUENCIA SOBRE EL RENDIMIENTO EN LA DEPURACION.

En la tabla LXIV se reproducen los porcentajes de reducción medios finales, correspondientes a las pruebas con diferentes inóculos. Los cálculos se han realizado tomando los valores correspondientes a las muestras de los días 8º, 9º y 10º de las experiencias.

Prueba 60*

25°C

Inóculo: 20°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	9,5	1685	0,0
0,9	7,1	1365	19,0
1,0	7,0	1320	21,7
1,9	6,5	930	44,8
2,0	6,5		
2,9	7,2	425	74,8
3,0	7,8	400	76,3
3,9	8,0	225	86,6
4,0	8,0	205	87,8
6,9	8,5	125	92,6
7,0	8,4	185	89,0
7,9	8,5	90	94,7
8,0	8,5	105	93,8
9,0	8,5	140	91,7
9,8	8,6	110	93,5
10,0	8,6	55	96,7
11,0	8,6	55	96,7
14,0	8,6	40	97,6

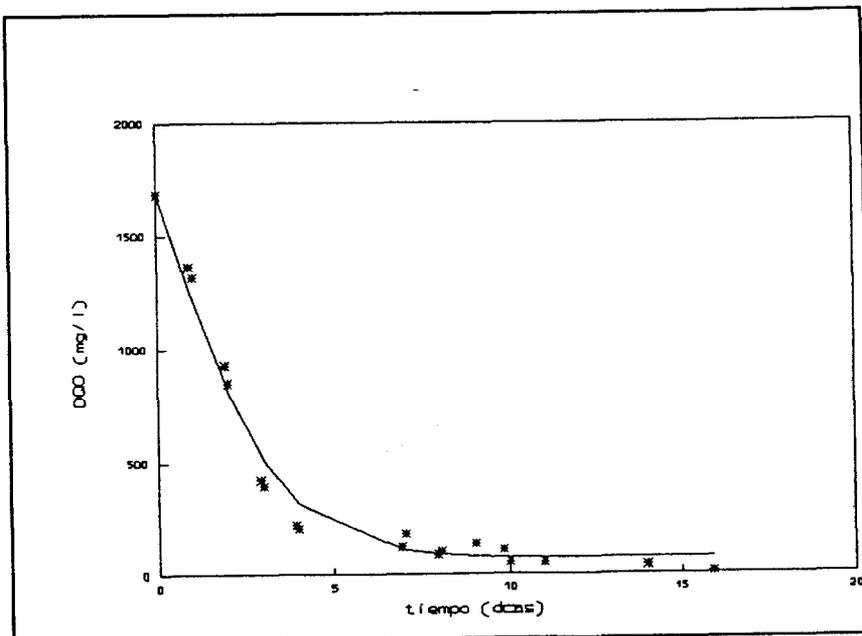


TABLA LVI y Figura 52: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 60*. A* adaptado a 20°C y pH 8,5.

Prueba 59*

25°C

Inóculo: 20°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	9,5	1700	0,0
0,9	7,9	1365	19,7
1,0	7,9	1255	26,2
1,9	8,0	1135	33,2
2,0	8,0	955	43,8
2,9	8,1	670	60,6
3,0	8,3	610	64,1
3,9	8,3	445	73,8
4,0	8,3	465	72,6
6,9	8,3	295	82,6
7,0	8,3	265	84,4
7,9	8,6	145	91,5
8,0	8,6	230	86,5
9,0	8,5	190	88,8
9,8	8,6	185	89,1
10,0	8,6	185	89,1
11,0	8,7	185	89,1
14,0	8,6	200	88,2

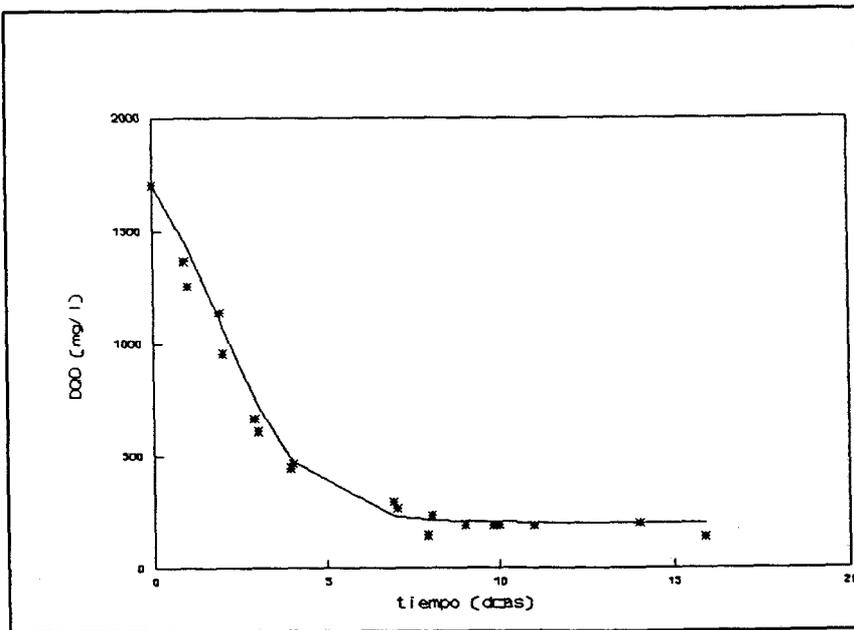


TABLA LVII y Figura 53: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 59*. A* adaptado a 20°C y pH 10,5.

Prueba 58*

25°C

Inóculo: 20°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	9,5	1725	0,0
0,9	7,7	1165	32,5
1,0	7,7	1140	33,9
1,9	7,5	945	45,2
2,0	7,8	875	49,3
2,9	8,2	760	55,9
3,0	8,3	740	57,1
3,9	8,4	685	60,3
4,0	8,5	700	59,4
6,9	8,2	535	69,0
7,0	8,2	510	70,4
7,9	8,1	495	71,3
8,0	8,5	475	72,5
9,0	8,5	450	73,9
9,8	8,5	450	73,9
10,0	8,5	530	69,3
11,0	8,5	440	74,5
14,0	8,6	410	76,2

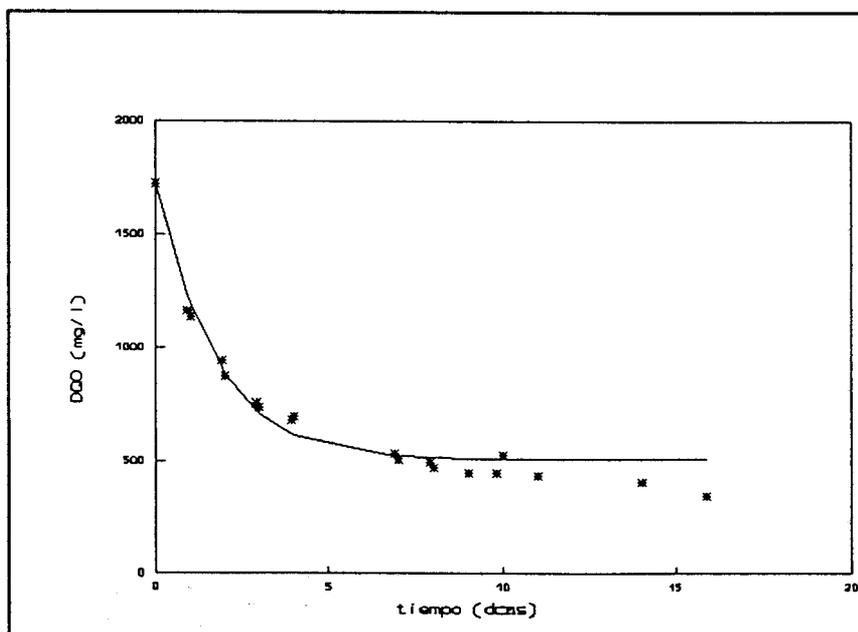


TABLA LVIII y Figura 54: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 58*. A* adaptado a 30°C y pH 8,5.

Prueba 57*

25°C

Inóculo: 20°C A*

tiempo días	pH	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	9,5	1745	0,0
0,9	7,9	1070	38,7
1,0	8,0	1155	33,8
1,9	8,1	930	46,7
2,0	8,0	780	55,3
2,9	7,8	520	70,2
3,0	8,0	475	72,8
3,9	8,5	410	76,5
4,0	8,4	490	71,9
6,9	8,6	215	87,7
7,0	8,6	215	87,7
7,9	8,7	190	89,1
8,0	8,7	175	90,0
9,0	8,7	170	90,3
9,8	8,7	130	92,6
10,0	8,6	135	92,3
11,0	8,7	135	92,3
14,0	8,7	145	91,7

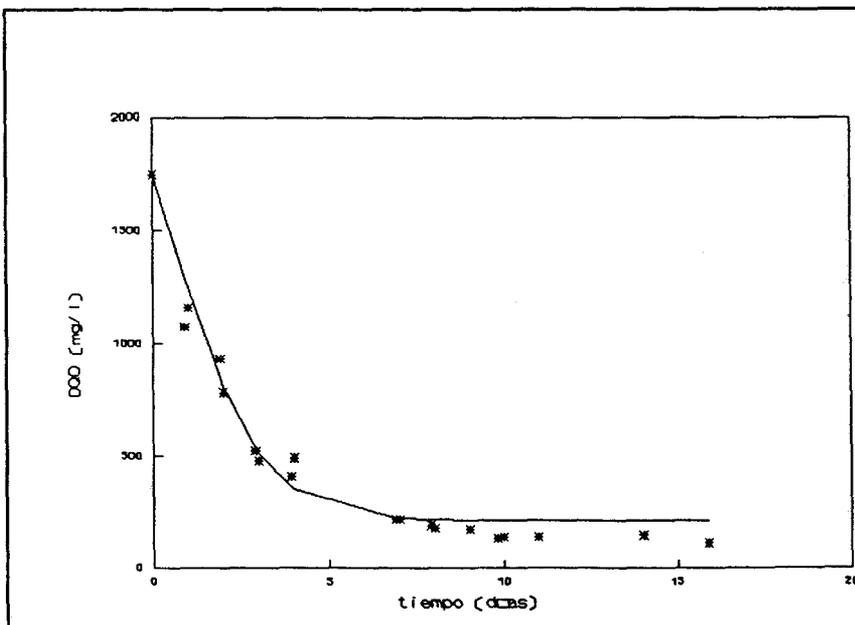


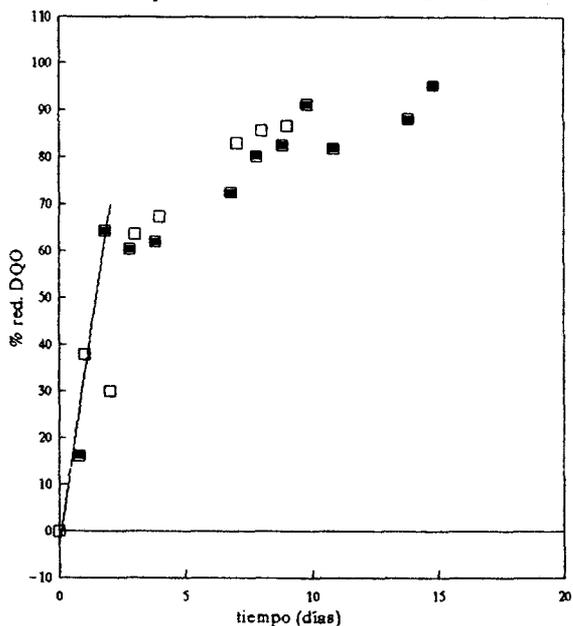
TABLA LIX y Figura 55: Evolución del pH y de la DQO en la prueba 57*. A* adaptado a 30°C y pH 10,5.

TABLA LXIII y Figuras 62-63: Evolución de la reducción de la DQO.

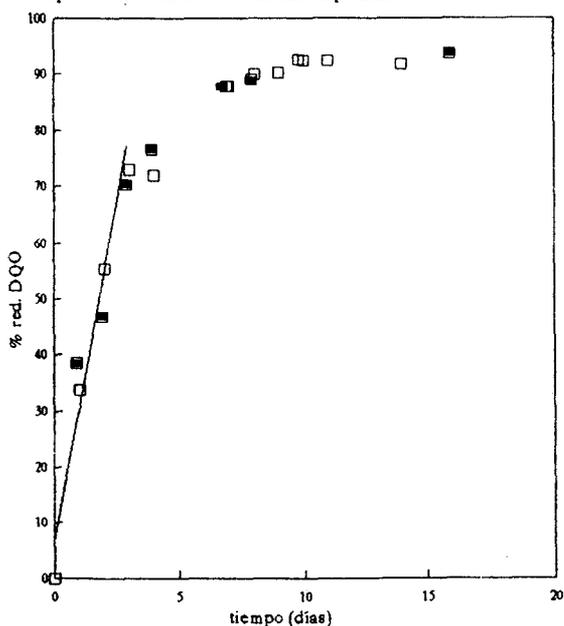
Estudio comparativo, pruebas 53-57*.

Pruebas realizadas a 25°C pHi 9,5					
Inóculo: 20°C			adaptado a 30°C y pH 10,5		
Iluminación natural			Iluminación permanente		
tiempo días	DQO mg/L	%red.DQO	tiempo días	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	1490,0	0,0	0,0	1745,0	0,0
0,8	1250,0	16,1	0,9	1070,0	38,7
1,0	925,0	37,9	1,0	1155,0	33,8
1,8	530,0	64,4	1,9	930,0	46,7
2,0	1040,0	30,2	2,0	780,0	55,3
2,8	590,0	60,4	2,9	520,0	70,2
3,0	540,0	63,8	3,0	475,0	72,8
3,8	565,0	62,1	3,9	410,0	76,5
4,0	485,0	67,4	4,0	490,0	71,9
6,8	410,0	72,5	6,9	215,0	87,7
7,0	255,0	82,9	7,0	215,0	87,7
7,8	295,0	80,2	7,9	190,0	89,1
8,0	215,0	85,6	8,0	175,0	90,0
8,8	260,0	82,6	9,0	170,0	90,3
9,0	200,0	86,6	9,8	130,0	92,6
9,8	130,0	91,3	10,0	135,0	92,3
10,8	270,0	81,9	11,0	135,0	92,3
13,8	175,0	88,3	14,0	145,0	91,7
14,8	70,0	95,3	15,9	110,0	93,7

Experiencia realizada con iluminación natural



Experiencia realizada con iluminación permanente



□ muestras tomadas por la tarde

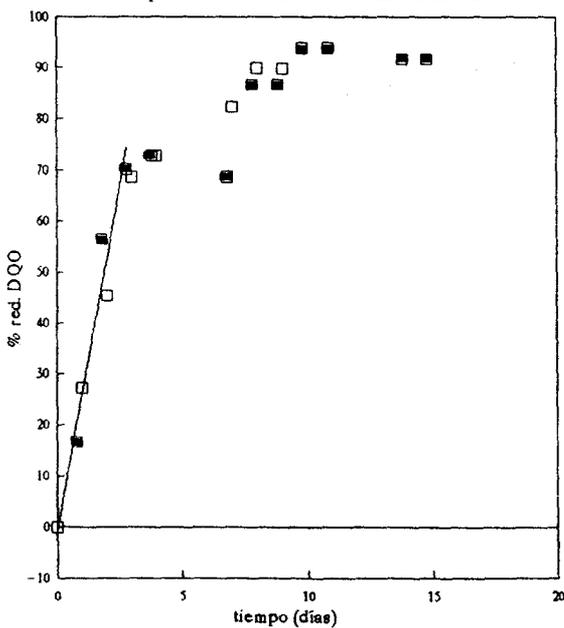
■ muestras tomadas por la mañana

TABLA LXII y Figuras 60-61: Evolución de la reducción de la DQO.

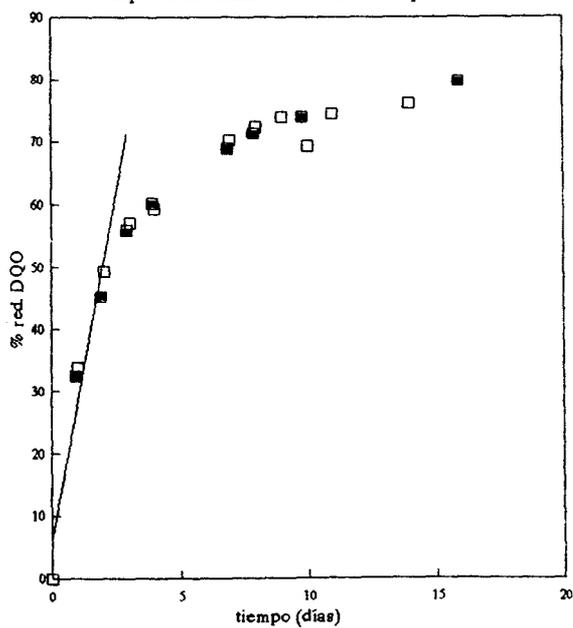
Estudio comparativo, pruebas 54-58*.

Pruebas realizadas a 25°C pHi 9,5					
Inóculo: 20°C adaptado a			30°C y pH 8,5		
Iluminación natural			Iluminación permanente		
tiempo días	DQO mg/L	%red.DQO	tiempo días	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	1440,0	0,0	0,0	1725,0	0,0
0,8	1200,0	16,7	0,9	1165,0	32,5
1,0	1045,0	27,4	1,0	1140,0	33,9
1,8	625,0	56,6	1,9	945,0	45,2
2,0	785,0	45,5	2,0	875,0	49,3
2,8	430,0	70,1	2,9	760,0	55,9
3,0	450,0	68,8	3,0	740,0	57,1
3,8	390,0	72,9	3,9	685,0	60,3
4,0	390,0	72,9	4,0	700,0	59,4
6,8	450,0	68,8	6,9	535,0	69,0
7,0	255,0	82,3	7,0	510,0	70,4
7,8	190,0	86,8	7,9	495,0	71,3
8,0	145,0	89,9	8,0	475,0	72,5
8,8	190,0	86,8	9,0	450,0	73,9
9,0	145,0	89,9	9,8	450,0	73,9
9,8	90,0	93,8	10,0	530,0	69,3
10,8	90,0	93,8	11,0	440,0	74,5
13,8	120,0	91,7	14,0	410,0	76,2
14,8	120,0	91,7	15,9	350,0	79,7

Experiencia realizada con iluminación natural



Experiencia realizada con iluminación permanente



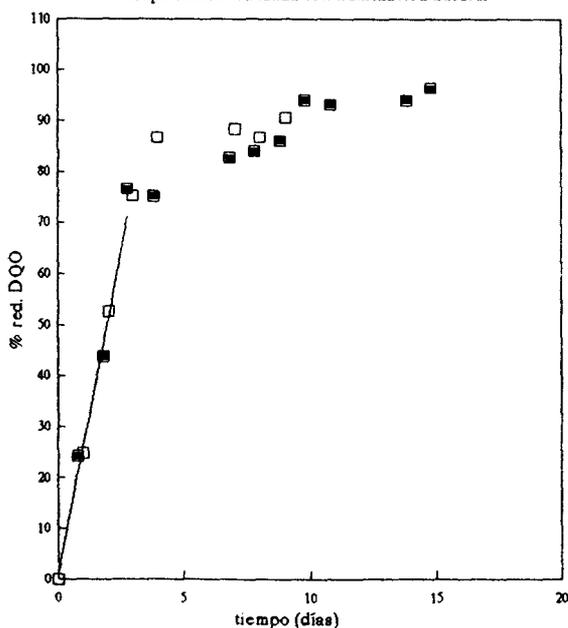
- muestras tomadas por la tarde
- muestras tomadas por la mañana

TABLA LXI y Figuras 58-59: Evolución de la reducción de la DQO.

