



6° Jornadas ITEE 2021

Del 14 al 16 de septiembre

Sextas Jornadas de Investigación, Transferencia, Extensión y Enseñanza de la Facultad de Ingeniería

6tasjornadasitee@ing.unlp.edu.ar

www.ing.unlp.edu.ar | Calle 1 y 47 - La Plata (B1900TAG)

NITRIFICACION-DESNITRIFICACION SIMULTANEA EN EL TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE LACTEO UTILIZANDO UN SBR GRANULAR AEROBIO

Bucci Paula L^{1,2}, Zaritzky Noemí E.^{1,2}, Caravelli Alejandro H.¹

1 Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos, CIDCA, (CCT – La Plata – CONICET, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, CIC) 47 y 116, B1900AJJ, La Plata, Argentina .

2 Depto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de la Plata, Argentina

PALABRAS CLAVES: reactor discontinuo secuencial, nitrificación, relación DQO/NTK, granulación

INTRODUCCIÓN

Los efluentes del procesamiento de la leche poseen elevadas temperaturas y grandes variaciones en el pH, sólidos totales (ST), demanda biológica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), nitrógeno total (NT), fósforo total (PT) y aceite y grasa (FOG, fat, oil and grease) (Slavov, 2017). Típicamente las aguas residuales lácteas son de color blanco y tienen un olor desagradable y un carácter turbio (Quasim y Mane, 2013). Los efluentes lácteos se caracterizan por presentar una alcalinidad muy baja, aproximadamente 2.5 g.L^{-1} expresada como CaCO_3 en el permeado de leche, lo que genera un potencial de acidificación rápida y mayores costos de reactivos para el mantenimiento del pH durante la purificación (Slavov, 2017). Debido a su alto contenido orgánico, las aguas residuales lácteas se caracterizan por altos valores de DBO y DQO que varían entre 60 y 80 g.L^{-1} (Slavov, 2017). Alrededor del 90% de la carga de DBO y DQO es causada por la lactosa, mientras que la fracción restante corresponde a las proteínas del suero. El nitrógeno existe principalmente en forma de grupos amino a partir de proteínas de la leche. También se detectan otros compuestos nitrogenados: urea, ácido úrico e iones NH_4^+ , NO_2^- y NO_3^- (Slavov, 2017). También se pueden encontrar pequeñas cantidades de sales de nitrógeno y amonio procedentes de compresores de amoníaco (Slavov, 2017). Los compuestos de fósforo son principalmente inorgánicos, fosfato (PO_4^{3-}) y difosfato ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$), pero también pueden estar presentes en forma orgánica (Demirel et al, 2005). El principal contaminante en las aguas residuales de procesamiento de leche es el suero debido a su alta carga orgánica y volumétrica. El suero de leche es la fracción líquida obtenida durante la coagulación de la leche en el proceso de fabricación del queso y de la caseína, después de la separación del coágulo o fase micelar (entre el proceso de mezclado y reposo). La coagulación se obtiene mediante la acción de, principalmente, enzimas del tipo del cuajo. En el caso del suero ácido, la coagulación se produce, principalmente, por acidificación (CODEX STAN 289-1995). Es un subproducto rico en proteínas globulares hidrosolubles, lactosa, grasas y minerales. Debido a ello es una de las principales fuentes de contaminación ambiental, de ahí proviene la importancia de su valorización.

Los procesos aeróbicos permiten lograr una excelente calidad de los efluentes en términos de eliminación de DQO, DBO y nutrientes. Una de las formas de poder disminuir la contaminación es mediante la remoción biológica de nutrientes (RBN) la cual es considerada la técnica más económica y sustentable para satisfacer requerimientos de descarga rigurosos (Xu et al., 2013). Este proceso se basa en nitrificación autótrofa aerobia y desnitrificación heterótrofa en condiciones anóxicas. La nitrificación es la oxidación biológica de amonio con oxígeno para dar nitrito, seguida por la oxidación de esos nitritos a nitratos. La desnitrificación es un proceso metabólico que usa el nitrato como aceptor terminal de electrones en condiciones anaerobias principalmente, conduciendo finalmente a nitrógeno molecular (gas, N_2). También es posible la desnitrificación bajo condiciones aeróbicas. En reactores aeróbicos con RBN basada en el proceso de nitrificación-desnitrificación simultánea (en inglés SND), a medida que se disminuye la relación DQO/N resulta favorecida la actividad nitrificante; no obstante, una baja disponibilidad de carbono orgánico afecta negativamente la capacidad de desnitrificación del sistema.

