

EFFECTO DE LA CARGA ORGÁNICA SOBRE LA DESNITRIFICACIÓN DE VERTIDOS PROTEICOS Y SALINOS

P. Barragán, M. Roeckel, E. Aspé, M.C. Martí

Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad de Concepción
Barrio Universitario s/n Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Concepción,
Chile.

Fax 56 41 233750 e.mail: mroeckel@diq.udec.cl

Palabras claves: desnitrificación, proteínas, nitrato, RDNA

Introducción. La industria pesquera se caracteriza por generar efluentes con altas cargas de materia orgánica y nitrogenada. Parte importante de este nitrógeno llega a los diferentes cuerpos de agua en forma de amonio, nitrato y nitrito, creando problemas de toxicidad para los organismos acuáticos y cambios ambientales. El tratamiento tradicional para la remoción de materia orgánica y componentes nitrogenados, ha sido secuencial anaeróbico - desnitrificación anóxica - aeróbico, con recirculación del reactor aeróbico al anóxico. Este proceso no es aplicable a vertidos de altas cargas, pues existe producción de compuestos intermedios inhibidores, como el nitrito, y no se logra cumplir con la normativa. Bajo este escenario, se propone implementar un proceso alternativo, integrando la etapa anaeróbica y desnitrificante en un solo reactor. Este trabajo pretende abarcar la primera etapa de esta propuesta, i.e. desnitrificación anóxica, con énfasis en dilucidar la influencia de la materia orgánica y nitrogenada, sobre la desnitrificación y amonificación en vertidos salinos industriales de alta carga proteica.

Metodología. Se efectuaron ensayos cinéticos discontinuos en viales de 30 mL. Estos reactores contenían 27 ml de una mezcla de vertido pesquero y sustrato sintético y 3 ml de un lodo desnitrificante, estabilizado a altas cargas proteicas. Los porcentajes de vertido y sustrato sintético se variaron en cada ensayo, para obtener un rango de razones C/N entre 7 y 180, coincidente con uno proteico entre 200 y 1900 mg proteínas/L. La temperatura se mantuvo a 37°C y el pH inicial se ajustó a 7.5; estas condiciones permanecieron fijas en todos los ensayos. Se estableció un tiempo de experimentación de 48 horas. Se realizó un muestreo regular cada 2 horas durante las primeras 20 horas del ensayo y, luego, un último muestreo a las 48 horas. Este muestro consistió en extraer 0.5 ml de los gases generados y, aproximadamente, 10 ml del contenido del reactor. Se determinaron las concentraciones de nitrato, nitrito, amonio, TOC, CH₄ y CO₂, con el fin de estudiar la influencia de la fuente de carbono, la razón sustrato/biomasa (So/Xo) y la razón inicial C/N en la velocidad específica desnitrificante inicial, en la eficiencia desnitrificante, en la competencia por la ruta de reducción de nitratos, la estequiometría, la

interacción desnitrificación - anaerobiosis y tiempos en que se consumen los compuestos nitrogenados. La velocidad específica desnitrificante inicial o máxima (k_{NO_3}), se definió como la velocidad de consumo de nitrato por unidad de sólidos suspendidos volátiles. La eficiencia desnitrificante, se expresó como el consumo normalizado de nitrato, y definida según la ecuación:

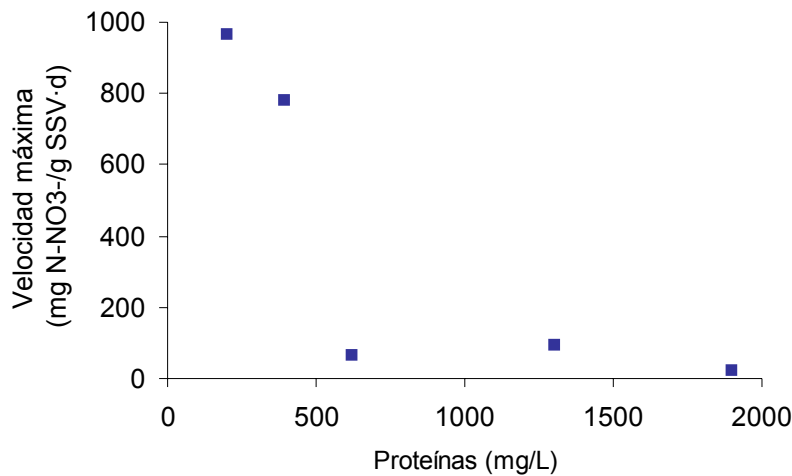
$$\% \text{ desnitrificado} = \frac{(N - NO_3)_i - (N - NO_3)_t}{(N - NO_3)_i} \cdot 100$$

donde $(N - NO_3)_i$ = concentración nitrato alimentado y $(N - NO_3)_t$ = concentración nitrato en tiempo t