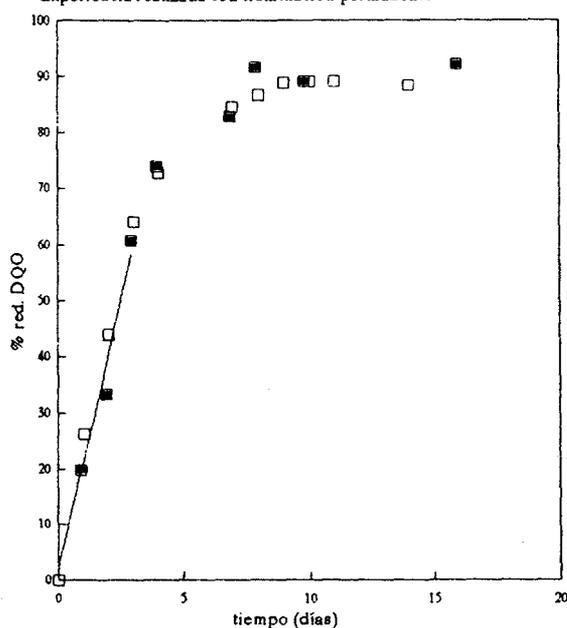
Estudio comparativo, pruebas 55-59*.

Pruebas realizadas a 25°C pHi 9,5					
Inóculo: 20°C adaptado a 20°C y pH 10,5					
Iluminación natural			Iluminación permanente		
tiempo días	DQO mg/L	%red.DQO	tiempo días	DQO mg/L	%red.DQO
0,00	1585	0,0	0,00	1700	0,0
0,80	1200	24,3	0,90	1365	19,7
1,00	1190	24,9	1,00	1255	26,2
1,80	890	43,8	1,90	1135	33,2
2,00	750	52,7	2,00	955	43,8
2,80	370	76,7	2,90	670	60,6
3,00	390	75,4	3,00	610	64,1
3,80	395	75,1	3,90	445	73,8
4,00	210	86,8	4,00	465	72,6
6,80	275	82,6	6,90	295	82,6
7,00	185	88,3	7,00	265	84,4
7,80	255	83,9	7,90	145	91,5
8,00	210	86,8	8,00	230	86,5
8,80	220	86,1	9,00	190	88,8
9,00	150	90,5	9,80	185	89,1
9,80	95	94,0	10,00	185	89,1
10,80	110	93,1	11,00	185	89,1
13,80	95	94,0	14,00	200	88,2
14,80	55	96,5	15,90	135	92,1

Experiencia realizada con iluminación natural



Experiencia realizada con iluminación permanente



□ muestras tomadas por la tarde

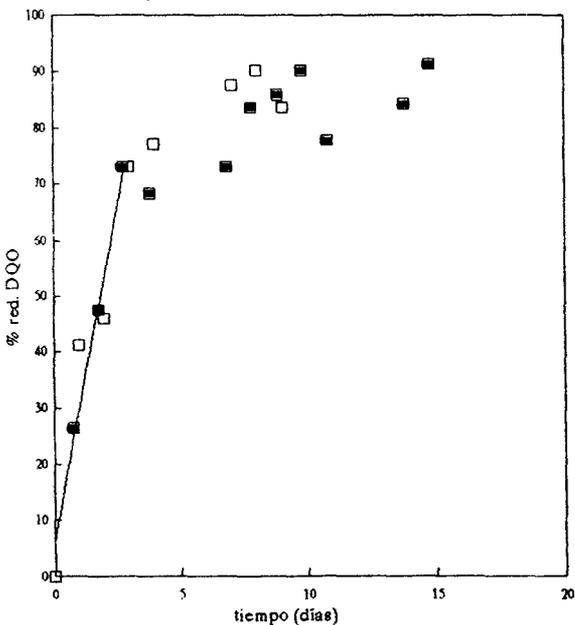
■ muestras tomadas por la mañana

TABLA LX y Figuras 56-57: Evolución de la reducción de la DQO.

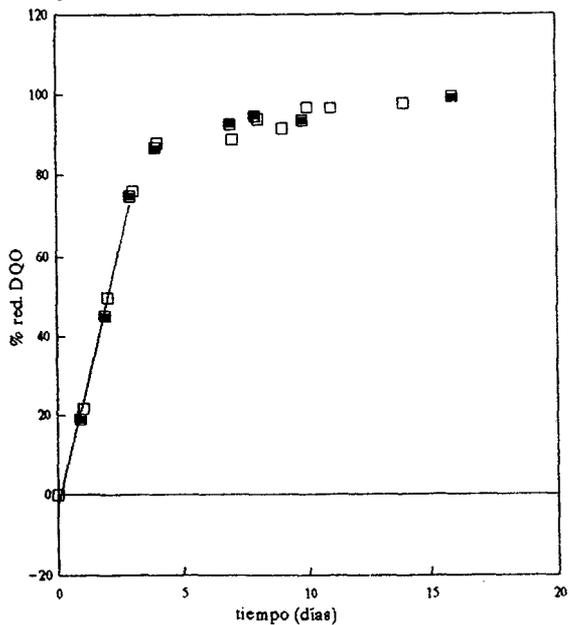
Estudio comparativo, pruebas 56-60*.

Pruebas realizadas a 25°C pHi 9,5					
Inóculo: 20°C			adaptado a 20°C y pH 8,5		
Iluminación natural			Iluminación permanente		
tiempo días	DQO mg/L	%red.DQO	tiempo días	DQO mg/L	%red.DQO
0,0	1370,0	0,0	0,0	1685,0	0,0
0,8	1010,0	26,3	0,9	1365,0	19,0
1,0	805,0	41,2	1,0	1320,0	21,7
1,8	720,0	47,4	1,9	930,0	44,8
2,0	740,0	46,0	2,0	850,0	49,6
2,8	370,0	73,0	2,9	425,0	74,8
3,0	370,0	73,0	3,0	400,0	76,3
3,8	435,0	68,2	3,9	225,0	86,6
4,0	315,0	77,0	4,0	205,0	87,8
6,8	370,0	73,0	6,9	125,0	92,6
7,0	170,0	87,6	7,0	185,0	89,0
7,8	225,0	83,6	7,9	90,0	94,7
8,0	135,0	90,1	8,0	105,0	93,8
8,8	195,0	85,8	9,0	140,0	91,7
9,0	225,0	83,6	9,8	110,0	93,5
9,8	135,0	90,1	10,0	55,0	96,7
10,8	305,0	77,7	11,0	55,0	96,7
13,8	215,0	84,3	14,0	40,0	97,6
14,8	120,0	91,2	15,9	10,0	99,4

Experiencia realizada con iluminación natural



Experiencia realizada con iluminación permanente



□ muestras tomadas por la tarde

■ muestras tomadas por la mañana

TABLA LXIV: Comparación del rendimiento depurador medio (días 8º, 9º y 10º) de las muestras con iluminación natural con las de iluminación permanente. Pruebas realizadas a 25°C y pH, 9,5.

Inóculo incubado a 20°C, adaptado					
Adaptación del inóculo		Con iluminación natural		Con iluminación permanente	
T (°C)	pH	DQO _i (mg/L)	RD (%)	DQO _i (mg/L)	RD (%)
20	8,5	1370	87,4	1685	93,9
20	10,5	1585	89,4	1700	88,4
30	8,5	1440	90,1	1725	72,4
30	10,5	1490	86,5	1745	91,3

Las pruebas con iluminación permanente dan los rendimientos extremos, con más del 93 % en el inóculo adaptado a 20°C y pH 8,5 y menos del 73 % en el adaptado a 30°C e igual pH, mientras que las realizadas con iluminación natural presentan una menor variabilidad (RD entre 86,5 y 90,1 %). La iluminación favorece el rendimiento depurador en el caso de los inóculos adaptados a 20°C y pH 8,5 y a 30°C y pH 10,5. La prueba con inóculo de 20°C y pH 10,5, (condiciones generalmente más desfavorables para los microorganismos) prácticamente no se afecta, mientras que la realizada con inóculos adaptados en las condiciones más favorables (30°C y pH 8,5) da un menor rendimiento cuando se somete a iluminación permanente.

Aunque los efectos de la luz son complejos, parece desprenderse que no haría falta una iluminación permanente para conseguir reducciones importantes en la DQO, al cabo de dos semanas de tratamiento. Los efectos de la luz en el caso de tratamientos de menor duración se contemplan en el apartado siguiente.

5.2.2.2.b. INFLUENCIA SOBRE LA VELOCIDAD DE DEGRADACION.

Como ya se ha dicho en apartados anteriores, existe una primera fase en la que la depuración se da a una velocidad máxima y constante, ya que gráficamente puede apreciarse una agrupación de los puntos experimentales conforme a una línea recta, que podría ajustarse por mínimos cuadrados. La velocidad podría estimarse, además de por la pendiente de dichas rectas, calculando el inverso del tiempo necesario para reducir la DQO inicial a la mitad ($V_{1/2}$), tiempo deducido por interpolación lineal, a partir de los datos experimentales. Ambos resultados se reflejan en la tabla LXV.

Comparando los valores de $V_{1/2}$ con los del coeficiente b (pendiente de las rectas de regresión) (Figura 64), se aprecia que ambas series de valores están correlacionadas según la expresión (obtenida por mínimos cuadrados):

$$V_{1/2} = 0,087 + 0,0174 * b$$

El coeficiente de correlación, 0,9137, es significativo al 99% (6 grados de libertad), según el test de la t de Student.

TABLA LXV: Ajustes de los tramos lineales iniciales en las gráficas de la reducción porcentual de la DQO.

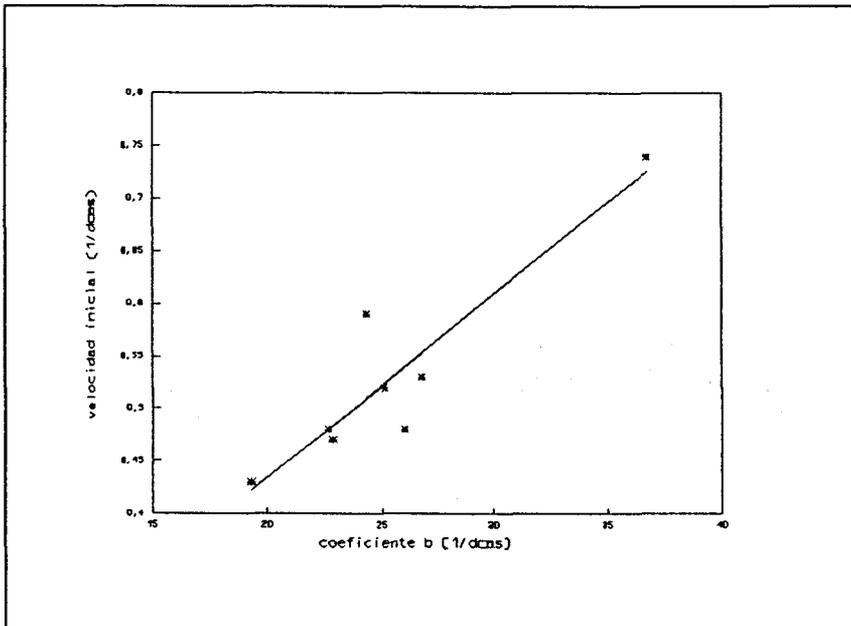
Inóculo incubado a 20°C, adaptado							
Condiciones de operación: 25°C y pH; 9,5							
Iluminación	Adaptación		a	b (d ⁻¹)	N	r	V _{1/2} (d ⁻¹)
	°C	pH					
natural	20	8,5	6,69	22,8	5	0,926	0,47
natural	20	10,5	1,06	25,1	5	0,994	0,52
natural	30	8,5	-0,78	26,8	5	0,961	0,53
natural	30	10,5	-3,40	36,7	4	0,971	0,74
permanente	20	8,5	-2,75	26,0	5	0,997	0,48
permanente	20	10,5	2,15	19,3	5	0,968	0,43
permanente	30	8,5	5,90	22,6	5	0,959	0,48
permanente	30	10,5	6,66	24,3	5	0,944	0,5

Si se comparan los valores de V_{1/2} con los inversos de los tiempos necesarios para reducir la DQO a la mitad, t_{1/2}, estimados a partir de cada uno de los ajustes lineales, se tiene:

$$\frac{1}{t_{1/2}} = \frac{b}{50 - a} = 0,116 + 0,777 * V_{1/2}$$

Para 6 grados de libertad y con el mismo test de significación, puede verse ahora que el coeficiente de correlación, 0,9362, es significativo al 99,9%.

Figura 64: Relación entre los valores de las velocidades iniciales y los coeficientes de sus ajustes lineales.



Tomando cualquiera de los dos parámetros estimadores de la velocidad máxima, se aprecia que, salvo en un caso, la iluminación natural hace que la reducción de la DQO con el tiempo, en la fase inicial, sea mayor que en condiciones de iluminación permanente. También, salvo en un caso, la secuencia de velocidades con y sin iluminación permanente es la misma, si bien con las diferencias aludidas.

Una posible explicación podría ser la presencia de especies fotolitótrofas, en las que el aumento de biomasa no vendría acompañado por un consumo igual o mayor de materia orgánica.

Tomando los valores medios de $V_{1/2}$ para las pruebas de iluminación natural, $0,56 \text{ d}^{-1}$, y para iluminación permanente, $0,50 \text{ d}^{-1}$, se ve que se puede prescindir de la iluminación permanente para conseguir una mejora en la cinética del proceso.

Por otro lado, de acuerdo con los datos experimentales tomados de la bibliografía para el mismo vertido¹³, tampoco interesaría llevar a cabo las experiencias en la oscuridad total, pues la velocidad inicial no tendría valores mayores que en condiciones naturales de iluminación. En la referencia citada se estudió la biodegradación del mismo agua residual, con DQO ajustada a 440 mg/L , utilizando reactores de 500 mL de capacidad, llenos hasta 350 mL , cerrados y dotados de una trampa de potasa para el dióxido de carbono y con agitación magnética. Las experiencias se llevaron a cabo a 20°C y al abrigo de la luz, usando un cultivo incubado a 30°C y no adaptado. Para los diferentes pH iniciales estudiados, los inversos de los tiempos necesarios para reducir la DQO a la mitad, calculados por interpolación lineal, (Tabla LXVI) son:

TABLA LXVI: Velocidad inicial de las pruebas realizadas al abrigo de la luz¹³. Inóculo incubado a 30°C, temperatura de trabajo 20°C.

pH inicial	$V_{1/2}$ (d ⁻¹)
6,0	0,54
7,0	0,54
8,0	0,49
9,0	0,46
10,0	0,32

Para detectar la posible influencia de la luz, habría que comprobar estos valores con los obtenidos en el presente trabajo en aquellas pruebas en que se ha trabajado a 20°C, con inóculo incubado a 30°C y sin adaptar. Estos valores se recogen en la tabla LXVII.

TABLA LXVII: Valores de la velocidad inicial en las pruebas realizadas a 20°C, con inóculo incubado a 30°C y sin adaptar.

DQO _i (mg/L)	V _{1/2} (d ⁻¹)	
	pH _i : 8,5	pH _i : 10,5
315	0,67	0,36
455	0,62	0,42
530	0,37	0,30
690	0,62	0,40
740	-	0,19
1110	0,53	0,38
1370	0,50	0,31
Valor medio:	0,55	0,34

Observando los valores de ambas tablas, puede verse que, a pesar de ser diferentes los dispositivos experimentales y las escalas de trabajo, los resultados son comparables y del mismo orden en pruebas de pH_i equivalentes. En cualquier caso, se aprecia una mayor velocidad cuando la depuración se lleva a cabo con iluminación natural que cuando se conduce al abrigo de la luz.

De todo lo anterior se puede concluir que la degradación aerobia de este tipo de vertido se ve poco favorecida por condiciones de iluminación diferentes de las naturales (tanto en ausencia absoluta de luz como en condiciones de iluminación permanente).

5.3. EXPERIENCIAS COMPLEMENTARIAS.

5.3.1. Biodegradación aerobia de mezclas de agua y leche con pH superiores a 10,5.

En estudios anteriores llevados a cabo a pequeña escala¹³, se había observado que el comienzo de la depuración era tanto más tardío cuanto mayor era el pH de partida, de manera que cuando éste era de 11,0, tras diez días de espera aún no se había iniciado la degradación. Sin embargo, al examinar los resultados expuestos hasta este momento, se puede ver que se han depurado muestras con valores de pH de entre 10,5 y 11,0. Con el fin de confirmar si al cambiar de escala, utilizando reactores de 11,5 L de capacidad nominal y con aireación, se podían depurar aguas residuales a valores de pH superiores a 10,5 unidades, se programaron ocho experiencias con cinco valores distintos de pH inicial y dos temperaturas, utilizando mezclas de leche y agua con DQO comprendidas entre 1120 y 1490 mg/l. Se utilizaron inóculos incubados a 30°C y sin adaptar, efectuándose un seguimiento de la depuración a lo largo de nueve días.

En cada toma de muestra se efectuaron dos determinaciones de la DQO, una con la muestra homogeneizada, igual que en pruebas anteriores, y otra previa centrifugación de la muestra, durante 15 minutos, a 1980 x g. Estas experiencias, efectuadas a pH iniciales 10,5, 11,0, 11,5 y 12,0 y dos niveles de temperatura (20° y 30°C), se van a comparar con otras, ya descritas, realizadas en las mismas condiciones de temperatura y DQO iniciales, pero con pH inicial 8,5 unidades. En ellas, se

determinó la DQO sin centrifugar, por lo que no se tienen datos de la DQO previa centrifugación. Un resumen de los resultados obtenidos se reproduce en la tabla LXVIII.

Tabla LXVIII: Influencia del pH inicial en la depuración aerobia.

T ^a °C	pH _i	pH _f	DQO _i mg/L	DQO _f mg/L	DQO _f mg/L	v _{1/2} d ⁻¹	t _d d
				Sin Centr.	Centr.		
20	8,5	8,2	1370	190	-	0,48	8,8
20	10,5	8,7	1120	145	120	0,38	9,0
20	11,0	8,7	1200	105	70	0,38	9,0
20	11,5	8,7	1230	105	70	0,44	9,0
20	12,0	8,5	1230	190	145	0,20	9,0
30	8,5	8,4	1370	65	-	0,77	8,8
30	10,5	8,7	1215	175	120	0,45	9,0
30	11,0	8,8	1290	130	95	0,83	9,0
30	11,5	8,9	1490	80	65	0,71	8,9
30	12,0	8,8	1215	110	110	0,25	9,0

t_d: Tiempo de duración de las pruebas.

Las representaciones gráficas de la evolución de la DQO y del pH se muestran en las figuras 65 a 84.