Entre los procesos aeróbicos, el SBR (reactor discontinuo secuencial) parece ser la tecnología más prometedora para el tratamiento de aguas residuales de la industria láctea (Kushwaha et al, 2011), sin embargo, en este tipo de efluentes los procesos biológicos pueden ser afectados por limitaciones en la transferencia de oxígeno así como por problemas de sedimentación de lodos. Cabe destacar que las altas concentraciones de DBO y DQO de los efluentes lácteos conducen a una elevada tasa de consumo de oxígeno, lo cual reduce drásticamente la disponibilidad del mismo limitando en consecuencia los procesos de oxidación biológica. Además debe considerarse que las aguas residuales de suero de queso tienen una relación DQO:N:P media de 100:1.75:0.5, que se ha considerado deficiente en nitrógeno para el tratamiento de efluentes por procesos biológicos (Prazeres et al, 2012), siendo la relación óptima mínima de DQO:N:P de 100:5:1 aceptada para procesos aeróbicos basados en el crecimiento heterotrófico. Para superar las dificultades mencionadas, la dilución de las aguas residuales de la industria láctea con efluentes ricos en amonio podría implementarse en sistemas de tratamiento aeróbico (Fux et al, 2002). El tratamiento conjunto de las aguas residuales de la industria láctea con efluentes ricos suplementados con amonio permitiría ajustar la deficiente relación DQO:N que tienen los efluentes lácteos, a una relación de 100:5 o incluso menor, 100:10 o 100:15, permitiendo tratar mayores volúmenes de efluentes con elevadas concentraciones de amonio. Esta estrategia evitaría los costos causados por la adición de nitrógeno o carbono, estrictamente necesarios si cada tipo de efluente se querría tratar individualmente por métodos biológicos al no tener las concentraciones óptimas estas fuentes requeridas para el tratamiento adecuado. Cabe destacar que ha sido poco estudiado el efecto de variables operativas, como la relación DQO/NTK, en el tratamiento de efluentes lácteos. El nitrógeno total Kjeldahl (NTK) proporciona el contenido de nitrógeno orgánico más nitrógeno amoniacal de una muestra y se diferencia del nitrógeno total (NT), que abarca el NTK, además de los nitritos y los nitratos, como formas oxidadas del nitrógeno

El objetivo del presente trabajo es el estudio de la remoción de nitrógeno total y carbono orgánico de un efluente sintético modelo de la industria láctea, a partir de la optimización de los procesos de remoción de los contaminantes mediante cambios en las cargas volumétricas de NTK y carbono orgánico y el tiempo de residencia celular (TRC) del sistema estudiado. Se propuso evaluar el efecto de la carga orgánica, la relación DQO/NTK y la presencia de micronutrientes en la capacidad de nitrificación y desnitrificación en reactores SBR con biomasa granular aeróbica. Los SBRs fueron alimentados con un efluente sintético de la industria láctea suplementado con sulfato de amonio. También se evaluó la capacidad de acumulación de reservas de carbono intracelulares como glucógeno y su uso como fuente de carbono para la desnitrificación, en los casos que exhibieron nitrificación.

