

Optimización de sistemas petroquímicos de lodos activos para mejorar la decantación de lodos y la eficiencia de eliminación de materia orgánica

M.A.Cardete^{1,2}, J.Mata-Alvarez¹, J.Dosta¹, R.Nieto-Sánchez²

¹ Dpto. de Ingeniería Química y Química Analítica, Universidad de Barcelona. Martí i Franqués 1-11, 6ª planta. 08028 Barcelona.

² Profesional de la Ingeniería Química, España

macardeteg@gmail.com

Resumen

Con motivo de la aprobación del nuevo BREF de aguas residuales (Decisión (EU) 2016/902), la industria química debe mejorar sus procesos de tratamiento para adecuarse a especificaciones de vertido más restrictivas. Particularmente, los sistemas petroquímicos de fangos activos se enfrentan con frecuencia a dificultades en la decantación del lodo, debidos a la excesiva proliferación de bacterias filamentosas y a la indeseada nitrificación biológica.

Ensayos a escala piloto han demostrado que la implementación de selectores aerobios en el sistema biológico permite controlar el bulking filamentosos y mejorar la eficiencia en eliminación de materia orgánica. Sin embargo, la inclusión del selector ha potenciado la nitrificación biológica.

Con objeto de limitar esta reacción, se han realizado ensayos a escala laboratorio aportando diferentes dosis de ácido fólico a un reactor biológico mezcla perfecta (concentraciones de 0,8 y 1,6 mg/L en la alimentación). La adición de vitamina ha inhibido la actividad nitrificante en ambos casos, mientras que las bacterias heterótrofas han incrementado su capacidad de degradación, especialmente con suplementos elevados de ácido fólico (80± 7 frente a 70 ±9% sin ácido fólico).

El suplemento vitamínico aportado en bajas concentraciones ha mejorado el índice volumétrico de fangos (17±5 frente a 67±18 mL/g sin ácido fólico), observándose una reducción en la presencia de filamentos. Al dosificar la concentración alta de vitamina, la decantación tiende a empeorar (93 ±29 mL/g), observándose un flóculo digitiforme y relativamente viscoso.

Palabras Clave: Ácido fólico, filamentosas, nitrificación, petroquímico, selector.

Introducción

Los sistemas de fangos activos industriales utilizan con frecuencia la configuración de reactor tanque mezcla perfecta (RTMP), por permitir ésta la dilución de tóxicos potenciales, aportados por las corrientes de alimentación. No obstante, este esquema presenta dificultades en la decantación del fango, al favorecer la excesiva proliferación de bacterias filamentosas, debidas a una baja relación de alimento respecto de biomasa (F/M) (Cardete et al., 2017). Para controlar el bulking filamentosos, la bibliografía refiere la implementación de selectores en sistemas de fangos activos de algunos sectores industriales (Al-Mutairi, 2009). Esta investigación complementa la literatura existente, estudiando la inclusión de selectores en un sistema petroquímico de fangos activos.

El selector es un depósito previo al reactor biológico, de tiempo de residencia reducido, en el que se fuerza una elevada relación F/M para favorecer la selección de bacterias floculantes frente a filamentosas (Jenkins et al., 2003). En el selector, la biomasa acumula sustrato sin reproducirse, en un proceso llamado crecimiento no replicativo, asimilación oxidativa o biosorción. Posteriormente, en el reactor se produce el crecimiento replicativo de la biomasa, al asimilar la materia orgánica junto con el nitrógeno amoniacal.

Este procedimiento establece un ciclo de “alimentación-ayuno”, de manera que en el reactor se regenera la capacidad de almacenamiento de las bacterias (Cardete et al., 2017). Existen diferentes tipos de selectores: El selector aerobio utiliza oxígeno como aceptor de electrones y se fundamenta en la selección cinética de las bacterias floculantes frente a las filamentosas para concentraciones de sustrato elevadas, en condiciones aerobias.

El selector anóxico utiliza como aceptor de electrones a los nitratos generados en el reactor y transferidos hacia el selector mediante un reciclo interno. En este caso aplican los mecanismos de selección cinética y metabólica. Esta última se fundamenta en la condición mayoritariamente aerobia de los filamentos.

Otro rasgo característico de los efluentes petroquímicos es el elevado contenido en carbono inorgánico, generado en procesos de oxidación, para incrementar la biodegradabilidad. La consecuencia de alimentar esta calidad de agua al reactor biológico es la proliferación de microorganismos nitrificantes autótrofos. Los nitratos formados involuntariamente en el reactor biológico son desnitrificados en el clarificador, provocando la ascensión del fango y deficiente calidad del clarificado.