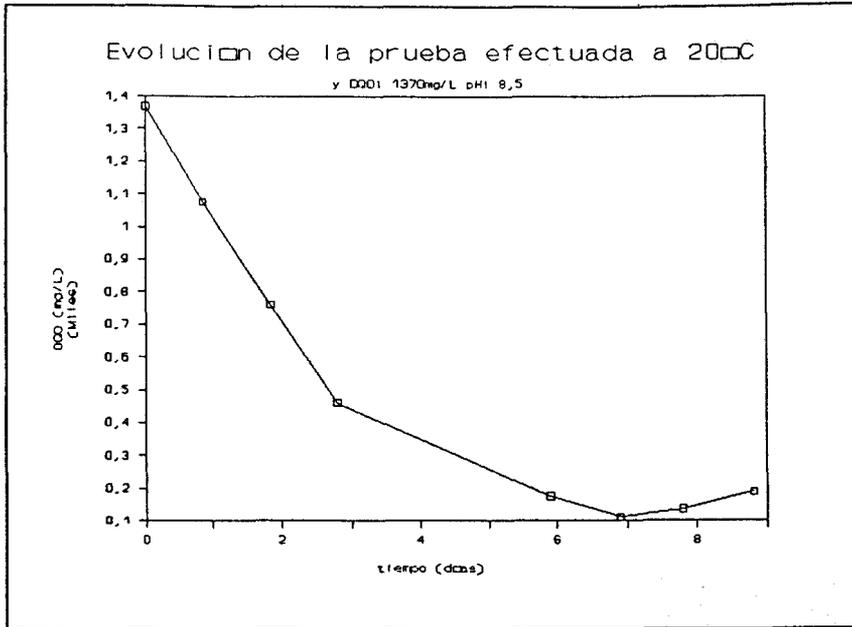


Figura 65: Evolución de la DQO

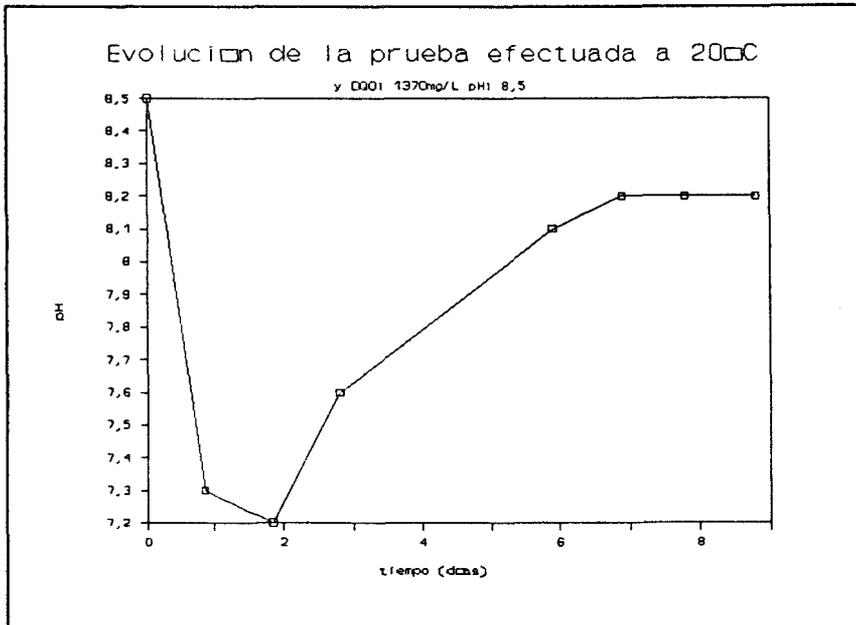


Figura 66: Evolución del pH

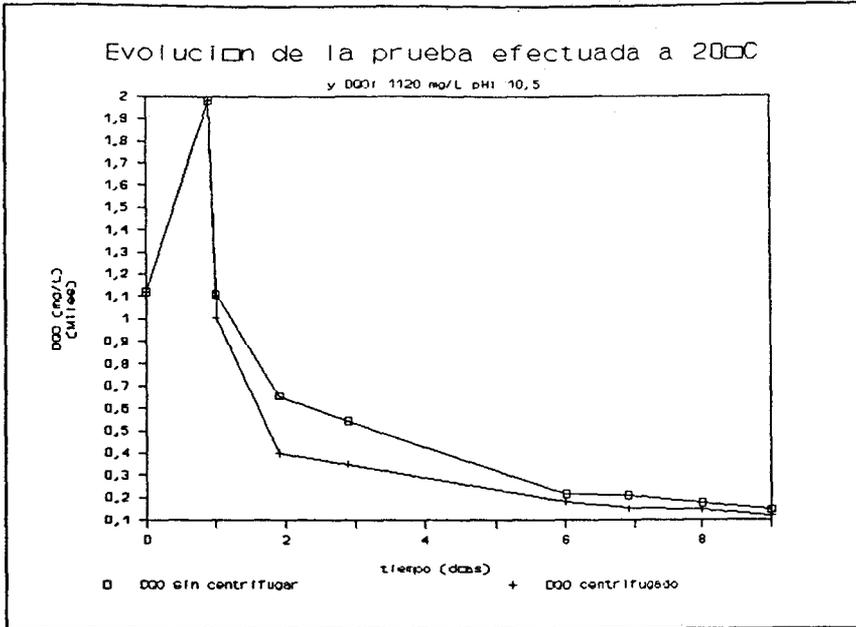


Figura 67: Evolución de la DQO

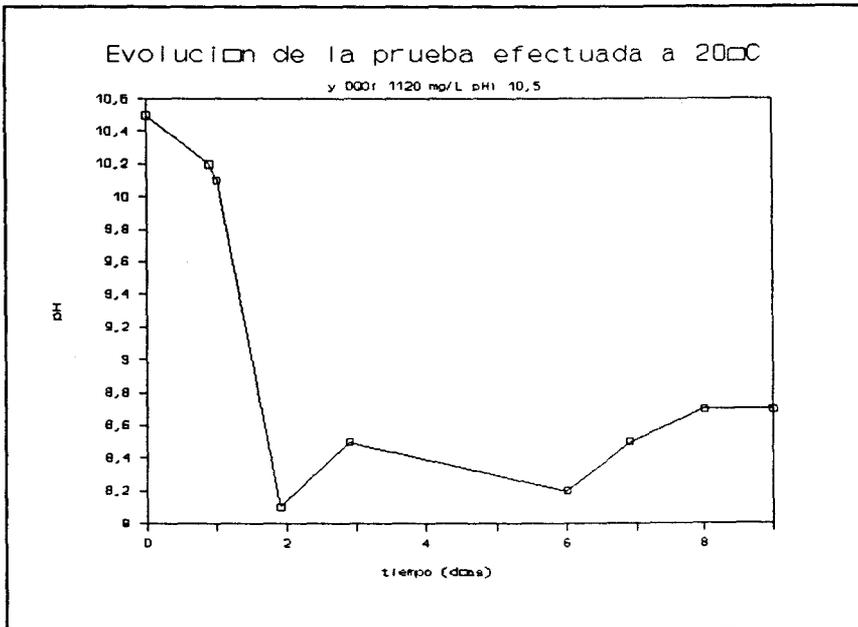


Figura 68: Evolución del pH

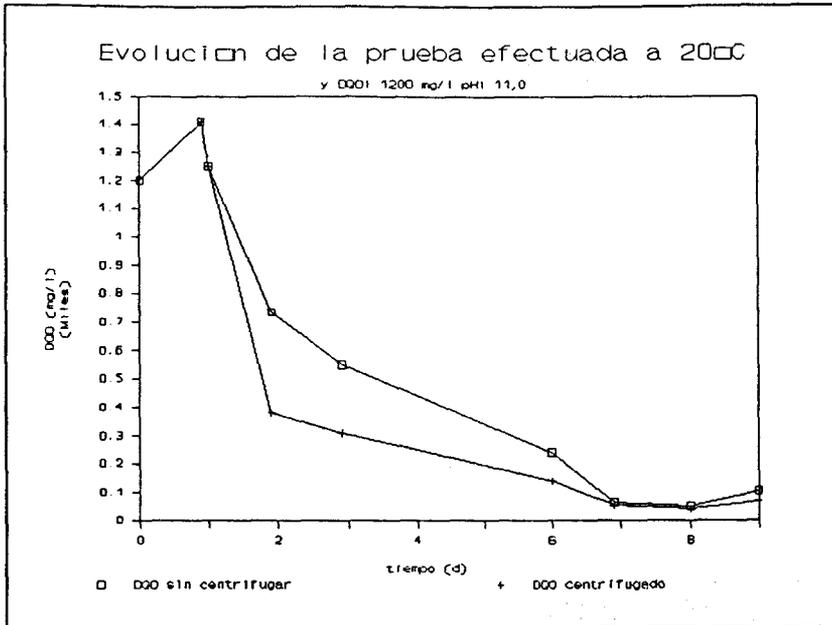


Figura 69: Evolución de la DQO

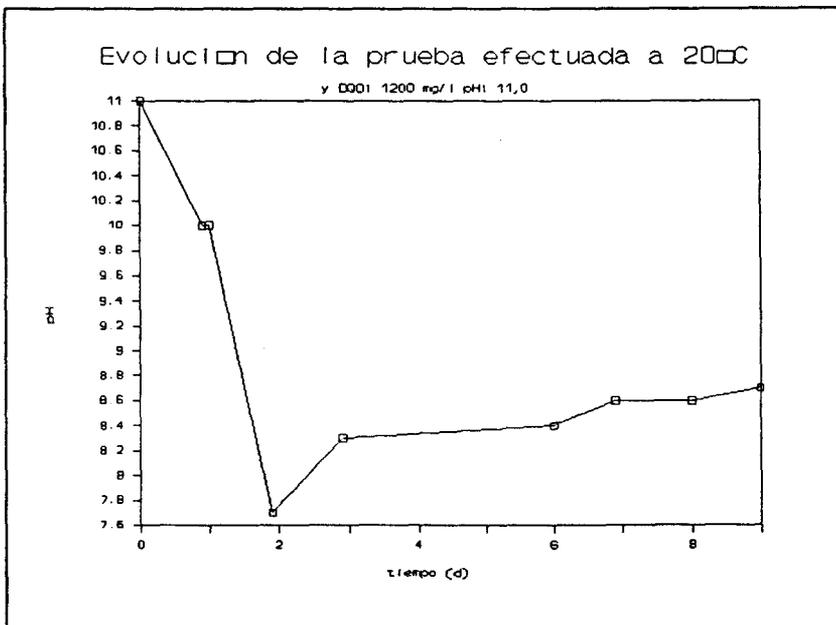


Figura 70: Evolución del pH

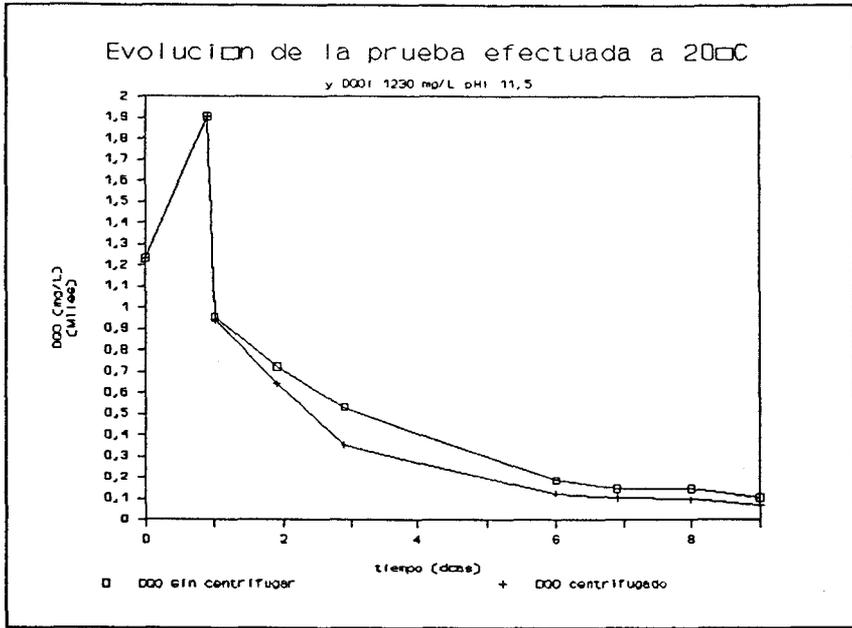


Figura 71: Evolución de la DQO

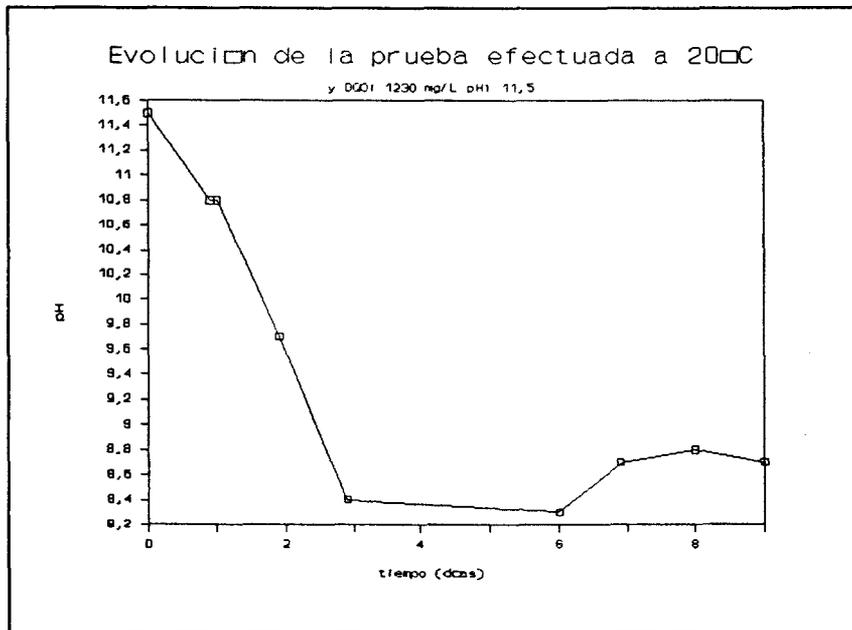


Figura 72: Evolución del pH

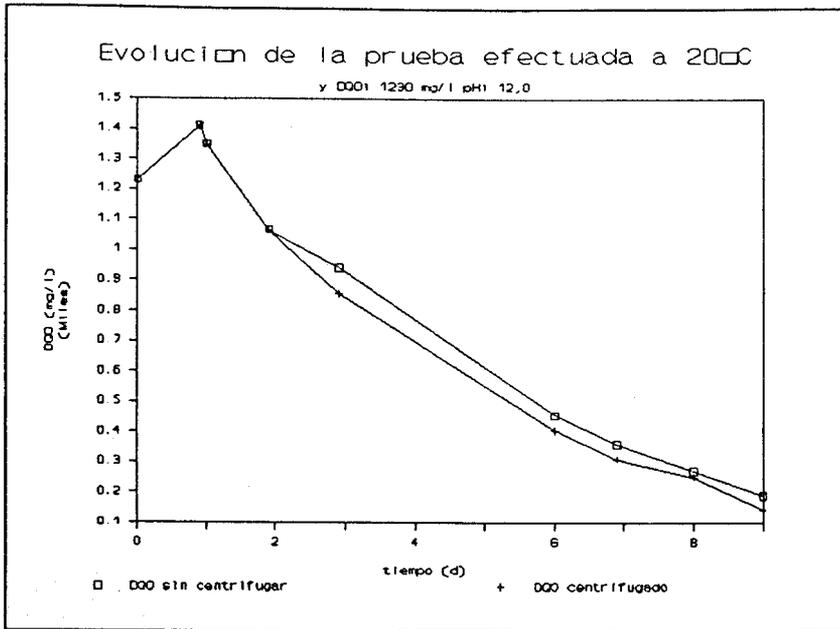


Figura 73: Evolución de la DQO

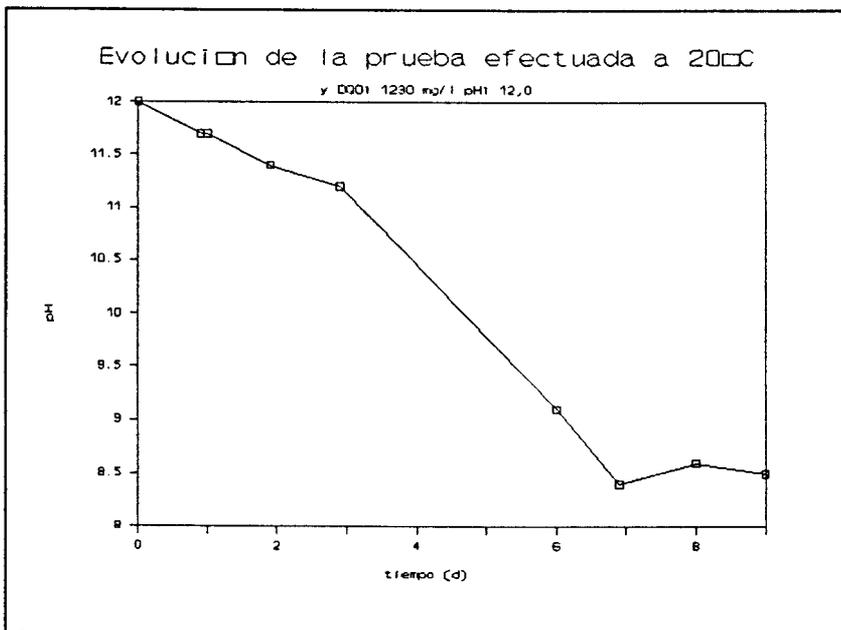


Figura 74: Evolución del pH

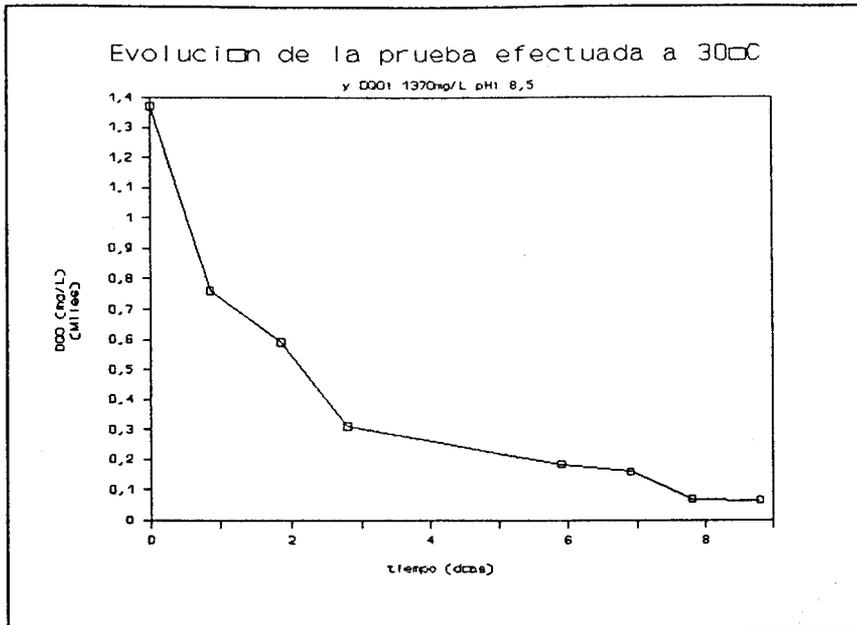


Figura 75: Evolución de la DQO

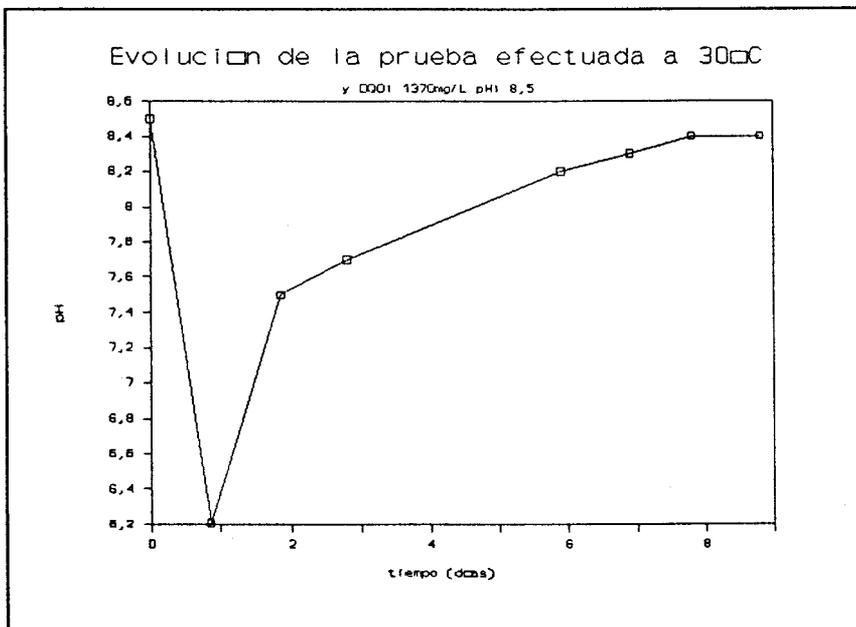


Figura 76: Evolución del pH

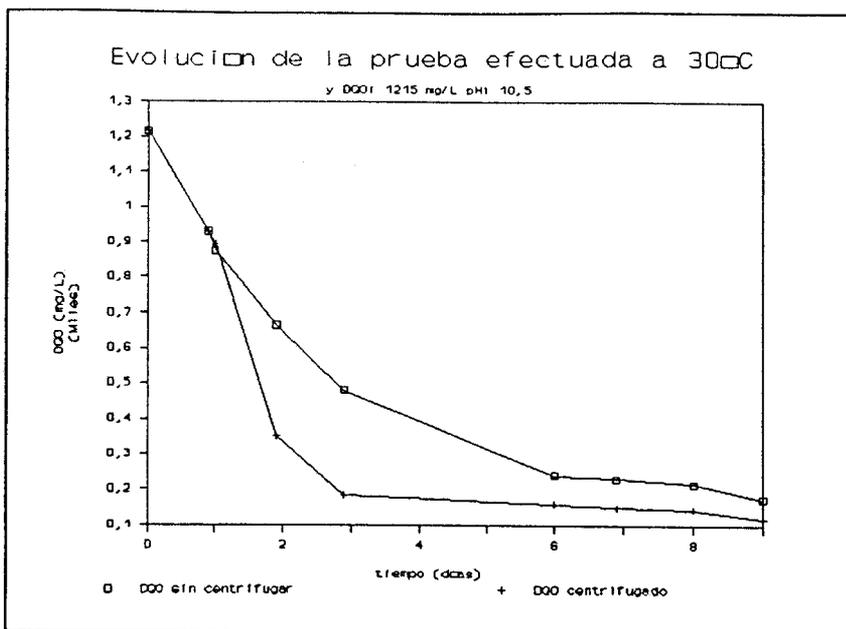


Figura 77: Evolución de la DQO

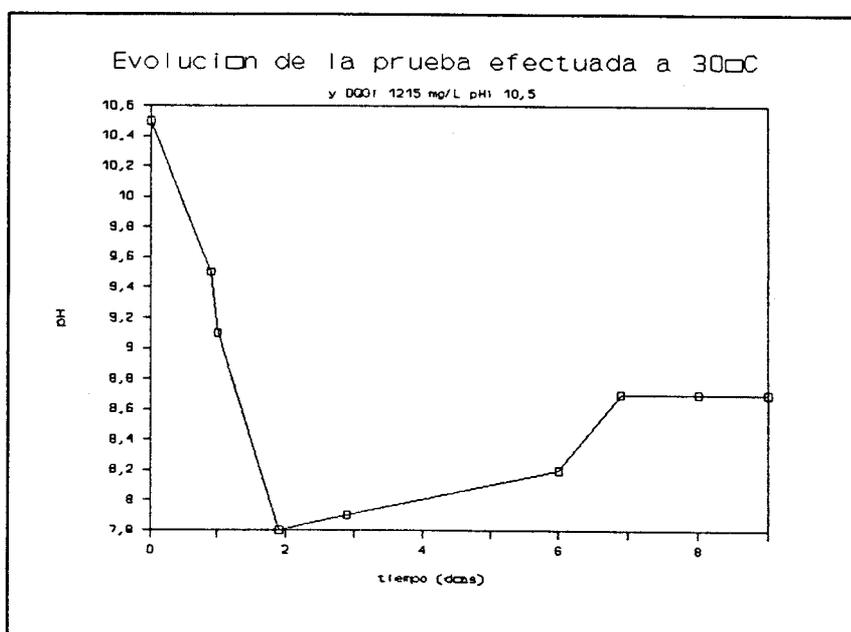


Figura 78: Evolución del pH

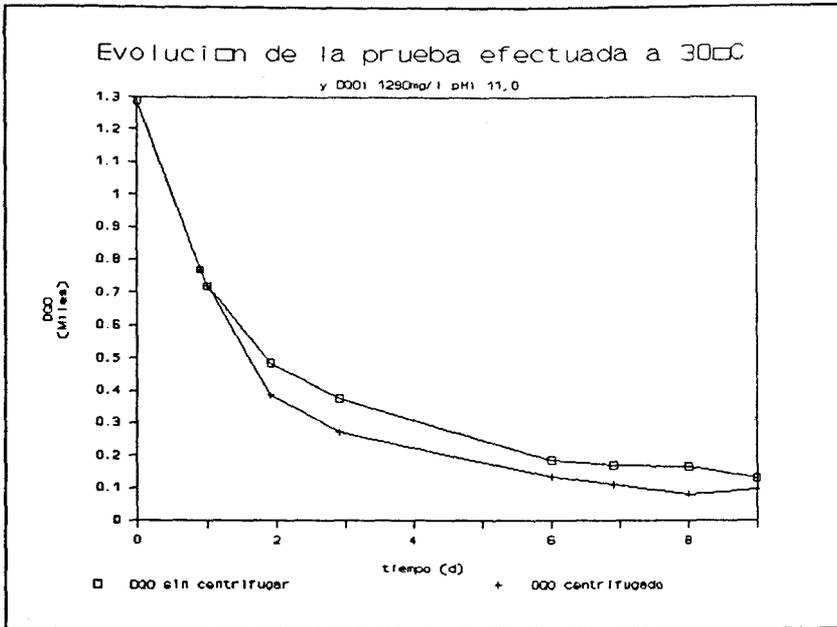


Figura 79: Evolución de la DQO

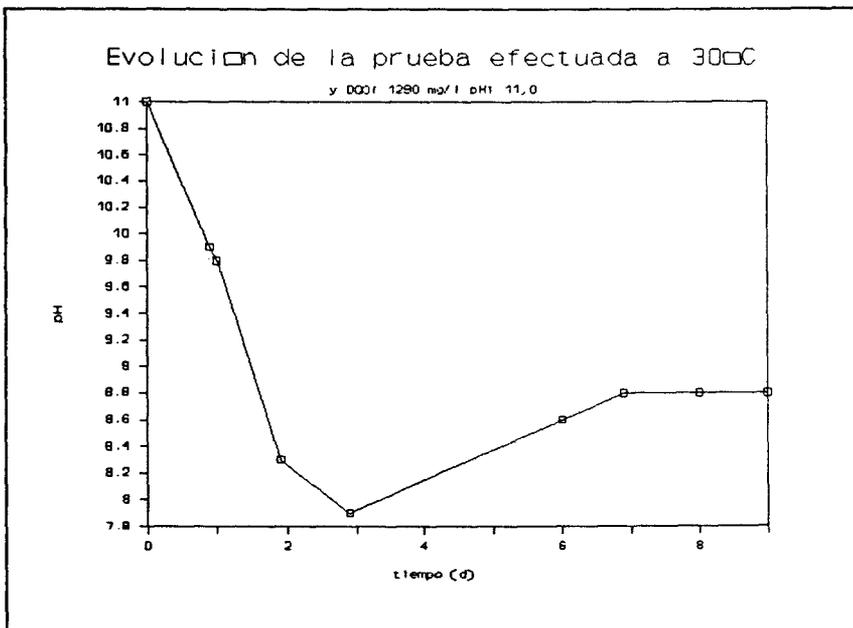


Figura 80: Evolución del pH

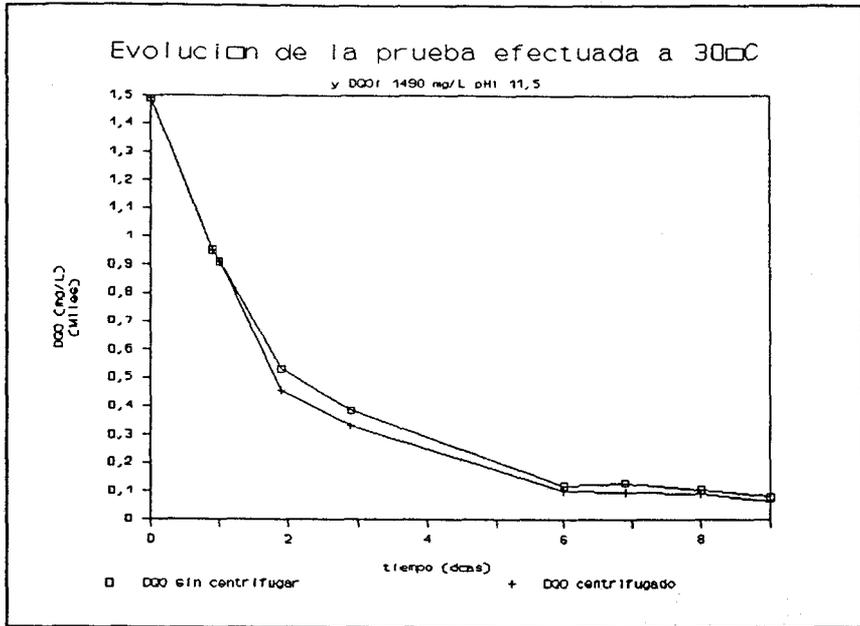


Figura 81: Evolución de la DQO

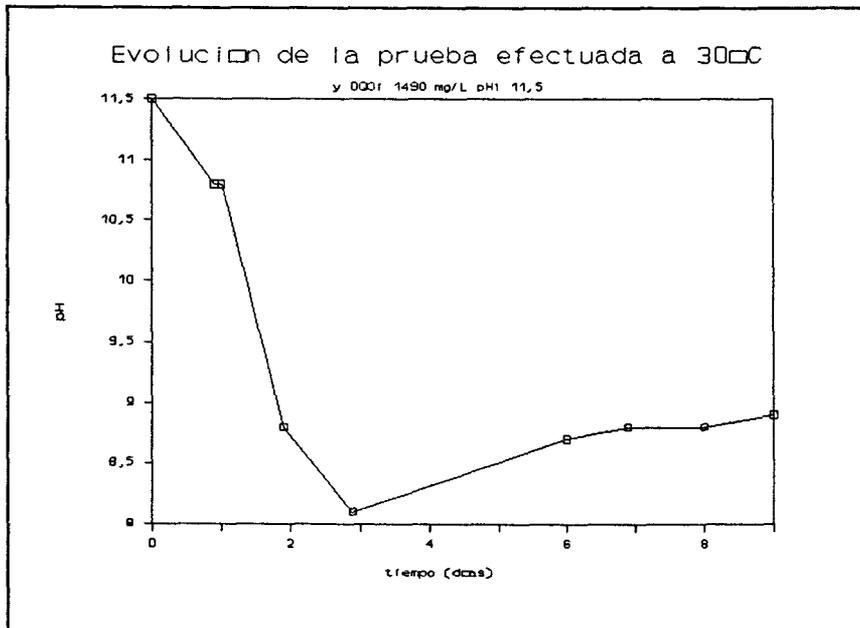


Figura 82: Evolución del pH

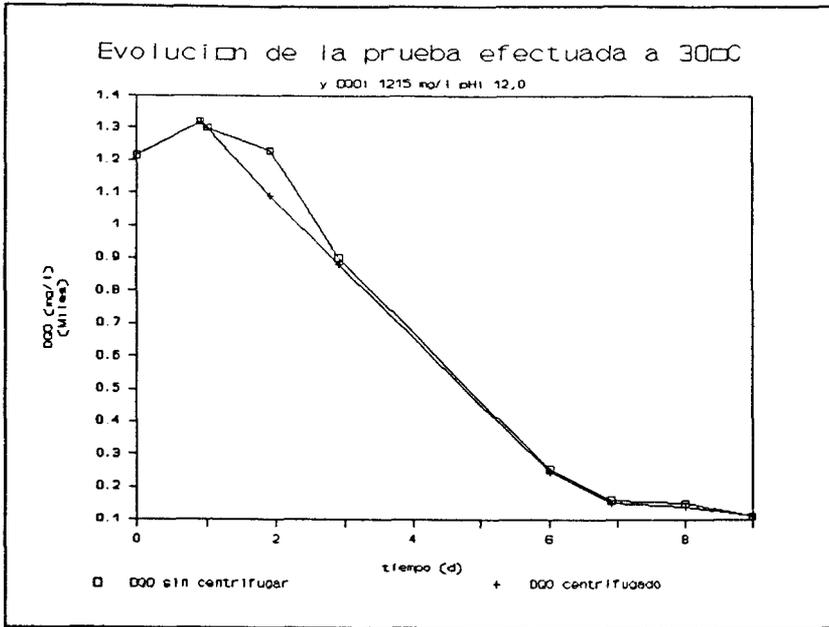


Figura 83: Evolución de la DQO

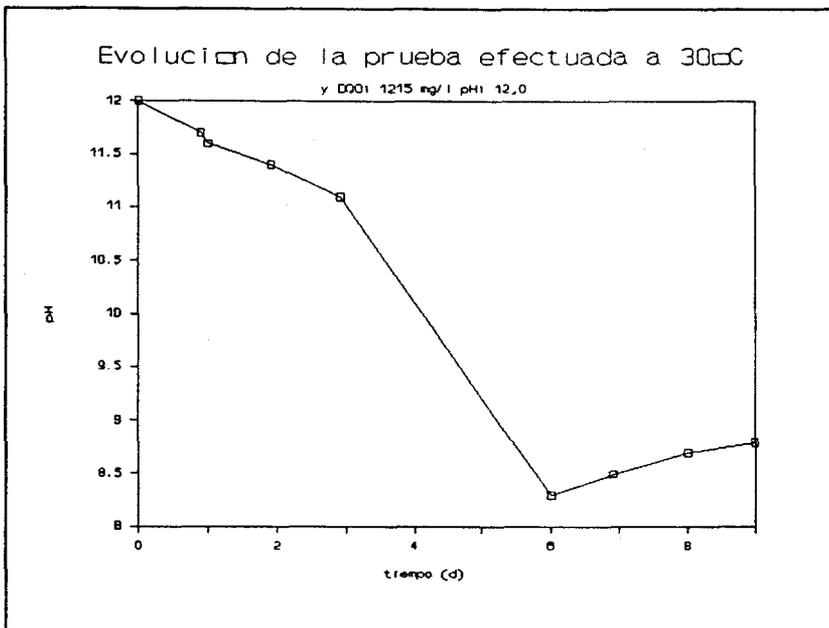


Figura 84: Evolución del pH

Del estudio de los resultados obtenidos, se deduce lo siguiente:

1º) En todos los casos el pH comienza descendiendo, pasando por un mínimo y luego aumenta lentamente hasta estabilizarse, siendo este tipo de evolución similar al descrito en todas las pruebas efectuadas con anterioridad. A medida que los pH van siendo mayores, se va apreciando como el mínimo aparece antes en la prueba de 30°C que en la de 20°C. Por lo que respecta a los valores finales del pH, todos están comprendidos entre 8,2 y 8,9 unidades y la mayoría se sitúa alrededor de 8,8, siendo ligeramente superiores los correspondientes a los ensayos llevados a cabo a 30°C, para cada experiencia. Como ya se ha propuesto en apartados anteriores, esta constancia relativa en los valores finales se debe a la formación de sistemas amortiguadores.

2º) Con respecto a la DQO, en las experiencias a 20°C y salvo en la de pH inicial 8,5, se observó un aumento inicial de la DQO, para descender después, con una tendencia a estabilizarse, aunque en el caso de pH inicial 12,0 no se detectó la estabilización después de haber transcurrido nueve días. Las DQO de las muestras centrifugadas comienzan a distinguirse de las correspondientes a las muestras sin centrifugar después de la aparición de dicho máximo. En las experiencias llevadas a cabo a 30°C solamente se observa un aumento inicial de la DQO cuando se empieza a un pH

de 12,0 unidades, dándose en todos los casos una disminución gradual de la misma, estabilizándose siempre dentro del período de nueve días que dura cada ensayo.