DESARROLLO Y DISCUSIÓN

Los SBRs consistieron en columnas de burbujeo (volumen de trabajo= 1 L) con un caudal de aire superficial ascendente de $0.6 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ para favorecer la granulación. Los reactores fueron alimentados con un efluente basado en suero de queso (SBR_{SQ}) compuesto por suero de queso deshidratado (marca LACTOFOOD) como fuente de carbono y energía para heterótrofos, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como fuente de nitrógeno para heterótrofos y nitrificantes, K_2HPO_4 y KH_2PO_4 como fuente de fósforo y buffer fosfato y NaHCO_3 para mantener el pH estable entre 7.0 y 8.0, considerándose condiciones de pH adecuadas para el crecimiento de microorganismos nitrificantes. Los reactores fueron operados con alternancia de períodos de disponibilidad de carbono orgánico e inanición (régimen “feast/famine”). Se evaluaron 6 condiciones experimentales definidas principalmente por la carga volumétrica (CV) de DQO y de nitrógeno (inorgánico, orgánico y NTK) y la ausencia/presencia de micronutrientes (Tabla 1). Las soluciones de micronutrientes utilizadas (M_1 y M_2) se detallan a continuación: M_1 presentó la siguiente composición ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$): $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (15.0), $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5.0), $\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ (3.0), $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.75), $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.15), Ac. Cítrico (6.0). M_2 estuvo compuesta por ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$): $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.5), BO_3H_3 (0.1), IK (0.1). Cabe destacar que la

nomenclatura utilizada para cada condición estudiada se llevó a cabo considerando la presencia (M) o ausencia de micronutrientes (SM), la carga orgánica, baja (CB), media (CM) o alta (CA), el cambio de la carga volumétrica de nitrógeno fácilmente asimilable (Nitrógeno inorgánico) por una más baja (NB) y el tiempo de residencia celular representado como subíndice, correspondiente a 20 o 10 días (Tabla 1).

Tabla 1: Parámetros operativos de las diferentes condiciones estudiadas

Efluente sintético SQ	Condición (SMCM₂₀)	Condición (MCM₂₀)	Condición (SMCB₂₀)	Condición (MCM₁₀)	Condición (MCA₂₀)	Condición (MCANB₂₀)
N inorgánico, mg NH ₃ -N.(L.día) ⁻¹	71.5	71.5	71.5	71.5	71.5	61.5
P inorgánico, mg PO ₄ ³⁻ -P.(L.día) ⁻¹	35.83	35.8	35.8	35.8	35.8	35.8
DQO, mg DQO.(L.día) ⁻¹	716.8	716.8	358.4	716.8	1075.2	1075.2
NTK, mg NTK.(L.día) ⁻¹	83.5	83.5	77.5	83.5	88.7	78.7
N orgánico, mg Norg.(L.día) ⁻¹	12.0	12.0	6.0	12.0	17.2	17.2
DQO:NTK:P	100:11.6:5	100:11.6:5	100: 21.6:10	100:11.6:5	100:8.2:3.3	100:7.3:3.3
Micronutrientes (M ₁ y M ₂)	Ausencia	Presencia	Ausencia	Presencia	Presencia	Presencia
TRC (días)	20	20	20	10	20	20

El SBR operado bajo la condición SMCM₂₀ fue inoculado con un consorcio microbiano aerobio (lodos activados, 0.2 L) y el agua de desecho sintética (0.8 L) para alcanzar el volumen final de trabajo. Los gránulos de biomasa generados en este reactor fueron utilizados como inóculos en las condiciones restantes. Los reactores fueron operados manualmente, a temperatura ambiente, con ciclos de 24 hs determinados por las siguientes fases: adición del medio de cultivo (2 minutos), fase de reacción aeróbica (1428 min), purga de lodos (1 minuto), fase de sedimentación (5-20 minutos) y extracción del sobrenadante (2 minutos). El período de aclimatación de la biomasa concluyó una vez que se alcanzaron remociones de DQO del 100% así como buenas propiedades de sedimentación. Los SBRs fueron operados con un tiempo de residencia celular (TRC) de 10 y 20 días, lo suficientemente largo para favorecer el crecimiento de bacterias heterótrofas y nitrificantes. El funcionamiento de los reactores se evaluó a lo largo de los ciclos de operación mediante la determinación de los siguientes parámetros: concentraciones de nitrógeno amoniacal (NH₄⁺-N) (método HACH N° 8038), nitrato (NO₃⁻-N) (método HACH N° 8039), nitrito (NO₂⁻-N) (método HACH N° 8153), demanda química de oxígeno soluble (DQO_S), como medida de sustrato orgánico y glucógeno.