Resultados y Discusión. Se realizaron ensayos discontinuos para determinar la velocidad específica máxima sin inhibición por nitrito, utilizando nitrato como único sustrato inicial. En las condiciones en que se realizaron estos ensayos, se supuso que no existió inhibición por nitrito, pues nunca superó el nivel de 40 mg N-NO₂/L, concentración señalada como no inhibitoria en las condiciones ambientales propuestas (Glass *et al.*, 1997). Para determinar las velocidades, se construyeron las curvas concentración nitrato v/s tiempo, y de la pendiente inicial se determinó la velocidad de consumo máxima. Luego se calculó el cociente entre esta velocidad y la concentración promedio de lodos en los reactores, estimada en 312.5 mg SSV/L.

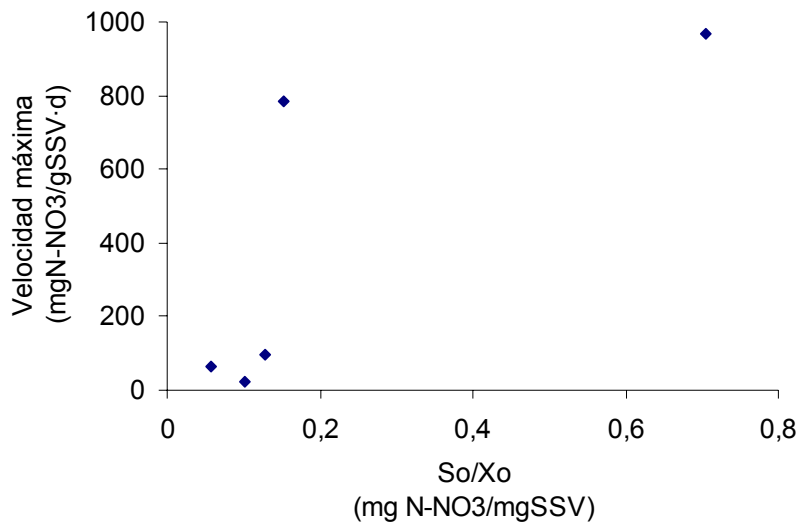
En la figura 1 se aprecia que las velocidades específicas máximas se encuentran en el rango de 22 – 968 mg N-NO₃⁻/gSSV·d, lo que implica una disminución de la velocidad en dos órdenes de magnitud al aumentar la concentración proteica desde 200 a 1900 mg proteínas/L. Esto demuestra que la velocidad desnitrificante inicial es sensible a esta variable. Si se considera una concentración de proteínas de 600 mg/L (valor considerado representativo de la mezcla de alimentos al reactor, 50% ril y 50% sintético) o superior, las velocidades son menores a 100 mgN-NO₃/gSSV·d. Al analizar el rango de velocidades obtenido, se aprecia que las velocidades encontradas son en general más bajas a las encontradas por otros autores (Battistoni y Fava, 1995; Quevedo, 1996; Foglar, 2004). Esto sugiere que la velocidad es menor con una fuente de carbono proveniente de residuos industriales, por ser más difíciles de degradar, y concuerda con lo presentado por Henze *et al.* (1997). Considerando que no se puede efectuar una comparación objetiva, por tratarse de fuentes de carbono distintas, se concluye que las velocidades desnitrificantes obtenidas con proteínas como fuente de carbono son menores a las velocidades obtenidas en otros estudios con diferentes dadores de electrones. También se concluye que la velocidad específica de desnitratación es inversamente proporcional a la concentración de proteínas y que cargas iniciales sobre 600 mg proteínas/L no producen variaciones significativas en la velocidad máxima desnitrificante.