La existencia de un período inicial en el que la DQO aumenta, se podría explicar en el caso de las experiencias llevadas a cabo a 20°C, por el hecho de que los microorganismos se han incubado durante 24 horas a 30°C, por lo que al ponerlos en condiciones diferentes necesitarían un período de adaptación durante el cual aumentaría la concentración microbiana, dando lugar una subida de la carga orgánica total. Por el contrario, en las experiencias efectuadas a 30°C los microorganismos no pasarían por esa fase de adaptación, comenzando a degradar las materias orgánicas presentes desde el primer momento. Como ya se ha mencionado, también sería válido en el caso de las pruebas de pH inicial 12,0, aunque habría que tener en cuenta el efecto desfavorable adicional por causa de la reacción adversa del medio. Ello haría que los microorganismos, independientemente de la temperatura de incubación, tuvieran que pasar por una fase de adaptación, aunque lógicamente, se puede apreciar que ésta es menor en el caso de las pruebas efectuadas a 30°C, por los motivos expuestos.

3º) Cuando se determinó la DQO en muestras centrifugadas, se vió que la diferencia con respecto a las sin centrifugar, se hace menor a medida que aumenta el pH. En la prueba que comenzó con un pH de 10,5 unidades, la DQO de la muestra centrifugada se hace

constante antes que la de la muestra sin centrifugar, mientras que en el resto de los casos las evoluciones siguen caminos paralelos. Las mayores diferencias entre ambas DQO, en cada instante, se dan cuando los pH iniciales son de 10,5 o de 11,0 unidades, haciéndose menores en las pruebas iniciales a pH 11,5 y 12,0; dichas diferencias guardan relación con la cantidad de lodos que se aprecia visualmente.

Debe resaltarse el hecho de que se pueda depurar aerobiamente este tipo de aguas a pH elevados, pues, cuando se caracterizó el efluente de la central lechera en estudio, se vio que alrededor del 40 por 100 del total de las muestras tenían pH comprendidos entre 10,5 y 12,5 unidades. El que este proceso se pueda llevar a cabo en condiciones de alta alcalinidad, tendría las ventajas de evitar el empleo de un ácido para ajustar su pH y de que la producción de lodos sería menor que en el caso de trabajar en un medio de menor pH.

4º) Del análisis de los resultados de las demandas químicas de oxígeno de las muestras sin centrifugar, para las diferentes condiciones, Figura 85, se aprecia lo siguiente. Para cada valor de pH inicial los valores de $v_{1/2}$ de las pruebas llevadas a cabo a 20°C son menores que los de las experiencias realizadas a 30°C. Los valores más bajos para cada serie son siempre los de las experiencias que han comenzado a pH 12,0. Cuando el pH de partida es de 10,5 unidades, la depuración marcha más lentamente que si se comienza a pH 8,5, pero, hay una zona de máxima velocidad de depuración, para pH inicial 11,5 a 20°C y entre 11,0 y 11,5 a

30°C. A las ventajas antes enumeradas en relación con la depuración a valores altos de pH, habría que añadir ahora que si se elige adecuadamente el pH inicial, la velocidad del proceso se ve favorecida.