La concentración de biomasa de los SBRs fue determinada como sólidos totales (ST). Para ello, se tomaron muestras del licor de mezcla de los reactores, las cuales fueron centrifugadas y resuspendidas en agua destilada. Este proceso de lavado fue realizado dos veces. Las muestras fueron colocadas en estufa (105°C) durante 24 hs. La concentración de carbohidratos totales (CT) de la biomasa se determinó mediante el método de Antrona siguiendo una modificación de la técnica propuesta por Osborne y Voogt (1978). El índice de

sedimentabilidad de la biomasa ISV_{30} (mL g ST^{-1}) en los reactores se determinó utilizando una probeta de 100 mL. Se ha propuesto que el ISV debe ser menor a 90 mL g ST^{-1} para considerar una excelente sedimentabilidad de los gránulos (Liu y Tay, 2006). La distribución de tamaños de partícula de la biomasa se determinó utilizando un equipo Mastersizer E 20003.14. Estas determinaciones fueron realizadas a diferentes TRC transcurridos.

La eficiencia de remoción de nitrógeno amoniacal ($\% NH_3-N_R$) y eficiencia de remoción de nitrógeno inorgánico ($\% Ni_R$) se determinaron aplicando las ecuaciones 1 y 2.

$$\% NH_3 - N_R = \left(\frac{(NH_3 - N)_0 - (NH_3 - N)_F}{(NH_3 - N)_0} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

donde $(NH_3-N)_0$ y $(NH_3-N)_F$ corresponden a las concentraciones de nitrógeno amoniacal (mg $NH_3-N.L^{-1}$) al comienzo y al final del ciclo operativo, respectivamente.

$$\% Ni_R = \left(\frac{Ni_O - Ni_F}{Ni_O} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

donde Ni_O es la concentración de nitrógeno inorgánico (Ni) al comienzo del ciclo operativo (mg. L^{-1}) y Ni_F es la concentración de Ni (mg. L^{-1}) al final del ciclo (efluente de SBR). Ni_O corresponde a NH_3-N del agua residual sintética. Ni_F es la suma de NH_3-N , NO_2^-N y NO_3^-N . Las concentraciones de nitrato y nitrito al comienzo del ciclo (del sobrenadante restante del ciclo anterior) no se consideraron en la determinación de la concentración de Ni_O .

La remoción de Nitrógeno Total Kjeldahl (NTK_R) se determinó mediante la ecuación (3):

$$\% NTK_R = \left(\frac{NTK_O - NTK_F}{NTK_O} \right) 100 \quad (3)$$

donde NTK_O es la concentración de NTK al comienzo del ciclo operativo del SBR_{SQ} dada por la suma de la concentración de nitrógeno amoniacal y el nitrógeno orgánico (N_{ORG}) aportado por el suero de queso. Cabe señalar que el N_{ORG} puede encontrarse en forma de partículas, como N orgánico particulado, lo cual dificulta que sea separado de la biomasa para una adecuada cuantificación mediante el método microKjeldahl. Por lo tanto, al comienzo del ciclo, N_{ORG} se estimó indirectamente a partir del análisis NTK del suero de queso (NTK_{SQ}). Por último, NTK_F hace referencia al NTK final luego de la sedimentación, donde se incluye el nitrógeno amoniacal, N_{ORG} (soluble y particulado) aportado por el suero de queso, el N_{ORG} aportado por la biomasa y los productos de lisis.

Por último, se evaluó la eliminación de nitrógeno mediante el proceso de nitrificación-desnitrificación simultánea (NDS) a partir de la siguiente expresión:

$$\% NDS = \left(\frac{\Delta(NTK)_{OX} - \Delta(NO_X - N)}{\Delta(NTK)_{OX}} \right) 100 \quad (4)$$

donde $\Delta(NTK)_{OX}$ corresponde al NTK oxidado por la actividad nitrificante y $\Delta(NO_X-N)$ a las formas oxidadas de nitrógeno, representadas como nitrógeno en forma de nitrito y nitrato, generadas en cada período.