Figura N°1: Efecto de la concentración de proteínas en la velocidad específica desnitratante



La remoción de nitratos, se modeló como una cinética en función de la concentración de nitrato, de tipo Monod (Soto, 2002), lo que sugiere que la desnitratación no sólo está relacionada con la concentración de proteínas, sino también con la concentración de nitrato. Los resultados de este investigador, indican que la concentración de nitrato *per se* no es el parámetro relevante en la determinación de parámetros cinéticos, sino la relación entre las concentraciones iniciales de nitrato y de biomasa, definida como S_0/X_0 . Para cuantificar este efecto se presenta la figura 2. De esta figura se infiere que la razón S_0/X_0 afecta la velocidad de desnitratación para cada ensayo realizado. En efecto, las velocidades máximas se incrementan en un factor de 10 cuando la razón S_0/X_0 aumenta desde 0.128 a 0.153 mgN-NO₃/mgSSV. Esto demuestra que la velocidad de consumo de nitrato puede cambiar con las condiciones experimentales y denota la importancia de establecer los rangos de concentración de nitrato para manejar la velocidad máxima desnitratante. A modo de ejemplificar esta influencia, se utilizará la concentración de lodos usada en los ensayos, cuya concentración promedio es 312.5 mgSSV/L. Para la concentración de sustrato, se utilizará el rango 2 – 164 mg N-NO₃/L, por ser las concentraciones entre las que fluctúa el vertido pesquero utilizado en este experimento. Con estos datos, se obtiene un rango S_0/X_0 de 0.00064 a 0.52 mgN-NO₃/mgSSV, lo que significa un incremento superior a un orden de magnitud en la velocidad máxima, considerando las fluctuaciones del vertido. Esto recalca la importancia de establecer los rangos de concentraciones en el diseño del reactor desnitrificante / anaeróbico.

Figura N°2: Velocidad de desnitratación en función de la razón entre el sustrato y la biomasa inicial



En la figura 3 se muestran las eficiencias obtenidas para diferentes razones C/N. En esta figura se observa que, para razones C/N de 16 o superiores, la tendencia desnitratante es similar y se alcanza la máxima remoción aproximadamente a las 13 horas. Para igual período y con una razón C/N de 7, la eficiencia alcanzada es menor al 50%. Este resultado puede explicarse por un déficit de proteínas, como fuente de carbono, para completar las reacciones. Para los otros ensayos, la concentración de proteínas alimentada fue superior a la estequiométrica, lo que aseguró suficiente carbono para la remoción de nitrato y para la formación de biomasa.

En la figura 4 se observa que, al aumentar la carga inicial, la velocidad de generación de amonio igualmente incrementa, exceptuando el ensayo con razón C/N 7. Para este ensayo, la temprana (a partir de las 8 horas) amonificación se explica como una hidrólisis de proteínas y no a reducción disimilatoria de nitrato a amonio (RDNA), dado que la concentración de nitrato no desciende. Esto es ratificado por la ausencia de nitrito a partir de las 6 horas de experimentación, un compuesto reportado como inhibidor de la actividad anaeróbica (Percheron *et al.*, 1999).