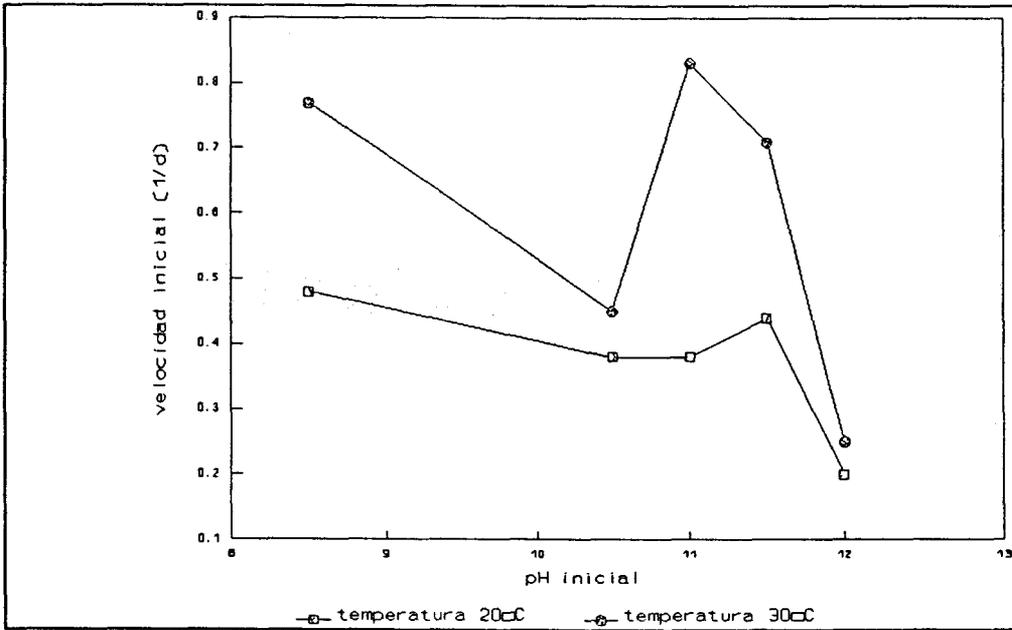


Figura 85: Influencia del pH inicial sobre la velocidad de depuración

Una posible explicación de por qué la velocidad de depuración es mayor a pH 11,5 que a pH 10,5 o a 12,0, estaría en la hidrólisis alcalina de algunas sustancias orgánicas, como por ejemplo las grasas, que liberan compuestos muy fácilmente utilizables por los microorganismos, con lo que en lugar de tener ellos que hidrolizar las sustancias más complejas para después metabolizarlas, las asimilan directamente. En el caso de las

experiencias iniciadas a pH 12,0, aunque la hidrólisis alcalina haya sido considerable, la reacción del medio, más desfavorable para los microorganismos, contrarrestaría dicho efecto y su desarrollo sería más lento.

En estas condiciones experimentales, se puede concluir lo siguiente:

- 1º) Estas aguas residuales pueden depurarse sin necesidad de neutralizarlas previamente, incluso cuando su pH es de 12,0 unidades.
- 2º) En nueve días se consigue reducir entre el 84 y 95 por 100 la demanda química de oxígeno
- 3º) El proceso transcurre con una mayor velocidad inicial cuando el pH es próximo a 11,5 (a 20°C) o cuando está entre 11,0 y 11,5 (a 30°C).
- 4º) En todos los casos, la velocidad de depuración es mayor a 30°C que a 20°C.
- 5º) Al final del período de tiempo considerado en cada caso, los pH quedan comprendidos entre 8,2 y 8,9 unidades.

5.3.2. Biodegradación aerobia de aguas residuales tras prealmacenamiento sin aireación.

La suspensión de la aireación en las etapas iniciales del tratamiento podría servir para reproducir el período de retención a que normalmente se someten las aguas residuales, con el fin de homogeneizarlas, antes de someterlas al proceso de biodegradación. Para realizar este estudio, se prepararon vertidos con DQO inicial de 740 mg/L, incluidos en el intervalo de valores más frecuentes de la DQO, para la central lechera en estudio⁶. Se han utilizado inóculos incubados a 30°C y no adaptados previamente, habiéndose elegido como condiciones de trabajo las que se han revelado, en experiencias anteriores, más desfavorables para estos inóculos: 20°C y pH inicial 10,5.

Una vez preparadas las muestras como se describe en el apartado 4.3.1., se comenzó a airear uno de los reactores, manteniendo el otro sin aireación durante 24 horas. Las pruebas se dejaron evolucionar durante 24 días y se tomaron periódicamente muestras de los reactores, determinándose en ellas pH, DQO, amonio, nitritos y fosfatos. El primer día, también se determinaron los nitratos, ya que, por experiencias anteriores¹⁶, se sabe que los nitratos no empiezan a formarse en el vertido hasta que han transcurrido 24 días de inicio de la prueba.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas LXIX a LXX y se representan en las gráficas 86 a 89.

Prueba realizada a 20°C Inóculo: 30°C S.A.

tiempo días	pH	DQO mg/l	%red. DQO	NH4 mgN/l	NO2 mgN/l	PO4 ³⁻ mgPO4 ³⁻ /l
0,0	10,5	740,0	0,0	2,6	7,8	1,5
0,8	9,5			2,3	0,0	3,4
2,6	7,5			1,9	0,0	3,5
2,9		600,0	18,9			
5,6	8,0	345,0	53,4	2,2	3,0	0,3
6,6	8,0	290,0	60,8	2,8	3,0	1,2
7,7	8,5	255,0	65,5	5,8	6,0	2,8
8,7	8,4	245,0	66,9	7,4	4,0	3,6
9,7	8,3	210,0	71,8	8,7	17,0	5,0
12,7	8,3	195,0	73,6	8,1	9,0	7,2
13,7	8,4	210,0	71,6	7,7	8,5	6,7
14,7	8,4	125,0	83,1	7,7	11,0	7,1
15,8	8,4	130,0	82,4	8,5	12,5	7,5
19,7	8,5	80,0	89,2	11,5	47,0	7,9
20,7	8,5	70,0	90,5	10,9	22,0	6,9
21,8	8,5	55,0	92,6	11,5	25,0	7,7
22,8	8,5	50,0	93,2	11,5	33,0	7,9
23,9						

Prueba realizada a 20°C Inóculo: 30°C
sin aireación inicial durante 24 horas

tiempo días	pH	DQO mg/l	%red. DQO	NH4 mgN/l	NO2 mgN/l	PO4 ³⁻ mgPO4 ³⁻ /l
0,0	10,5	740,0	0,0	2,6	7,8	1,4
0,8	10,4			0,3	3,0	1,0
2,6	9,2			2,6	22,0	2,8
2,9		690,0	6,8			
5,6	7,9	95,0	87,2	0,8	0,0	0,2
6,6	8,3	110,0	85,1	0,8	0,0	0,4
7,7	8,4	120,0	83,7	1,6	3,0	0,4
8,7	8,3	250,0	66,2	3,7	6,0	1,4
9,7	8,2	280,0	63,2	4,4	9,0	2,7
12,7	8,3	265,0	64,2	7,7	8,0	4,2
13,7	8,4	240,0	67,5	8,5	17,0	5,8
14,7	8,4	130,0	82,4	8,5	14,0	5,8
15,8	8,4	50,0	93,2	8,5	15,0	5,8
19,7	8,5			9,9	25,0	6,7
20,7	8,5	15,0	98,0	9,7	28,0	6,3
21,8	8,5	110,0	85,1	10,3	32,0	7,5
22,8	8,5	90,0	87,8	10,3	39,0	6,9
23,9	8,5	95,0	87,2	10,9	44,0	6,7

TABLAS LVIX y LXX: Evolución de las características de los vertidos, en las pruebas 24 y 61.

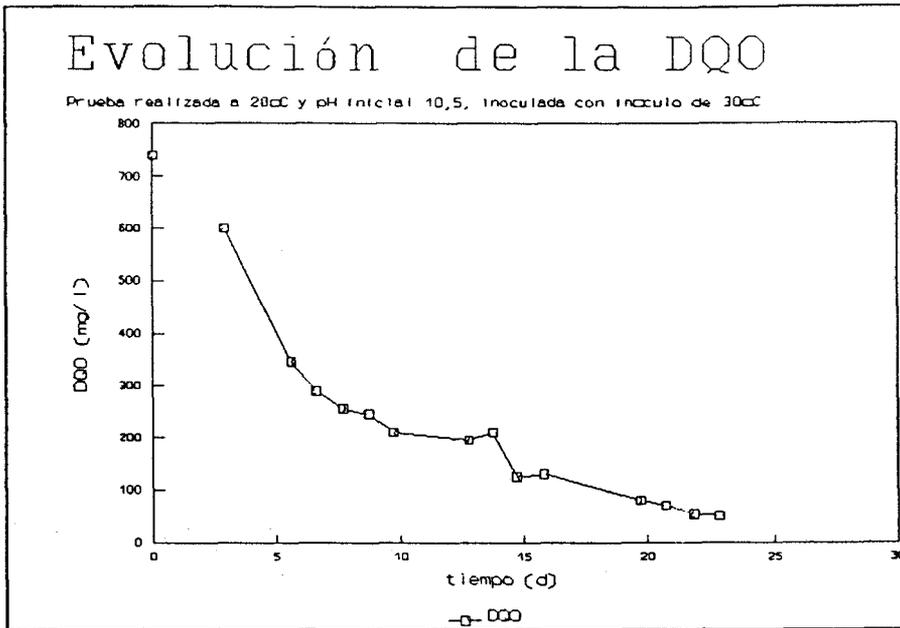


Figura 86: Evolución de la DQO en la prueba de 20°C y pH inicial 10,5, con inóculo de 30°C

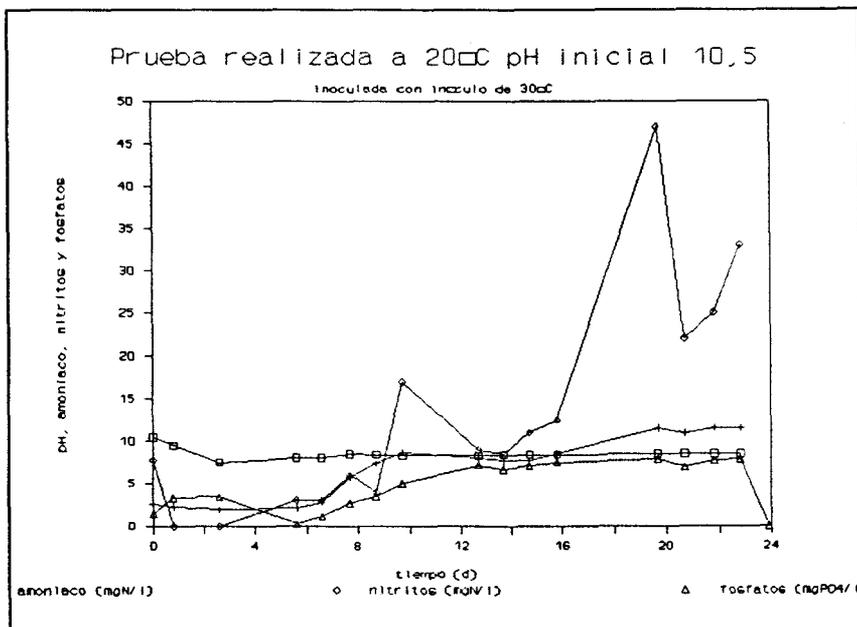


Figura 87: Evolución del pH, amoniaco, nitritos y fosfatos.

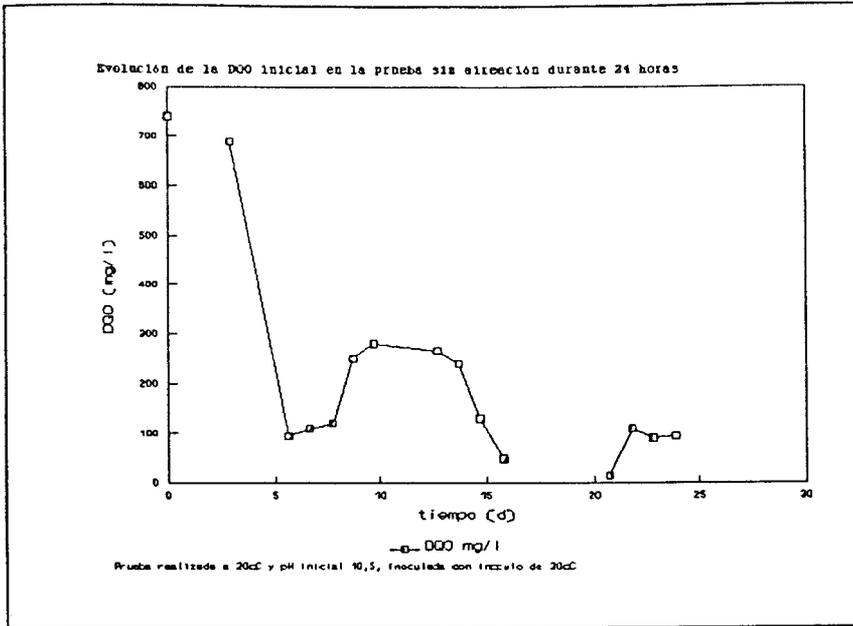


Figura 88: Evolución de la DQO en la prueba de 20°C y pH inicial 10,5, con inóculo de 30°C, sin aireación inicial

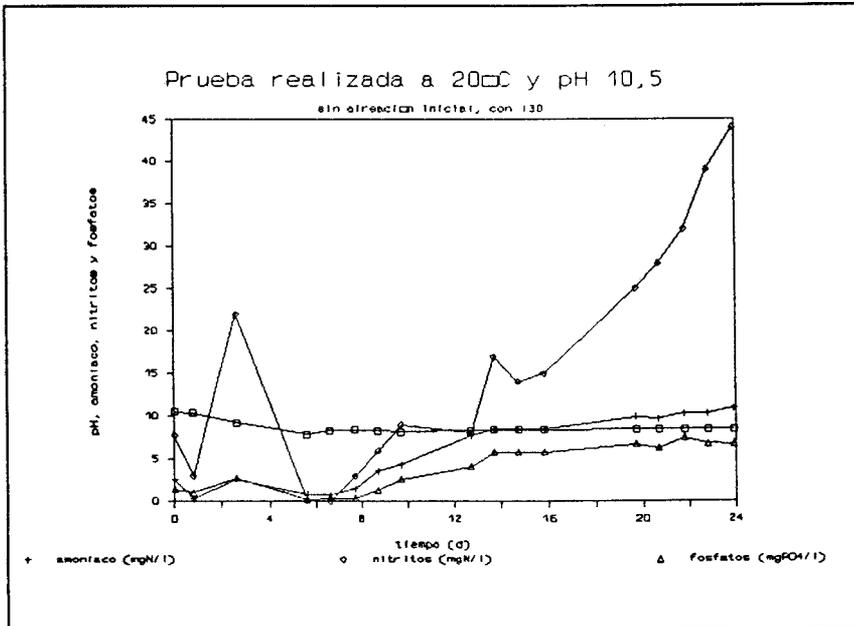


Figura 89: Evolución del pH, amoniac, nitritos y fosfatos.

De su estudio, se deduce que:

1º) Evolución del pH. La evolución del pH sigue, en líneas generales, un comportamiento semejante al observado en todas las experiencias estudiadas hasta ahora: el pH empieza descendiendo hasta pasar por un mínimo, para estabilizarse después a 8,5 unidades, en ambas pruebas. Sin embargo, en la prueba con aireación desde el principio el mínimo se da antes que en la prueba sin aireación inicial, en la que el mínimo aparece sobre el quinto día, coincidiendo con la formación de flóculos.

2º) Evolución de la DQO. En las gráficas correspondientes, se aprecia claramente una importante influencia de las condiciones de aireación. La prueba llevada a cabo con aireación ininterrumpida desde el primer momento, evolucionó de la manera habitual, reduciendo la DQO un 93 % a los 24 días. En cambio, en la prueba mantenida sin aireación durante 24 horas se observa una bajada brusca de la DQO, hasta alcanzar un 87% de reducción en aproximadamente cinco días. A partir del quinto día, se observó un aumento de la DQO hasta el décimo día de prueba, momento en el cual vuelve a decrecer. Como se ha mencionado al discutir la evolución del pH, cuando no hay aporte inicial de aire se forman flóculos microbianos. Pues bien, las fluctuaciones de la DQO dependen de la formación y evolución de dichos flóculos: la bajada brusca coincide con la formación de flóculos (y consiguiente clarificación del vertido), pero conforme se van rompiendo, se incorporan materias orgánicas al medio, aumentando

la DQO, hasta que llega un momento en que los acúmulos de biomasa desaparecen, volviendo a disminuir la DQO. De este modo, a los dieciseis días se consigue una reducción de la DQO del 93%, rendimiento que no se llega a conseguir hasta los 24 días en la prueba realizada con aireación desde el comienzo.

La formación de flóculos coincide, además de con la bajada brusca de la DQO, con la liberación de amonio y de fosfatos, empezando a aparecer también en el medio los nitritos.

3º) Evolución del amonio. Su concentración comienza a bajar desde el primer momento en las experiencias con aireación normal y tras pasar por un mínimo aumenta. En la prueba sin aireación inicial hay un descenso inicial, seguido de una recuperación del valor de partida, para después descender, apareciendo el mínimo más tarde, sobre el quinto día, coincidiendo, como se ha dicho, con la formación de los flóculos. También, el aumento de amonio en el medio es más lento en la experiencia sin aireación inicial. En cualquier caso, los valores finales son del mismo orden en ambas experiencias.

4º) Evolución de los fosfatos. Siguen una marcha muy parecida en las dos experiencias: ligero aumento, descenso, paso por un mínimo y aumento posterior, pero con tendencia a estabilizarse al final. En la prueba realizada sin aireación inicial, el mínimo aparece más tarde, sobre el quinto día aproximadamente, de nuevo coincidiendo con la formación de flóculos. Los valores finales

son ligeramente más altos en la prueba con aireación permanente, en la que la estabilización también se consigue antes.

5º) Evolución de los nitritos. En la prueba con aireación normal, descienden hasta desaparecer del medio líquido. En la prueba sin aireación inicial, llega a producirse incluso un aumento a los dos días y medio, aunque después desciende la concentración hasta anularse. Después comienzan a aparecer, aumentando gradualmente su concentración, de manera mucho más regular en la prueba sin aireación inicial que es además la que da una concentración final sensiblemente mayor que la de la prueba con aireación normal.

A la vista de cuanto antecede, se puede deducir lo siguiente:

Cuando el agua residual se mantiene durante 24 h sin aireación, se produce la aparición de flóculos, que va acompañada del consumo de los nutrientes inicialmente presentes en el medio. Esta formación de flóculos hace que la DQO se reduzca bruscamente a los cinco días del inicio de la pruebas, provocando, a su vez, la clarificación del líquido. La separación de estos flóculos (ricos en nutrientes y materia orgánica) mediante decantación, mejoraría considerablemente el rendimiento de las pruebas, originando además un efluente con un pH de 8 unidades, exento de amonio, nitritos y fosfatos. No obstante, aún en el caso de que no se separasen los flóculos, un prealmacenamiento del vertido en ausencia de aire mejoraría considerablemente el proceso.

6. CINETICA DEL PROCESO DE BIODEGRADACION.

Observando las gráficas de la reducción de la demanda química de oxígeno con el tiempo, se aprecia, en general, un comportamiento uniforme: en una primera fase hay un descenso importante de la DQO, que transcurre en poco tiempo, mientras que en la segunda fase la velocidad se va haciendo cada vez menor, hasta quedar una DQO residual, prácticamente invariable con el tiempo. La transición de una fase a otra puede apreciarse claramente en unos casos, mientras que en otros apenas se percibe. Esto, hace pensar en la existencia de más de una cinética, siendo aparentemente, la segunda de orden cero, con velocidad constante. Aunque en algún apartado de la discusión de los resultados (5.2.2.2.) se ha ensayado, por conveniencia, algún ajuste matemático, es a continuación cuando se van a probar diferentes modelos, a fin de seleccionar alguno que represente bien la evolución del proceso.