En fase "feast", el carbono orgánico se utilizó para la síntesis de glucógeno intracelular, el cual fue luego utilizado como fuente de carbono y energía para crecimiento de biomasa en fase "famine". El porcentaje de remoción de NTK debido al crecimiento de la biomasa se estimó utilizando el coeficiente estequiométrico teórico: $0.5 C\text{-mol } X.(C\text{-mol glucógeno})^{-1}$. Asimismo, el nitrógeno asimilado por el crecimiento heterotrófico se estimó utilizando el coeficiente estequiométrico que relaciona los contenidos de nitrógeno y carbono

de la biomasa ($0.2 \text{ mol N.}(\text{C-mol X})^{-1}$), asumiendo la fórmula elemental de biomasa $\text{CH}_{1.8}\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.2}$. Finalmente, el porcentaje de remoción de NTK debido al proceso de nitrificación fue estimado por la diferencia entre el NTK del sistema y el NTK removido por crecimiento heterótrofo. En principio se estudió el efecto de la presencia de micronutrientes sobre la capacidad de nitrificación, así como sobre la remoción conjunta de carbono y nitrógeno. Posteriormente, el estudio estuvo centrado en la relación DQO/NTK. Cabe destacar que en todas las condiciones estudiadas se logró una remoción completa del carbono orgánico. El SBR operado bajo la condición SMCM_{20} no presentó actividad nitrificante significativa durante el período de operación del reactor (100 días) resultando una baja remoción de amonio. En la Tabla 2 se exponen los resultados obtenidos de las restantes condiciones estudiadas con eficiencias de remoción de amonio y NTK superiores a 70 y 85% respectivamente. En ausencia de micronutrientes fue necesario reducir la carga orgánica desde 716.8 hasta $358.4 \text{ mgDQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{día})^{-1}$ para que tenga lugar la nitrificación permitiendo alcanzar una remoción de amonio de 70% pero una baja remoción de nitrógeno inorgánico (SMCB_{20}). Las condiciones con mayores cargas orgánicas ($716.8 - 1075.2 \text{ mgDQO} \cdot (\text{L} \cdot \text{día})^{-1}$) y micronutrientes presentaron mayores remociones de Ni (Tabla 2).

Tabla 2: Resultados de los balances realizados en los SBRs

SBR_{SQ}	Condición (MCM₂₀)	Condición (SMCB₂₀)	Condición (MCM₁₀)	Condición (MCA₂₀)	Condición (MCANB₂₀)
DQO:NTK:P	100:11.6:5	100: 21.6:10	100:11.6:5	100:8.2:3.3	100:7.3:3.3
ST (g.L⁻¹)	3.0 (0.4)	1.5 (0.22)	2.6 (0.34)	2.5 (0.41)	3.1 (0.9)
ISV (mL.g ST⁻¹)	50	25	19	18	29
Tamaño granular (mm)	0.35	0.35	0.28	0.28	0.7
% Remoción de NH₄⁺-N	74 (7.8)	70 (8.8)	77 (8.0)	74 (8.8)	98 (8.7)
% Remoción de NTK	89 (7.6)	86 (8.1)	90 (7.2)	92 (6.6)	100 (8.9)
% Remoción de Ni	48 (5.6)	24 (3.3)	47.2 (5.9)	64 (6.7)	76.1 (8.0)
% Remoción de NTK (nitrificación)	76 (8.9)	74 (9.8)	83 (8.8)	80 (8.5)	73 (9.4)
% Remoción de NTK (Crecimiento heterótrofo)	24 (3.5)	26 (2.6)	17 (2.9)	20 (3.7)	27 (3.9)
%NDS	52 (4.3)	18 (1.7)	82. (8.5)	85 (8.3)	57.2 (10.4)

En la figura 1 se puede observar que a medida que se incrementa la relación DQO/NTK, aumenta el porcentaje de remoción de nitrógeno inorgánico; no obstante, el porcentaje de remoción de NTK no cambia significativamente. Estos resultados implican que el incremento en la relación DQO/NTK no afectó el proceso de nitrificación sino que favoreció la actividad desnitrificante conduciendo a mayores remociones de nitrógeno inorgánico. La condición (MCANB₂₀), con micronutrientes, una relación DQO/NTK más alta y un TRC de 20 días, resultó la mejor condición experimental. Cabe destacar que esta condición presentó un mayor tamaño granular (Tabla 2), permitiendo que los microorganismos presenten una tolerancia mayor al amoníaco tóxico. La adición de

micronutrientes a los efluentes lácteos junto con el incremento de la relación DQO:NTK se propone como una excelente alternativa para promover el crecimiento de bacterias nitrificantes y favorecer la actividad desnitrificante respectivamente, contribuyendo significativamente a la remoción biológica del nitrógeno.