Figura N°3.: Eficiencia de remoción de nitratos para diferentes razones C/N

● C/N 7 ■ C/N 16 ▲ C/N 65 □ C/N 140 △ C/N 180

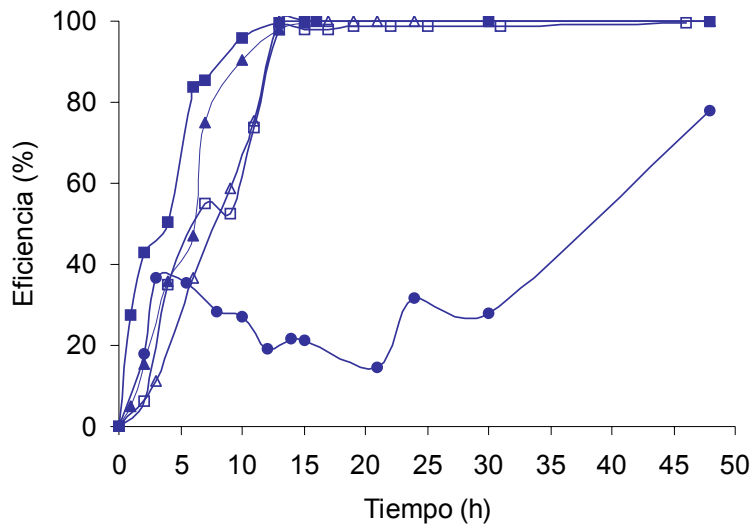
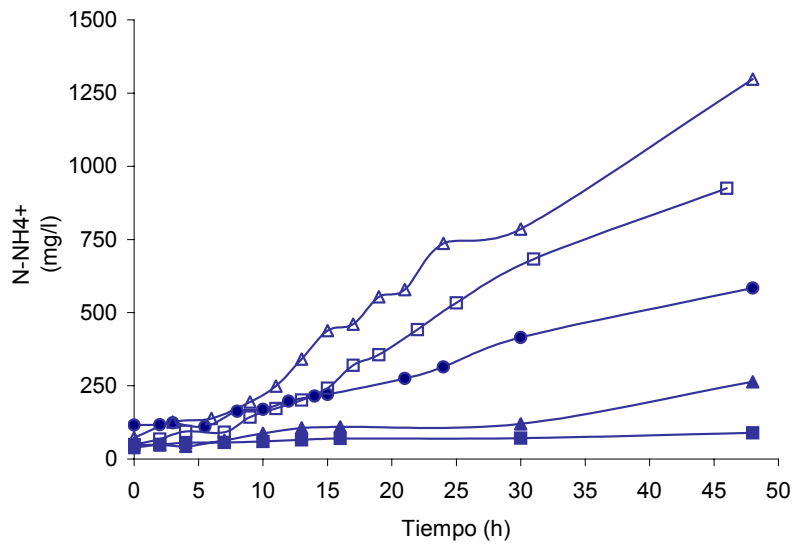


Figura N°4: Efecto de la razón C/N en la evolución de concentración de amonio.

● C/N 7 ■ C/N 16 ▲ C/N 65 □ C/N 140 △ C/N 180



La figura 4 muestra que las velocidades de amonificación varían a lo largo del tiempo de experimentación para todas las razones estudiadas. En efecto, al calcular las velocidades para los períodos 0-13 horas y 15-48 horas (considerando las 13 horas necesarias para consumir el nitrato), se aprecia una diferencia superior al 200% en la velocidad entre los experimentos de baja y alta carga, para el primer lapso. Esto se traduce en que la RDNA aumenta cuando la razón C/N se incrementa. Al trabajar los datos reportados por Akunna (1993, Tesis), se encontró que las velocidades de amonificación, para el período de remoción de nitratos, fueron menores a $0.27 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{L}\cdot\text{h}$ y se consideró despreciable la RDNA. En los ensayos realizados con razones C/N sobre 15, las velocidades encontradas están en el rango 1.85 a $14.8 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{L}\cdot\text{h}$. Esto permite concluir que la reducción de nitrato a amonio ocurrió en todas las experimentaciones realizadas con diferentes razones C/N y que la cantidad de nitrato reducido a amonio aumenta proporcionalmente con la razón carbono/nitrógeno inicial.

Los resultados obtenidos en este trabajo, indican una generación de amonio en el sistema en el período comprendido entre las 15-48 horas. Este aumento de la concentración de amonio puede atribuirse a la metabolización de los aminoácidos en la etapa anaeróbica. En efecto, el análisis microbiológico realizado a los reactores de inóculo, evidencian que el 75% del total de bacterias corresponden al género metanogénico, de manera que existe una comunidad capaz de realizar la anaerobiosis. Esta hipótesis se sustenta en los resultados de los ensayos, en los cuales la concentración de nitrito fue inferior a 0.9 mg/L y en la presencia de gas CH_4 , subproducto de la digestión anaeróbica, para tiempos posteriores a las 30 horas de experimentación.

Este análisis permite concluir que el nitrito inhibió la etapa anaeróbica a concentraciones superiores a 0.9 mg/L y sustenta la teoría de que es posible realizar la desnitrificación y anaerobiosis con un lodo metanogénico adaptado a altas cargas proteicas y salinas.

Conclusiones

Es posible realizar la desnitrificación y anaerobiosis, utilizando un lodo desnitrificante estabilizado y vertidos pesqueros de alta carga proteica.

La remoción de nitratos es absoluta a las 13 horas de experimentación, si existe suficiente fuente de carbono para completar las reacciones.

La vía de reducción de los nitratos fue la desnitrificación para razones C/N menores a 140 y, sobre este valor, prevalece la RDNA.