En todos los casos, se admitirá que la DQO representa al sustrato que se consume (materia degradable), si bien no todas las materias orgánicas se atacan igualmente por los microorganismos y éstos, a su vez, también contribuyen a la DQO. Tampoco se han tenido en cuenta los factores limitantes (oxígeno

disuelto, difusión, etc.). Para los ajustes preliminares, se han utilizado datos experimentales de pruebas llevadas a cabo a 20° ó 30°C y con pH inicial de 8,5 unidades, utilizando inóculos incubados a 30°C.

6.1. Ecuación de Monod.

Como se mencionó en el apartado correspondiente de los Antecedentes, la ecuación desarrollada por Monod para el crecimiento microbiano, suele representar bien la evolución de los procesos bioquímicos en los que intervienen microorganismos. Por esta razón, se comenzará ensayando este modelo, cuya forma linealizada es:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{K_s}{\mu_{\max}} * \frac{1}{S} + \frac{1}{\mu_{\max}}$$

donde:

μ : Velocidad de crecimiento celular.

μ_{\max} : Velocidad máxima de crecimiento celular.

S : Concentración de sustrato.

K_s : Coeficiente de Monod.

El ajuste de los datos experimentales (Tabla LXXI) es razonablemente bueno, dadas las asunciones hechas, además de la circunstancia de ser un cultivo microbiano mixto (los ajuste de esta ecuación son muy buenos cuando se utilizan cepas puras).

TABLA LXXI: Estudio de ajustes a la ecuación cinética de Monod

DQO _i	T	Ecuación cinética	r
mg/L	°C		
315	30	$\Delta t/\Delta S = -0,136 + 13,50 \cdot 1/S$	0,891
690	30	$\Delta t/\Delta S = -0,060 + 13,61 \cdot 1/S$	0,981
1110	30	$\Delta t/\Delta S = -0,056 + 13,72 \cdot 1/S$	0,983
1370	30	$\Delta t/\Delta S = -0,032 + 13,17 \cdot 1/S$	0,974
315	20	$\Delta t/\Delta S = -0,023 + 9,59 \cdot 1/S$	0,850
690	20	$\Delta t/\Delta S = -0,048 + 14,89 \cdot 1/S$	0,952
1110	20	$\Delta t/\Delta S = -0,024 + 13,58 \cdot 1/S$	0,932
1370	20	$\Delta t/\Delta S = -0,004 + 9,22 \cdot 1/S$	0,865

6.2. Cinética de orden dos.

La ecuación de velocidad de 2º orden es:

$$-\frac{dS}{dt} = K_2 \cdot S^2$$

Su forma integrada entre una demanda química de oxígeno inicial, S_0 , y una final, S , y un tiempo inicial, $t_0=0$ y final, t , tendría la siguiente forma:

$$\frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} = K_2 \cdot t$$

representando la inversa de la concentración frente al tiempo la ecuación sería una recta, donde la pendiente es la constante cinética y la ordenada en el origen es la inversa de la concentración inicial. Se ha utilizado la forma integrada para obtener los ajustes matemáticos, sus datos se encuentran en la tabla LXXII

Tabla LXXII: Ajustes a una ecuación cinética de orden dos.

DQO _i	T	S ₀	K ₂	r
mg/L	°C	mg/L	mg ⁻¹ d ⁻¹	
351	20	0,178	-0,2640	0,873
690	20	667	0,00095	0,951
1110	20	154	0,00077	0,974
1370	20	323	0,00047	0,471
315	30	192	0,00470	0,904
690	30	1818	0,00180	0,942
1110	30	-3571	0,00400	0,579
1370	30	-1408	0,00150	0,909

En general, se aprecia un grado de correlación aceptable, aunque en dos de los ensayos los coeficientes de determinación

(r^2) son muy bajos, revelando que en esas pruebas la ecuación no representa la cinética del proceso real que tiene lugar. Por otro lado, S_0 tampoco representa adecuadamente la DQO_i .

6.3. Cinética de primer orden.

El aspecto de las gráficas de la reducción de la DQO con el tiempo, sugiere una evolución de tipo exponencial, sobre todo, en la última fase de la depuración, con una tendencia asintótica de la demanda química de oxígeno, que no llega a desaparecer en el tiempo que duran las pruebas.

Para una cinética de orden uno, se tendría que:

$$-\frac{dS}{dt} = K_1 * S$$

e integrando entre las condiciones iniciales ($S=S_0$, $t=0$) y las finales (S,t), se tiene:

$$\ln S = \ln S_0 - K_1 * t$$

que es la ecuación de una recta, de pendiente $-K_1$ y ordenada en el origen $\ln S_0$, indicativa de la carga orgánica inicial. Utilizando la forma integrada, el ajuste a los valores experimentales da los resultados recogidos en la Tabla LXXIII.

TABLA LXXIII: Ajustes a una ecuación cinética de primer orden.

DQO _i	T	S ₀	K ₁	r
mg/L	°C	mg/L	d ⁻¹	
315	20	150	-0,113	-0,699
690	20	401	-0,144	0,926
1110	20	740	-0,164	0,916
1370	20	786	-0,148	0,794
315	30	118	-0,148	0,801
690	30	397	-0,219	0,963
1110	30	737	-0,292	0,973
1370	30	866	0,258	0,965

Nuevamente, se aprecian valores bajos del coeficiente de determinación, aunque no tanto como los que se mencionaron en el caso de ajustes de orden dos. En cuanto a S₀, tampoco representa fielmente a la DQO_i, ya que las demandas iniciales estimadas a partir de aquél, dan valores que son, aproximadamente, la mitad de los reales. En cualquier caso, la correspondencia es, en líneas generales, mejor que la obtenida en el apartado anterior.

6.4. Ecuación polinómica de segundo grado.

De los ajustes ensayados, sólo el de Monod representa razonablemente bien las pruebas estudiadas, aunque no de manera plenamente satisfactoria. Por esta razón, se buscó en la bibliografía algún otro tipo de ecuación que representara más adecuadamente el complejo proceso de biodegradación. De este tipo es la ecuación polinómica propuesta por Quiroga y Sales^{85,86}, desarrollada para la biodegradación de tensioactivos aniónicos en el medio marino y aplicada posteriormente a la depuración anaerobia de vinazas de vino^{88,89,90}, en lecho soportado. Es la siguiente:

$$-\frac{dS}{dt} = K_2 * S^2 + K_1 * S + K_0$$

donde $(-dS/dt)$ es la velocidad de depuración, considerada como el consumo de carga orgánica oxidable en la unidad de tiempo.

S: Concentración de sustrato en cada instante.

K_2, K_1, K_0 : son las constantes de la ecuación de la velocidad.

Esta ecuación es una combinación lineal de los órdenes de reacción cero, uno y dos. Integrando la ecuación entre las condiciones iniciales (S_0 y $t_0 = 0$) y las finales (S y t), presenta la forma siguiente:

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

que indica la variación de la concentración de sustrato en función del tiempo.

Los parámetros p , h y q se obtienen a partir de las soluciones de la ecuación de segundo grado, es decir, cuando la velocidad de reacción es igual a cero, ocurriendo así al inicio y al final de la prueba. Resolviendo la ecuación:

$$0 = K_2 S^2 + K_1 S + K_0$$

los valores de h y q serían las soluciones de la ecuación y el valor de p representaría el discriminante de la ecuación de segundo grado, así:

$$p = \sqrt{K_1^2 - 4K_2K_0}$$

$$h = \frac{-(K_1 + p)}{2 K_2} \qquad q = \frac{-(K_1 - p)}{2 K_2}$$

Según los autores^{89,90}, p tiene significado de velocidad de depuración máxima; h representa la cantidad máxima de sustrato disponible en el medio para formar biomasa; y q es la concentración de sustrato no metabolizada por los microorganismos.

Ensayando esta ecuación para las mismas pruebas anteriores se obtienen los valores de las constantes cinéticas y coeficientes de correlación de la tabla LXXIV.

TABLA LXXIV: Ajustes polinómicos de segundo grado. Pruebas realizadas con muestras de pH inicial 8,5. Inóculo incubado a 30°C, sin adaptación previa.

DQO _i	T	K ₂	K ₁	K ₀	r
mg/L	°C	mg ⁻¹ .L.d ⁻¹	d ⁻¹	mg.L ⁻¹ .d ⁻¹	
315	30	-0,00024	0,852	-21,16	0,992
690	30	-0,00027	0,868	-59,44	0,984
1110	30	-0,00034	0,873	-41,11	0,990
1370	30	-0,00045	0,668	-47,55	0,991
315	20	-0,00200	1,000	-36,80	0,985
690	20	-0,00024	0,625	-54,69	0,997
1110	20	-0,00016	0,538	-58,64	0,995
1370	20	-0,00029	0,763	-111,02	0,996

Como puede observarse en la Tabla LXXV, los coeficientes de determinación (r^2) son mejores que los de los demás modelos y altamente significativos para todas las pruebas.

TABLA LXXV: Comparación de los coeficientes de determinación (r^2) para todos los ajustes cinéticos ensayados. Pruebas llevadas a cabo con muestras de pH 8,5 e inóculo incubado a 30°C y no adaptado.

Temperatura (°C)	DQO _i (mg/L)	Coeficiente de determinación (r^2)			
		Monod	Orden 2	Orden 1	polinómica 2º grado
30	315	0,794	0,817	0,642	0,984
30	690	0,962	0,887	0,927	0,968
30	1110	0,966	0,335	0,947	0,980
30	1370	0,949	0,826	0,931	0,982
20	315	0,722	0,762	0,489	0,970
20	690	0,906	0,904	0,858	0,994
20	1110	0,869	0,949	0,839	0,990
20	1370	0,748	0,222	0,630	0,992

Todo ello recomendó la aplicación de esta ecuación al resto de las experiencias efectuadas, mostrándose los resultados obtenidos en las Tablas LXXVI a LXXX.

TABLA LXXVI: Pruebas realizadas a 30°C y pH inicial 10,5. Ajustes polinómicos de segundo grado.

DQO _i	in.	Adapt.	NºP	K ₂	K ₁	K ₀	r
mg/L	°C	T°C/pH		mg ⁻¹ .L.d ⁻¹	d ⁻¹	mg.L ⁻¹ d ⁻¹	
315	30	-	8	-0,00014	0,358	-9,916	0,978
455	30	-	9	-0,00041	0,707	-61,496	0,986
530	30	-	10	-0,00164	1,123	-74,110	0,993
690	30	-	11	-0,00025	0,588	-42,117	0,991
1110	30	-	12	-0,00013	0,454	-37,998	0,986
1370	30	-	13	-0,00032	0,603	-46,101	0,996
530	30	30/10,5	33	-0,00072	0,951	-63,029	0,986
2020	30	30/10,5	34	-0,00010	0,759	-147,068	0,973
655	20	30/10,5	41	-0,00054	0,889	-39,783	0,965
1820	20	30/10,5	42	-0,00027	0,709	-118,702	0,962

TABLA LXXVII: Pruebas realizadas a 30°C y pH inicial 8,5. Ajustes polinómicos de segundo grado.

DQO _i	in.	Adapt.	NºP	K ₂	K ₁	K ₀	r
mg/L	°C	T°C/pH		mg ⁻¹ .L.d ⁻¹	d ⁻¹	mg.L ⁻¹ d ⁻¹	
315	30	-	1	-0,00025	0,832	-18,997	0,991
455	30	-	2	-0,00055	0,706	-51,723	0,963
530	30	-	3	-0,00063	0,676	-38,297	0,990
690	30	-	4	-0,00027	0,777	-37,417	0,982
740	30	-	5	-0,00158	1,375	-70,808	0,990
1110	30	-	6	-0,00034	0,873	-41,109	0,990
1370	30	-	7	-0,00006	0,659	-42,541	0,990
740	20	-	32	-0,00075	0,789	-31,158	0,994
530	30	30/8,5	35	-0,00056	1,012	-53,945	0,995
1820	30	30/8,5	36	-0,00024	0,754	-65,876	0,984
695	20	30/8,5	43	-0,00020	1,020	-50,505	0,984
1820	20	30/8,5	44	-0,00024	0,758	-225,677	0,988

TABLA LXXVII: Pruebas realizadas a 20°C y pH inicial 10,5.
Ajustes polinómicos de segundo grado.

DQO _i	in.	Adapt.	NºP	K ₂	K ₁	K ₀	r
mg/L	°C	T°C/pH		mg ⁻¹ .L.d ⁻¹	d ⁻¹	mg.L ⁻¹ d ⁻¹	
315	30	-	20	-0,00021	0,881	-35,349	0,985
455	30	-	21	-0,00032	0,423	-26,902	0,988
530	30	-	22	-0,00095	0,716	-60,428	0,984
690	30	-	23	-0,00015	0,389	-34,440	0,989
740	30	-	24	-0,00096	0,958	-141,171	0,991
1110	30	-	25	-0,00070	0,329	-57,862	0,989
1370	30	-	26	-0,00040	0,864	-147,248	0,997
530	20	-	29	-0,00047	0,459	-39,404	0,988
690	20	-	30	-0,00018	0,406	-36,858	0,971
740	20	-	31	-0,00080	1,040	-176,000	0,965
655	30	20/10,5	37	-0,00064	0,816	-51,802	0,991
1720	30	20/10,5	38	-0,00024	0,758	-225,677	0,988
705	20	20/10,5	45	-0,00019	0,322	-9,478	0,986
1780	20	20/10,5	46	-0,00017	0,760	-275,943	0,991

TABLA LXXIX: Pruebas realizadas a 20°C y pH inicial 8,5. Ajustes polinómicos de segundo grado.

DQO _i	in.	Adapt.	NºP	K ₂	K ₁	K ₀	r
mg/L	°C	T°C/pH		mg ⁻¹ .L.d ⁻¹	d ⁻¹	mg.L ⁻¹ d ⁻¹	
315	30	-	14	-0,00160	0,907	-33,771	0,990
455	30	-	15	-0,00051	0,678	-36,348	0,993
530	30	-	16	-0,00154	1,010	-39,693	0,997
690	30	-	17	-0,00024	0,643	-54,687	0,997
1110	30	-	18	-0,00013	0,454	-34,998	0,995
1370	30	-	19	-0,00028	0,749	-109,209	0,996
530	20	-	27	-0,00096	0,757	-32,102	0,997
690	20	-	28	-0,00018	0,636	-59,657	0,993
510	30	20/8,5	39	-0,00036	0,631	-42,399	0,990
1860	30	20/8,5	40	-0,00022	0,726	-161,508	0,973
690	20	20/8,5	47	-0,00042	0,584	-59,100	0,899
1920	20	20/8,5	48	-0,00018	0,718	-324,362	0,985

TABLA LXXX: Pruebas realizadas a 25°C y pH inicial 9,5. Ajustes polinómicos de segundo grado.

DQO _i	in.	Adapt.	NºP	K ₂	K ₁	K ₀	r
mg/L	°C	T°C/pH		mg ⁻¹ .L.d ⁻¹	d ⁻¹	mg.L ⁻¹ d ⁻¹	
1370	30	30/10,5	49	-0,00012	0,981	-32,798	0,962
1440	30	30/8,5	50	-0,00022	0,792	-201,000	0,987
1490	20	30/10,5	53	-0,00018	0,627	-134,153	0,986
1440	20	30/8,5	54	-0,00015	0,641	-103,581	0,989
1630	30	20/10,5	51	-0,00023	0,733	-121,055	0,982
1610	30	20/8,5	52	-0,00009	0,686	-155,783	0,986
1585	20	20/10,5	55	-0,00011	0,557	-65,197	0,951
1370	20	20/8,5	56	-0,00017	0,719	-137,052	0,987
1745	20	30/10,5	57*	-0,00034	0,973	-189,332	0,986
1725	20	30/8,5	58*	-0,00010	0,764	-363,050	0,991
1700	20	20/10,5	59*	-0,00044	0,995	-180,961	0,993
1685	20	20/8,5	60*	-0,00022	0,683	-48,654	0,990

57*,58*,59* y 60* : pruebas realizadas con luz permanente.

Los coeficientes de correlación varían entre los límites 0,899 y 0,997 y son significativos al 99,9 %, según el test de la t de Student. De todas las pruebas, las que mejor se ajustan son las que tienen pH inicial 8,5. Con estos resultados se confirma que la ecuación propuesta por Quiroga y Sales es la que mejor representa al proceso de biodegradación.

Con el fin de comprobar los parámetros p, q y h tienen en este caso los significados físicos propuestos por los citados investigadores, se realizó un análisis de los valores obtenidos para ellos, frente a los experimentales equivalentes. Las demandas químicas de oxígeno finales (DQO_f), son los valores medios calculados tomando los valores correspondientes a los días 8º, 9º y 10º. Todos estos datos se han reunido en la Tabla LXXXI.

TABLA LXXXI: Parámetros de los ajustes polinómicos.

Nº prueba	DOQ _i	DOQ _f	V _{1/2}	p	q	h
	mg/L	mg/L	d	d ⁻¹	mg/L	mg/L
8	315	33	0,42	0,35	28	2400
9	455	82	0,56	0,63	92	1600
10	530	95	0,37	0,88	74	610
11	690	87	0,55	0,55	74	2200
12	1110	167	0,45	0,43	86	3210
13	1370	158	0,33	0,55	80	1755
33	530	57	0,53	0,85	70	1250
34	2020	203	0,67	0,71	200	6300
41	655	53	0,63	0,84	46	1600
42	1820	227	0,42	0,61	180	2400
1	315	30	0,98	0,84	23	3400
2	455	105	0,44	0,62	78	1200
3	530	95	0,42	0,60	60	1000
4	690	47	0,95	0,73	49	2750
5	740	75	0,38	1,20	55	810
6	1110	42	0,83	0,84	48	2500
7	1370	62	0,78	0,65	65	9500
32	740	30	0,40	0,73	41	1040
35	530	48	1,00	0,95	90	1750

36	1820	102	0,53	0,71	55	3000
43	695	52	1,25	1,00	50	5000
44	1820	160	0,38	0,62	180	2330
20	315	50	0,36	0,69	45	370
21	455	82	0,42	0,38	67	1250
22	530	120	0,30	0,53	97	650
23	690	117	0,40	0,36	92	2400
24	740	210	0,19	0,61	180	810
25	1110	243	0,38	0,44	184	4000
26	1370	235	0,31	0,64	204	1800
29	530	120	0,30	0,37	95	880
30	690	117	0,40	0,37	95	2050
31	740	175	0,33	0,72	200	1100
37	655	63	0,50	0,73	67	1200
38	1760	307	0,42	0,61	330	3055
45	705	103	0,23	0,31	30	1600
46	1780	407	0,53	0,62	400	3950
14	351	37	0,68	0,84	40	460
15	455	58	0,65	0,62	56	1250
16	530	55	0,37	0,88	42	610
17	690	98	0,61	0,60	88	2550
18	1110	157	0,52	0,50	86	3210
19	1370	178	0,49	0,67	155	2450

27	530	55	0,37	0,67	45	740
28	690	98	0,61	0,61	95	3320
39	510	80	0,67	0,58	70	1650
40	1860	293	0,45	0,62	240	3050
47	690	145	0,32	0,49	112	1250
48	1920	568	0,37	0,53	520	3459
49	1370	130	0,26	0,40	80	3290
50	1440	305	0,53	0,67	275	3300
53	1490	220	0,74	0,54	230	3100
54	1440	152	0,53	0,59	168	3900
51	1630	241	0,44	0,65	175	2900
52	1610	241	0,40	0,64	235	6800
55	1585	186	0,52	0,53	120	4900
56	1370	183	0,47	0,65	200	4000
57*	1745	168	0,59	0,83	210	2645
58*	1725	468	0,48	0,66	510	7000
59*	1700	202	0,43	0,82	200	2015
60*	1685	111	0,47	0,65	75	2950

6.4.1. Significación física de p.

Como en todas las experiencias la velocidad máxima de depuración se alcanza en los primeros días, se ha utilizado como índice de ésta el inverso del tiempo medio ($v_{1/2}$) o tiempo necesario para reducir la DQO a la mitad de su valor inicial. También al parámetro p de la ecuación cinética se le asigna un significado de velocidad máxima, teniendo ambos las mismas unidades (d^{-1}).