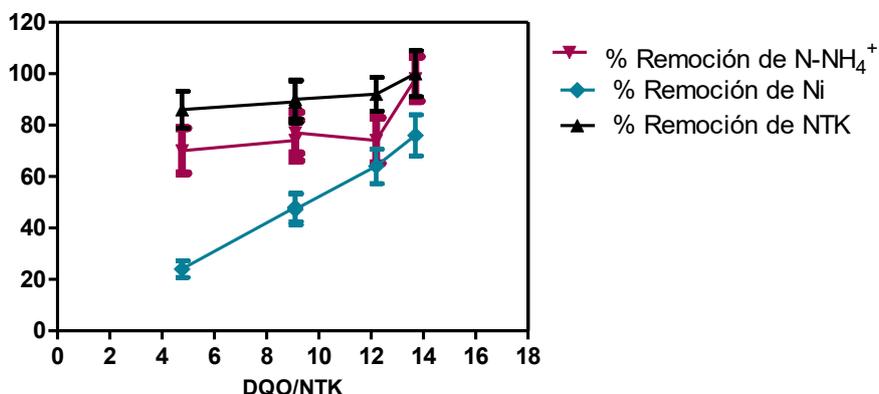


Figura 1: Relación DQO/NTK en función de la remoción de N-NH₄⁺, Ni y NTK

CONCLUSIONES

La adición de amoníaco a las aguas residuales lácteas es una buena estrategia para obtener relaciones DQO/NTK favorables para la nitrificación en los procesos biológicos. La eliminación simultánea de carbono orgánico y nitrógeno amoniacal se logró en reactores discontinuos secuenciales (SBRs) granulares aeróbicos, a escala de laboratorio, alimentados con las aguas residuales lácteas modificadas. Se evaluaron los efectos de la adición de micronutrientes como de la carga orgánica sobre los procesos de nitrificación y desnitrificación. Se pudo observar que con una relativamente elevada relación DQO:NTK (MCANB₂₀) junto a la presencia de micronutrientes se lograron las mejores eficiencias de remoción conjunta de carbono y nitrógeno mediante nitrificación-desnitrificación bajo condiciones aeróbicas.

BIBLIOGRAFÍA

- A.R. Prazeres, F. Carvalho, J. Rivas, Cheese whey management: a review, *J. Environ. Manage.* 110 (2012) 48–68, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.05.018>.
- B. Demirel, O. Yenigun, T.T. Onay, Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review, *Process Biochem.* 40 (2005) 2583–2595, <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.12.015>.
- C. Fux, M. Boehler, P. Huber, I. Brunner, H. Siegrist, Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitritation and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant, *J. Biotechnol.* 99 (2002) 295–306, [https://doi.org/10.1016/s0168-1656\(02\)00220-1](https://doi.org/10.1016/s0168-1656(02)00220-1).
- J.P. Kushwaha, V.C. Srivastava, I.D. Mall, An overview of various technologies for the treatment of dairy wastewaters, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 51 (2011) 442–452, <https://doi.org/10.1080/10408391003663879>.
- Kolev Slavov, A. (2017). Dairy Wastewater Treatment Review, *Food Technol. Biotechnol.* 55 (1) 14–28 (2017). ISSN 1330-9862. doi: 10.17113/ft.b.55.01.17.4520
- Quasim W, Mane AV. Characterization and treatment of selected food industrial effluents by coagulation and adsorption techniques. *Water Res Ind.* 2013;4:1–12. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2013.09.005>
- Xu D., Chen H., Li X., Yang Q., Zeng T., Luo K., Zeng G. (2013) Enhanced biological nutrient removal in sequencing batch reactors operated as static/oxic/anoxic (SOA) process. *Bioresour. Technol.* 143, 204–211.
- Osborne DR, Voogt P. (1978). Análisis de los nutrientes de los alimentos. Editorial Acribia, S.A. Zaragoza (España).
- Y. Liu, J. Tay, Variable aeration in sequencing batch reactor with aerobic granular sludge, *J. Biotechnol.* 124 (2006) 338–346, <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2005.12.037>.