La velocidad máxima desnitrificante es inversamente proporcional a la razón C/N inicial.

Es necesario mantener un control en la razón S_0/X_0 , para manejar la velocidad máxima desnitrificante y se recomienda utilizar S_0/X_0 superior a 0.15.

La metanización fue inhibida por nitrito a concentraciones superiores a 0.9 mgN-NO₂/L.

Agradecimientos.

Este trabajo fue financiado por proyecto FONDECYT 1040495.

Bibliografía

Akunna, J.C., Bizeau, C. y R Moletta, "Denitrification in anaerobic digesters: Possibilities and influence of wastewater COD/N-NO_x ratio". *Environ. Technol.* 13: 825 – 836 (1992)

Akunna, J., "Depollution azotée des effluents méthanisés". These présentée pour obtenir le grade de Docteur de L'Université Paris XII – Val de Marne (1993)

Akunna, J.C., Bizeau, C. y R Moletta, "Nitrate by reduction anaerobic sludge using glucose at various nitrate concentrations: ammonification, denitrification and methanogenic activities". *Environ. Technol.* 15: 41 – 49 (1993).

Battistoni, P. y G. Fava, "Fish processing wastewater: production of internal carbon source for enhanced biological nitrogen removal". *Wat. Sci. Tech.*, 32 (9-10): 293-302 (1995)

Bonin, P. y V. Michotev. "Competition for nitrate between denitrifiers and nitrate ammonifiers in marine ecosystems". *European Conference on New Advances in Biological Nitrogen and Phosphorus removal for Municipal or Industrial Wastewaters*, Narbonne, France, October 12-14. Ed. R. Moletta, INRA, Narbonne, France, pp 87 – 94 (1998).

Cervantes-Carrillo, F., Pérez, J. y J. Gómez, "Avances en la eliminación biológica del nitrógeno de las aguas residuales". *Revista Latinoamericana de Microbiología.* 42: 73-82 (2000)

Fass, S., Ganaye, V., Urbain, V., Manem, J. y J.C. Block. "Volatile Fatty acids as organic carbon sources in denitrificación". *Environ. Technol.* 15: 459 – 467 (1994)

Foglar, L., Briski, F., Sipos, L. y M. Vukovic, "High nitrate removal from synthetic wastewater with the mixed bacterial culture". *Biores. Tech.* 96 (8): 879-888 (2004)

Comentario [ps1]: buscar para la temperatura (1975)

Fondecyt 1040495, "Remoción simultánea de materia orgánica (proteínas) y de nitritos y nitratos en un reactor de desnitrificación y digestión anaeróbica" (2004)

Glass, C; J. Silverstein; J. Oh., "Inhibition of denitrification in activated sludge by nitrite". *Water Environ. Res.* 69 (8): 1086-1093 (1998)

Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J.y E. Arvin, "Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes", Springer, 2ª Ed., (1997).

Knowles, R., "Denitrification", *Microbiological Reviews*, 46 (1): 43-70 (1982)

Comentario [ps2]: en el compu

Lin, Y; Chen K. "Denitrification and methanogenesis in a co-immobilized mixed culture system", *Wat. Res.* Vol. 29 N°1, pp 35 – 43 (1993)

Martí, C., Resultados Proyecto FONDEF 2-75, Dirección de Investigación, Universidad de Concepción (1990)

Mosquera – Corral, A.; Sánchez, M.; Campos, J. L.; Méndez, R. ; J. M. Lema. "Simultaneous metanogénesis and denitrification of pretreated effluents from a fish canning industry", *Wat. Res.* 35 (2): 411 – 418 (2001)

Percheron, G., Bernet, N. y R. Moletta "Nitrate and nitrite reduction of a sulphide rich environment". *J.Chem. Technol. Biotechnol.* 72: 213 – 220 (1999).

Rustrian, E., Philippe, J., Bernet, N. y Moletta, R. "Simultaneous Removal of Carbon, Nitrogen and Phosphorus from Wastewater by Coupling Two-Step Anaerobic Digestion with a Sequencing Batch Reactor". *J. Chem. Technol. Biotechnol.* Vol (73), 421-431. (1998).

Soto, O. "Desnitrificación de vertidos salinos de alta carga". Tesis de Doctorado, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Concepción, Chile (2002)