Dado que los dos parámetros se han relacionado con la velocidad máxima, se han representado los valores de p frente a los de ($v_{1/2}$), calculados por interpolación lineal. En la Figura 90 se aprecia que los puntos exhiben una tendencia a distribuirse según una recta, pudiéndose ajustar, por mínimos cuadrados, la siguiente ecuación:

$$p = 0,380 + 0,475 * (v_{1/2})$$

dando un coeficiente de correlación de 0,593 (significativo al 99,9 %, para 54 grados de libertad).

Sin embargo, como los tiempos medios se han obtenido por interpolación lineal y, además, ha habido ocasiones en que el tiempo transcurrido entre dos tomas de muestras consecutivas ha sido de dos días, se decidió estimar nuevamente dichos tiempos medios, teniendo en cuenta la tendencia de distribución de los puntos con el tiempo, a partir de los ajustes polinómicos.

Las velocidades así calculadas ($v'_{1/2}$) presentan una muy buena correspondencia con las obtenidas por interpolación lineal, como se puede ver en la figura 91, en la que aparece la mayoría de los puntos estrechamente agrupados en torno a una recta de ecuación:

$$(v'_{1/2}) = 0,063 + 0,862 \cdot (v_{1/2})$$

donde $v'_{1/2}$ son los valores estimados de los ajustes polinómicos y $v_{1/2}$ los valores experimentales. El coeficiente de correlación es elevado ($r = 0,903$), por lo que la estimación efectuada resulta válida.

La correspondencia entre los inversos de los tiempos medios estimados ($v'_{1/2}$) y el parámetro p , según se aprecia en la figura 92, mejora sensiblemente con respecto al ajuste anterior, apareciendo la mayoría de los puntos muy agrupados en torno a una recta, de ecuación:

$$p = 0,34 + 0,562 \cdot (v'_{1/2})$$

Su coeficiente de correlación, $r = 0,669$, es también significativo al 99,9 %.

Por tanto, puede concluirse que, efectivamente, p tiene significado de velocidad máxima.

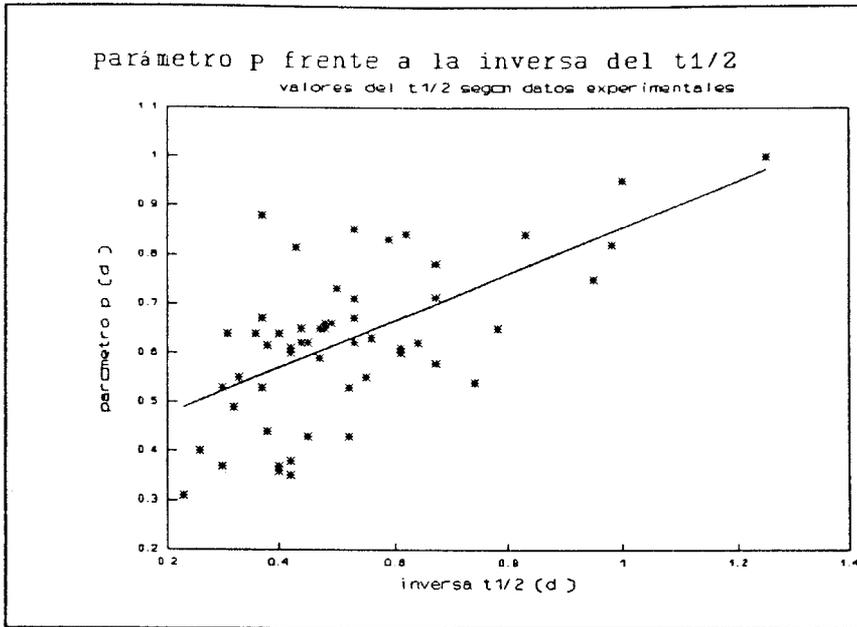


Figura 90: Estudio comparativo de p con la inversa del tiempo medio, determinado por interpolación lineal.

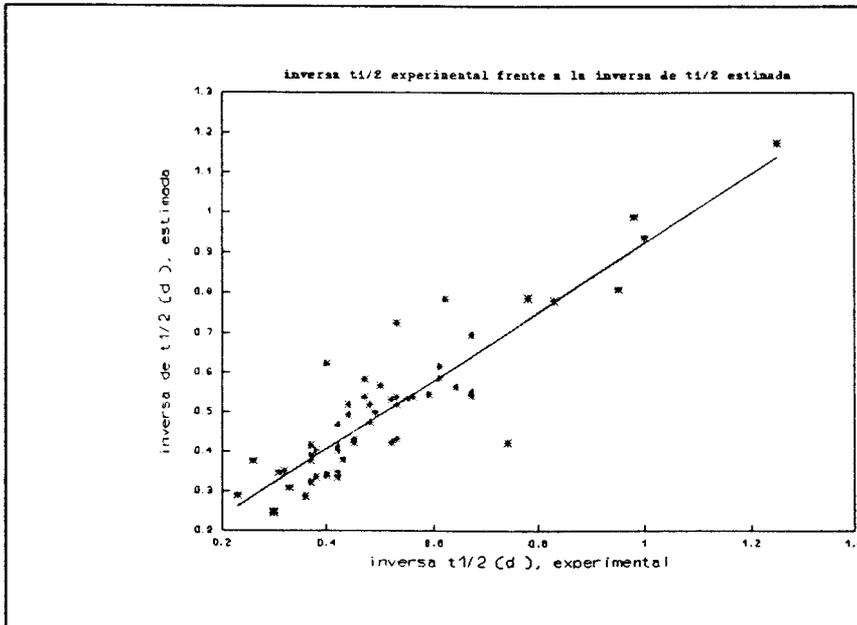


Figura 91: Estudio comparativo de la inversa del tiempo medio estimado frente al experimental (interpolación lineal).

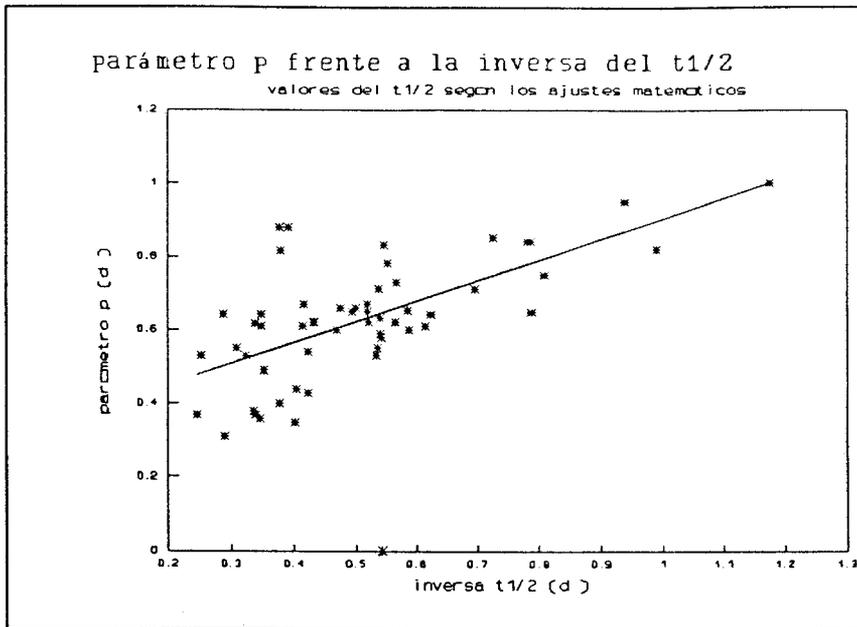


Figura 92: Estudio comparativo de p con la inversa del tiempo medio, determinado por ajuste polinómico.

6.4.2. Significación física del parámetro q.

Según Sales y Quiroga^{89,90}, el parámetro q, con unidades de mg/L, representa la concentración de sustrato no metabolizada por los microorganismos, pudiendo identificarse con el residuo que queda al final de cada prueba. Para comprobar este extremo, se han comparado los valores de q con los de las DQO medias finales, que se encuentran en Tabla LXXXI. Representando gráficamente los valores de q frente a los de las DQO_f (figura 93), se obtiene una línea recta, con una ecuación de ajuste

$$q = -12,79 + 0,98 * DQO_f$$

y un coeficiente de correlación de 0,962, altamente significativo.

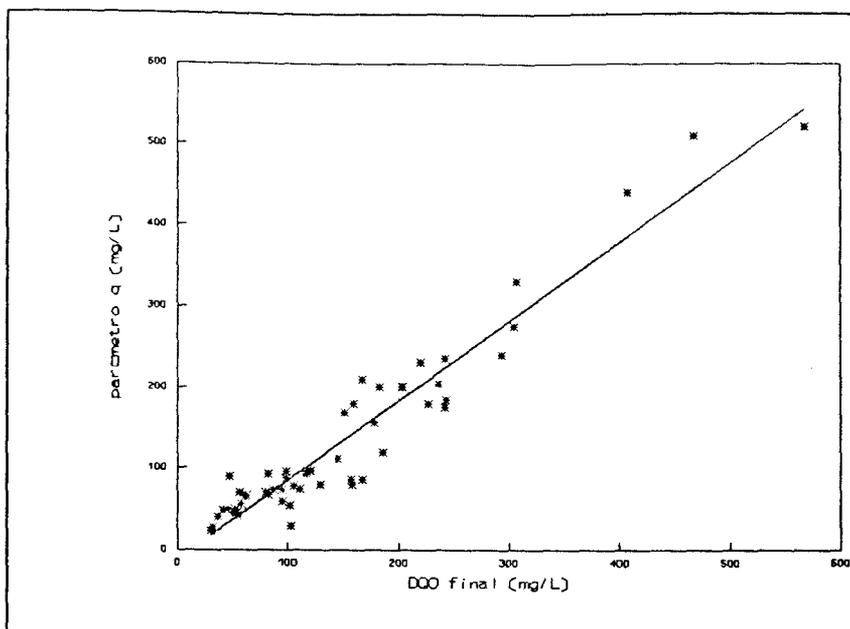


Figura 93: Estudio comparativo de la DQO final (media del 8º, 9º y 10º día) con el parámetro q.

A la vista de los resultados, se puede concluir que, efectivamente, el parámetro q permitiría estimar la DQO final del proceso, representativa del sustrato no metabolizado por los microorganismos, si bien, como se dijo al principio de este Capítulo, a la DQO también contribuyen los propios microorganismos.

6.4.3. Significación física del parámetro h.

El parámetro h es otra de las soluciones de la ecuación cinética, cuando la velocidad del proceso es cero y tiene unidades, al igual que q, de mg/L. Según Sales y Quiroga^{89,90}, h es la cantidad máxima de sustrato disponible en el medio para formar biomasa, es decir, la suma de la concentración inicial de sustrato aportado al medio más la cantidad de sustrato necesaria para dar lugar a los microorganismos activos presentes en el inóculo añadido⁹⁰. Si esto fuese así, la cantidad máxima de sustrato disponible en el medio, en estas experiencias, podría estimarse por la DQO inicial, puesto que en la pruebas, realizadas en discontinuo, la DQO inicial se determinó inmediatamente de proceder a la mezcla de sustrato e inóculo. Para la comparación de h con la DQO inicial, se toman los datos de la Tabla LXXXI. Se observa que el valor de h es superior, por término medio en 1,94 veces, a la DQO inicial. En la figura 94 se ha representado h frente a la DQO inicial. Su ecuación de ajuste lineal, por mínimos cuadrados, es:

$$h = 733,59 + 1,84 * DQO_i$$

r, con un valor de 0,575, es estadísticamente significativo al 99,9 %, para 54 grados de libertad y, por lo tanto, h y la DQO inicial están correlacionados.

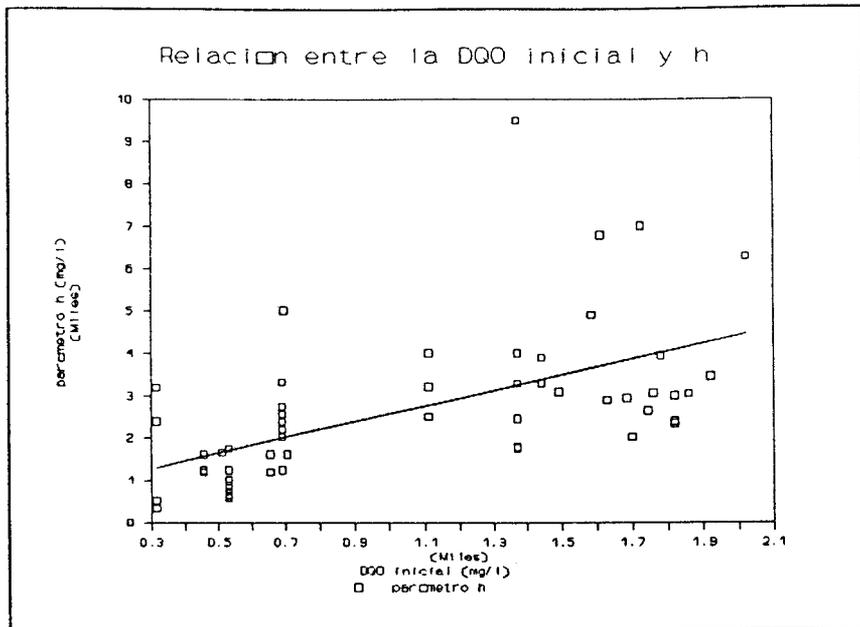


Figura 94: Estudio comparativo del parámetro h con la DQO inicial.

6.5. Consideraciones generales.

A la vista de todo lo que antecede se puede concluir que la ecuación cinética que mejor se adapta a este proceso es la ecuación propuesta por Quiroga y Sales, habiéndose comprobado que sus parámetros (p , q , h) tienen los significados físicos propuestos por sus autores^{89,90}.

En las gráficas de la evolución de la DQO para cada una de las pruebas, que se muestran en la parte experimental, se han dibujado, junto con los puntos experimentales, las curvas resultantes de los ajustes polinómicos.

Las pruebas realizadas a 30°C y pH inicial 8,5 son las que se encuentran menos influenciadas por las condiciones de operación (tipo de inóculo, adaptación previa del inóculo y DQO inicial), presentando valores muy semejantes sus constantes cinéticas. Calculando los valores medios, la ecuación cinética que representaría el proceso en éstas condiciones de trabajo sería la siguiente:

$$- dS/dt = -0,00048*S^2 + 0,85*S - 60,67$$

donde S sería la DQO (en mg/L).

7. CONCLUSIONES.

A la vista de todo cuanto antecede, se proponen las siguientes conclusiones:

1. Los cultivos microbianos mixtos, aislados de las aguas residuales de una central lechera, degradan eficientemente, en condiciones aerobias y a temperaturas comprendidas entre 20°C y 30°C, a mezclas de agua y leche con las características siguientes:
 - a) Demandas químicas de oxígeno desde 300 a 2000 mg/L.
 - b) Valores del pH inicial de entre 8,5 y 12,0.
2. Al final del proceso de biodegradación, el pH queda siempre comprendido entre 8,0 y 8,9.
3. Con carácter general, las condiciones de biodegradación más favorables son 30°C y pH inicial 8,5 y las más desfavorables 20°C y pH inicial 10,5.
4. En el caso de aguas residuales con elevada alcalinidad, las condiciones en que el proceso tiene lugar con una velocidad relativa máxima, son:
 - 4.1. pH inicial 11,5, si se trabaja a 20°C.
 - 4.2. pH inicial entre 11,0 y 11,5, cuando se opera a 30°C.
5. La producción de lodos es tanto menor cuanto mayor es el pH de partida.

6. Los cultivos microbianos más efectivos son los que se han incubado a 30°C:
- 6.1. Cuando el pH inicial es 8,5, previa preadaptación en las mismas condiciones de trabajo.
- 6.2. Cuando el pH inicial es 10,5, sin adaptación previa.
7. Condiciones de iluminación diferentes de las naturales no mejoran la eficacia del proceso de depuración.
8. Si un agua residual con pH 10,5 se ha mantenido, a 20°C durante 24 h, sin aporte de oxígeno, la eficiencia de la biodegradación aerobia aumenta, debido a que se forman flóculos fácilmente decantables, quedando un efluente claro, con pH 8,0 y exento de amonio, nitritos y fosfatos.
9. La evolución con el tiempo de los valores experimentales de la demanda química de oxígeno corresponde a una expresión polinómica de segundo grado, de la forma:

$$-\frac{d(DQO)}{dt} = K_0 + K_1 \cdot (DQO) + K_2 \cdot (DQO)^2$$

9. Para las condiciones iniciales y finales (en las que la velocidad es nula), la expresión polinómica se transforma en una ecuación de segundo grado, cuyas raíces (h, q) y discriminante (p) se correlacionan significativamente con los valores experimentales de los siguientes parámetros:
- 9.1. h, con la demanda química de oxígeno inicial.
- 9.2. q, con la demanda química de oxígeno final.
- 9.3. p, con el inverso del tiempo medio ($v_{1/2}$).

8.- BIBLIOGRAFIA.

1. Flors, A.; Vallés, S. y Palop, M. -"Perspectivas actuales de los métodos biológicos para el tratamiento de aguas residuales de industrias alimentarias" - Rev. Agroquim. Tecnol. Alimentos, 29 (2), 139-148, (1989).
2. Brieva Romero, C. -"Estudio de la contaminación en la Cuenca del Guadalquivir" - Química e Industria, 25 (4), 263-266, (1979).
3. López Mateos, F. y col. -"Ordenación del territorio: Industria y Medio Ambiente"- Caja de Ahorros de Zaragoza, Aragón y Rioja, Zaragoza (1980).
4. González Carballo; J. A. -"Vertidos industriales: características de las aguas residuales de una central lechera" - Tesina de Licenciatura, Facultad de Química, Universidad de Sevilla (1981).
5. García Barneto, A. -"Vertidos industriales: aporte contaminante de las distintas secciones de una central lechera al vertido global" - Tesina de Licenciatura, Facultad de Química, Universidad de Sevilla (1981).

6. González, J. A.; García, A. y Romero, F. - "Características del vertido de una central lechera" - Rev. Agroquim. Technol. Alimentos, 22 (4), 501-510, (1982).
7. Harper, W.J. -"In-plant control of dairy wastes" - Food. Technol., 28 (6), 50-52, (1974).
8. Marshall, K. -"The characteristics of effluents from New Zealand dairy factories" - Bull. Ind. Dairy Fed. (104), 123-126, (1978).
9. Salplachta, J. -"Effect of wastewater from the chemical cleaning of dairy equipment on the quality of effluent treated in a sewage disposal plant" - Mlek. Listy, 4 (6), 126-127, (1978).
10. Saxena, K. L. y Subrahmanyam, P. V. R. -"Quantity and characteristics of wastewater from dairies in India" - Bull. Int. Dairy Fed., 93-100, (1978).
11. Tabakov, D. -"Determination of the composition of the wastewater from the Serdika plant in Plovdiv" - Khranit Prom. St., 27 (4), 26-28, (1978).

12. VanDamme, K. y Waes, G. - "Composition des eaux residuaries de laiterie, calcul de la pollution et de la perte de produits" - Rev. de l'Agricut., 1453-1463, (1979).
13. Rodríguez González, M^a J. - "Vertidos industriales: Influencia del pH en la depuración aerobia de las aguas residuales de una central lechera - Seguimiento manométrico" - Tesina de Licenciatura, Facultad de Química, Universidad de Sevilla (1982).
14. Romero Guzmán, F.; Rodríguez González, M^a J. - "Depuración de los vertidos lácteos en reactor agitado: Evolución de la presión" - Actas V Congreso Nacional de Química (Química y tecnología del agua). Vol. I, Editorial ANQUE, Madrid, 525-534 (1984).
15. Rodríguez González, M^a J.; Romero Guzmán, F. - "Influencia del pH en la depuración aeróbica de un vertido lácteo" - Rev. Alimentación, Equipos y Tecnol., 5(1), 127-129 (1984).
16. Alvarez Mateos, P. - "Aguas residuales de industrias lácteas: Influencia del pH inicial y de la temperatura en la autodepuración de vertidos de baja carga" - Tesina de Licenciatura, Facultad de Química, Universidad de Sevilla (1987).

17. Metcalf & Eddy Inc. - "Tratamiento y depuración de las aguas residuales" - Ed. Labor, Barcelona (1977).
18. Vallés, S.; Flors, A.; Lequerica, J. L. y Madarro, A.- "Producción de metano por fermentación anaerobia. I. Descripción del proceso" - Rev. Agroquím. Tecnol. Alimentos, 20, 189-208, (1980).
19. Bryant, M. P. - "Microbial methane production - theoretical aspects" - J. An. Sci., 48 (1), 193-201, (1979).
20. Nemerow, N. L. - "Aguas residuales industriales" - Ed. Blume, Madrid, (1976).
21. Ruiz Cruz, J. - "Contaminación de los cursos de aguas naturales por detergentes sintéticos - I. Depuración de aguas residuales" - Grasas y aceites, 19, 153-161 (1968).
22. Imhoff, K. - "Manual de saneamiento de poblaciones" - Ed. Blume, Madrid, (1979).
23. Bliss, P. J. y Barnes, B. E. - "Design basis for carbonaceous oxydation and nitrification in the sludge process" - Process Biochem., (12), 22-23, (1979).

24. Mavinic, D. S. y Koers, D. A. - "Fate of nitrogen in aerobic sludge digestion" - J. Water Poll. Control Fed., 54 (4), 352-360, (1982).
25. Degremont - "Manual técnico del agua" - Ed. Grijelmo, Bilbao, (1979).
26. Randall, C.W. y Buth, D. - "Nitrite build-up in activated sludge resulting from temperature effects" - J. Water Poll. Control Fed., 56 (9), 1039-1044, (1984).
27. Randall, C.W. y Buth, D. - "Nitrite build-up in activated sludge resulting from combined temperature and toxicity effects" - J. Water Poll. Control Fed., 56 (9), 1045-1049, (1984).
28. Gullicks, H. A.; Cleasby, J.L.; Parker Tyler, R.- "Design of trickling filter nitrification towers" - J. Water Poll. Cont. Fed., 58 (1), 60-67, (1985).
29. Fiedman, M. M. y Van Doesburg, H. - "Evaluation of temperature effects in aerated bioreactors" - AIChE Symp. Series, 77 (209), 112-121, (1980).

30. Shuetzle, D.; Koskinen, J. R. y Hasfall, F. L. - "Chemometric modelling of wastewater treatment process" - J. Water Poll. Control Fed., 54 (5), 457-465, (1982).

31. Helmers, E. N. - "Nutritional requirements in biological stabilization of industrial wastes. II treatment with domestic sewage" - Sewage Ind. Wastes, 23, 884, (1951).

32. Stafford, D. A.; Wheatley, B. I. y Hughes, D. E. - (Eds.) "Anaerobic Digestion" - Applied Science Publishers, Ltd., Londres (1980).

33. Okun, D. A. - "Pure oxygen in bioprecipitation process may reduce sewage treatment costs" - Civil Eng., 18, 288, (1948).

34. Vaseleski, R. C. - "The UNOX process: effective wastewater treatment practice" - AIChE Symp. Series, 74 (178), 23-24, (1978).

35. Mastral Lajusticia, J. F. - "Depuración biológica con lodos activos de aguas residuales de centrales lecheras" - Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza (1985).

36. McAuliffe, K. W. y col. - "Spray irrigation of dairy factory waste-water onto pasture - a case study" - Prog. Water Technol., 11, 33, (1979).
37. Scharale, G. y Magarey, A. A. - "Determining criteria for land treatment of wastewater from a cheese Factory near Mount Gambier, south Australia - a case Study" - Proc. Ground. Waste Pollut. Conf., 437, (1979).
38. Aljmal y col. - "Effect of industrial dairy processing effluent on soil and crop plants" - Environ. Pollut., 33, 2, 97, (1984).
39. Rumsey, G. L. y col. - "Dairy processing waste as a replacement protein source in diets of rainbow trout" - Prog. Fishcult., 43, 86, (1981).
40. Godfree, R. E. - "Treatment of biological effluent in the Dairy Industry" - Dairy Ind. Int., 46, 15, (1981).
41. Godfree, R. E. y col. - "Effluent treatment and water Recycling in the Dairy Industry" - Food. Process Ind., 49, 31, (1980).
42. Parker, J. G. y Lyand, B. J. - "Factors influencing the treatment of food processing wastes by anaerobic-aerobic lagoon systems" - Prog. Water Technol., 11, 377, (1979).

43. Bailey, P. J. - "Enzymatic treatment of dairy effluents" - Nat. Tech. Serv. NTIS/PS - 268/900/OST.
44. Vandamme, K. y Waes, G. - "Purification of dairy wastewater in two-stage treatment plant - including anaerobic pretreatment" - Milchwissenschaft, 35, 663, (1980).
45. Choi, E. y Burkhead, C. E. - "Anaerobic treatment of dairy wastes using fixed film and without film reactors" - Proc. 39th Ind. Waste Conf. Purdue Univ. Ext. Serv., 223, (1985).
46. Taori y col. - "Dairy wastewater treatment by anaerobic packed bed upflow filter" - Indian Assoc. Water Pollut. Control Technol. Annu., 10, 21, (1983).
47. Venkataraman, J.; Sayanaraman, S. y Kaul, S. N. - "Effect of depth and reactor performance of an anaerobic packed bed reactor for dairy waste", Indian J. Environ. Prot., 8 (10), 743-748, (1988).
48. Córdoba, P.R. y col. - "Treatment of dairy industry wastewater with anaerobic filter" - Biotechnical lit., 6, 753, (1984).

49. Sanson, R. y col. - "Dairy waste treatment using industrial-scale fixed film and upflow sludge bed anaerobic digestors: Design and start up experience". - Proc. 39th Ind. Waste Conf., Purdue Univ. Ext. Serv., 235, (1985).
50. Satyanaraman, S.; Venkataraman, J. y Kaul, S. N. - "Performance evaluation of two-stage anaerobic fixed film fixed bed reactor system treating dairy wastewater using special media", Indian J. Environ. Prot., 8 (12), 919-925, (1988).
51. Venkataraman, J.; Satyanaraman, S, y Kaul, S. N. - "Attached film fixed bed reactor for treatment of dairy wastewater", Chem. Eng. World, 24 (5), 54-63, (1989).
52. Clavier, J. - "The treatment of wastewaters at Corceux (Vosges). An economic and efficient solution; a bacterial bed of hollow bricks" - Technique Laitiere, 29, 939, (1980).
53. Kamiki, J. y col. - "Use of a fish net in the treatment of dairy effluent" - Ind. Dairy Cong., E , 687 (1978).(Tomado de Dairy Sci. Abstr., 43, 4259, (1981)).

- 54: Alexander, A. - "First-class treatment for dairy effluent" - Food, Flavourings, Ingredients, Packaging and Process., 2, 27, (1980).
55. Soto, S. y col. - "Wastewater treatment in the dairy industry I. Studies of factors affecting the purification ability of activated sludge systems" - Snow Brand Milk Products Co. Res. Rep., 74, 13, (1976).
56. Palmer, M. - "Treatment plant converts waste " - Dairy Field, 3, 54, 168, (1985).
57. Hompf, D. - "Practical experience in effluent pretreatment in dairy" - Deutsche Milkerzi-Zeitung, 105, 650 (1984), (tomado de Dairy Sci. Abs., 47, 692, (1985)).
58. Shah, V. B.; Kulkarni, P. R. y Joshi, J. B. - "Kinetics of biological oxidation of dairy waste" Indian J. Environ. Prot., 8 (8), 576.582, (1988).
59. Agarwal, I. C. y Pandian, P. S. S. - "Removal of dairy waste organics by rotating biological contactors", Indian J. Environ. Health, 23,27, (1981).

60. Guzzella, L. - "Treatment of dairy industry effluents", *Acqua Aria*, (9), 1183-1184, (1988).
61. Marwaba, S. S.; Kennedy, J.F.; Tewari, H.K. y Redhu, A.- "Development of no-conventional technology employing immobilized yeast cells for the treatment of dairy industry effluents", *Int. Ind. Biotechnol.*, 8 (6), 17-23, (1988).
62. Chebotarev, L. N. y Zemlyamkhin, A. A. - "Effect of light on the metabolism of the yeast *Torulopsis-Sphaerica*" - *Nauki*, 0, 37, (1980).
63. Marwaba, S. S.; Kennedy, J. F.; Tewari, H.K. y Redhu, A. - "Characterisation and treatment of dairy effluents by free and immobilised yeast" - *Process. Biochemistry*, 24 (2), 46-51, (1989).
64. Anónimo - "Bacteriology Department" - *Milchwirtschaft Weihenstephan: Annu. Sci. Rep.* 1979 (1980).
65. Anónimo - "Waste disposal: Handling of the biomass" - *Technique Laitiere*, 984, 42, (1984), (tomado de *Dairy Sci. Abs.*, 47, 612, (1985)).
66. Middlebrooks, E.J. - "Industrial Pollution Control. Vol. I: Agroindustries" - *Wiley-Interscience*, Nueva York (1980).

67. Duarte, A.C.; Oliveira, F.M.M. - "Laboratory study of dairy effluent treatment by rotating biological disc system" - Environmental Technology Letter, 5, 283-288, (1984).
68. Wheatland, A.B. y Bruce, A.M. - "Industrial wastewater" - Proceedings Third Public Health Conference (Loughborough University of Technology), (1970)
69. Lopez Mateos, F y Mastral Lajusticia, J.F. - "Depuración de las aguas residuales de centrales lecheras. I" - Rev. Alimentación, Equipos y Tecnol., 6 (4), 81-90, (1986).
70. López Mateos, F. y Mastral Lajusticia, J.F. - "Depuración de aguas residuales de centrales lecheras II. Sistemas de lodos activos con oxígeno" - Rev. Alimentación, Equipos y Tecnol., 6 (5), 53-68, (1986).
71. Gregor, C.H. - "Das Variopur-Verfahren Zur Biologischen Vorreinigung von Industrieabwässern" - Linde. Berichte aus Technik und Wissenschaft, (54), 21-24 (1984).

72. Singh, V.; Hsu, C.; Chen, D.C. y Tzeng, C.H. - "Fermentation process for dilute food and dairy wastes" - Process Biochem., 18, (2) 13-25 (1983).
73. Vasicek, P.R. - "Use of a kinetic study to optimize the activated sludge process" - J. Water Poll. Control Fed., 54, 1176-1184, (1984).
74. Lehninger, A.L. - "Bioquímica. Las bases moleculares de la estructuras y función celular" - 2ª Ed. Ediciones Omega, S.A., Barcelona (1981).
75. Atkinson, B. - "Reactores bioquímicos" - Editorial Reverté, S.A., Madrid (1986).
76. Atkinson, B; Mavituna, F. - "Biochemical engineering and biotechnology handbook" - The Nature Press, Nueva York (1983).
77. Blanch, H.W. en Schwartzberg, H.G. y Rao, M.A. (Ed.) - "Biotechnology and Food process engineering", Cap. 2, Marcel Dekker, Nueva York (1990).
78. Monod J.- "La technique de cultur continue, theorie et applications" Anu. Inst. Pasteur (Lille), 79, 390, (1950).

79. Atkinson, B. en Coulson, J.M. y Richardson, J.F. (Ed.)
"Chemical Engineering" - Vol.3, Cap. 5, Pergamon
Press, Londres (1971).
80. De Maria, M.R. - "Cinética y simulación del proceso de
lodos activos. Parte I"- Ing. Quím., 173-177, (1981).
81. De María, M.R. - "Cinética y simulación del proceso de
lodos activos. Parte II" - Ing. Quím., 141-147 (1982).
82. Nyeste, L. y Sevela, B. -" The mathematical modelling
of fermentation Systems. I. General Principles" - Int.
Chem. Engng., 22 (4), 729-735, (1982).
83. Díaz Peña, M. y Roig Muntaner, A. - "Química Física"
Editorial Alhambra, Madrid (1971).
84. Laidler, K.J. - "Cinética de reacciones" - Editorial
Alhambra, Madrid (1972).
85. Sales, D. - "Desarrollo de un modelo general para la
utilización microbiológica de sustratos en los
procesos de degradación-fermentación" - Memoria del
Concurso a Cátedra de Ingeniería Química, Universidad
de Cádiz, (1990).

86. Quiroga, J.M. y Sales, D. - "Degradation kinetics of Surfactants" - Tenside Surf. Det., 28 (1), 27-30, (1991).
87. Sales, D.; Quiroga, J.M. y Gómez-Parra, A. - "Primary biodegradation kinetics of anionic surfactants in marine environment" - Bull. Environ. Contam. Toxicol, 39, 385-392, (1987).
88. Romero, L.I.; Sales, D.; Cantero, D. y Galán, M.A. - "Thermophilic anaerobic digestion of winery waste (vinasses): Kinetics and process optimization" - Process Biochem., 23 (4) 119-125 (1988).
89. Romero García, L.I. - "Desarrollo de un modelo matemático general para los procesos fermentativos; cinética de la degradación anaerobia" - Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz, (1991).
90. Nebot Sanz, E. - "Caracterización de los principales parámetros de operación de sistemas tipo filtro anaerobio: Aplicación al diseño" - Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz, (1992).
91. Southgate, B.A. - "Effluent treatment and disposal" - en Chemical Eng. Practice, Vol.10, (Cremer y Davies Ed.). Butterworths, Londres (1960).

92. APHA, AWWA, WPCF - "Standard methods for examination of water and waste-water" - 15th Edn., Amer. Public Health Assoc., Washington D.C. (1980).
93. Himibaugh, R.R. y Smith, M.J. - "Semi-micro tube method for chemical oxygen demand" - Analytical Chemistry, 51 (7), 1085-1087, (1979).
94. Bowman, G.T. y Delfino, J.J. - "Detemination of total Kjeldahl nitrogen and total phosphorus in surface waters and wastewaters" - J. Water Poll. Control Fed., 54 (9), 1324-1330, (1982).
95. Nicholls, K.H. - "A single digestion procedure for rapid manual determination of phosphate in natural waters" - Analyt. Chimica. Acta, 76, 208-212, (1975).
96. Murphy, J y Riley, J.P. - "A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters" - Analyt. Chimica. Acta, 21, 31, (1962).
97. Dhaliwal, B.S.; Snyder, J.P. y Baker, R.A. - "Distillation of ammonia from water and wastewater" - J. Water Poll. Control Fed., 57 (10), 1036-1039, (1985).

98. Pan Veira, L.M. - "Tratamientos de efluentes de industrias lácteas en reactores anaerobios de alta carga orgánica: Influencia de la relación C/N/P y del equipo" - Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, (1991).
99. Lebrato Mat3nez, J. - "Obtenci3n de energ3a a partir de las aguas residuales de una f3brica de quesos" - Tesina de Licenciatura, Facultad de Qu3mica, Universidad de Sevilla, (1986).
100. Kelly, C.R. y Swmzenbaum, M.S. - "Anaerobic treatment: Temperature and nutrients effects" - Agric. Waste (G.B.), 10, 135, (1984).
101. De Haast, J. y col. - "Anaerobic digestion of deproteinated cheese whey" - J. Dairy Res. (G.B.), 52, 457, (1985).
102. Alvarez, P. y Romero, F. - "Influencia del pH inicial y de la temperatura en la autodepuraci3n de vertidos l3cteos de baja carga" - Proceedings 7º Congreso Nacional de Qu3mica, EFCE Publ. Series, 68 (2), 417-424, (1987).
103. Alvarez, P.; Pereda, J. y Romero, F. - "Autodepuraci3n de efluentes l3cteos en un reactor con agitaci3n" - Qu3m. e Ind., 37 (1), 28-31, (1991).

104. Romero, F.; Alvarez, P. y Pereda, J. - "Biodegradation of water-milk mixtures" - Actas I Congreso Internacional de Tecnología y Desarrollo Alimentarios, Vol. 3, 1266-1271, Murcia (1990).
105. Pereda Marín, J.; Romero Guzmán, F. y Alvarez Mateos, P. - "Depuración aerobia de vertidos lácteos de alta alcalinidad" - Rev. Alimentación, Equipos y Tecnol., 133-138, (1991).
106. Alvarez, P.; Pereda, J. y Romero, F. - "Biological treatment of alkaline effluents from a dairy factory" - Actas I Congreso Internacional de Química de la ANQUE, Puerto de la Cruz, vol. 2, 175-182, Ed. ANQUE, Madrid (1990).
107. Rittmann, B.E. y Langeland, W.E. - "Simultaneous denitrification with nitrification in single-channel oxidation ditches" - J. Water Poll. Control Fed., 54 (4), 300-308, (1985).
108. Prakasam, T.B.S. y Krup, M. - "Denitrification" - J. Water Poll. Control Fed., 54 (6), 623-631, (1982).
109. Chudoba, J.; Cech, J.S. y Chudoba, P. - "The effect of aeration tank configuration on nitrification kinetics" - J. Water Poll. Control Fed., 57 (11), 1078-1083, (1985).

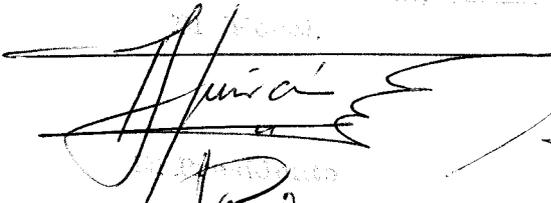
110. Gore, W.L. - "Métodos estadísticos para experimentación química y tecnológica" - Ed. Tecnos, S.A., Madrid (1960).
111. Davies, O.L. - "Métodos estadísticos aplicados a la investigación y a la producción con especial referencia a la industria química" - Ed. Aguilar, Madrid (1960).
112. Caulcutt, R. y Boddy, R. - "Statistics for analytical chemists" - Ed. Chapman and Hall, Londres, (1983).
113. S. Rios - "Iniciación a la estadística" - Ed. Paraninfo, (1991).

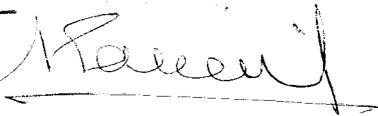
Paloma Alvarez Mateos
Depuración aerobia de vertidos lácteos en régimen
discontinuo: influencia de las condiciones de operación

apto cum laude

30 septiembre

93





El Secretario,



El Director de,




500397092

FQU I T/462