Los referentes hallados en la literatura para la inhibición de la nitrificación biológica se ubican en el sector agrícola. Blum and Speece (1991) presentaron una lista de moléculas inhibitoras, entre las que figuran los heterociclos nitrogenados. El presente trabajo estudia, como novedad, la capacidad de la molécula del ácido fólico y de sus metabolitos para inhibir la nitrificación biológica.

En un sistema en el que coexisten la degradación heterótrofa de la materia orgánica y la inhibición de las nitrificantes, se requiere un inhibidor que no ralentice la actividad heterótrofa. En este sentido, la vitamina escogida ha sido reportada como un estimulador de la actividad bacteriana paradedgradar materia orgánica (Senorer, 2004).

Materiales y Métodos

Corrientes residuales, inóculo y ácido fólico

Todos los ensayos se realizaron con inóculo y efluentes procedentes de la industria petroquímica (Tabla 1). Las corrientes A, B y C han sido utilizadas para la validación del selector y la D para los ensayos con ácido fólico. Las corrientes A y B proceden de unidades de oxidación mientras que la C es un efluente no pretratado y la D es una mezcla de corrientes. Todas contienen principalmente alcoholes y ácidos grasos de cadena corta, exceptuando la corriente C, cuya composición es más variable y puede contener hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos. El efluente D fue filtrado para garantizar la repetibilidad de los resultados y evitar interferencias en el análisis de sólidos volátiles (VSS). El índice volumétrico de fangos (IVF) del inóculo utilizado ha oscilado entre 250 y 100 mL g⁻¹.

Tabla 1. Caracterización de las corrientes residuales e inóculo utilizados en la experimentación

PARÁMETRO	UNIDAD	CORRIENTES DE ALIMENTACIÓN				INÓCULO
		A	B	C	D	
		PROMEDIO (RANGO)				
pH		8.1 (8.0-8.2)	8.5 (8.2-8.5)	4.0 (2.3- 6.5)	8.1 (8.0-8.2)	8.2 (8.0-8.5)
DQO	g L ⁻¹	50.6 (47.3-60.2)	31.2 (19.5-62.5)	12.3 (6.5-15.6)	4.8(3.4-6.8)	0.3 (0.2-0.4)
DBO ₅ /DQO		0.35 (0.10-0.45)	0.18 (0.11-0.25)	0.10 (0.01-0.15)	0.10(0.05-0.15)	0.05 (0.01-0.08)
TSS	g L ⁻¹	0.4 (0.2-0.6)	21.3 (20.1-25.6)	3.2 (3.0-4.3)	-	12.0 (10.1-17.2)
VSS	g L ⁻¹	0.03 (0.02-0.04)	0.1 (0.0-0.2)	-	-	3.0 (2.5-3.5)

El ácido fólico se obtuvo del fármaco comercial ACFOL, fabricado por ITALFARMACO, en formato de pastillas con un contenido de 5 mg en el principio activo. El motivo de utilizar un compuesto sólido fue por su mayor estabilidad. El ácido fólico se preparó en una solución tampón de carbonatos a pH de 9. Se evitó la degradación de la vitamina por la luz, temperatura y aire, almacenando su solución en un vaso de precipitados cubierto por papel de aluminio, a temperatura ambiente y preparada diariamente (Gazzali et al., 2016).

Instalaciones experimentales

El sistema de fangos activos piloto podía ser operado como RTMP ó incluyendo un selector de un compartimento. Este a su vez, se podía sintonizar en configuración aerobia ó anóxica. La capacidad del reactor piloto era de 500 L y la del selector era de 10 L, pudiendo ser operado a niveles de 3,3 ó de 7,6 L. El pH del sistema fue monitorizado en continuo y controlado mediante dosificación de ácido sulfúrico 98 % al reactor en 8,2 ± 0,2. El oxígeno residual del reactor se

reguló en 2 mg L^{-1} , por suministro de aire. El residual de oxígeno del selector en configuración anaerobia fue inferior a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, mientras que operando en modo aerobio se concretó en valores superiores a 2 mg L^{-1} .

Los ensayos para el control de la nitrificación mediante adición de ácido fólico se desarrollaron en régimen semicontinuo y a escala laboratorio. Se realizaron ensayos con tres reactores en paralelo: uno de control, al cual no se alimentó ácido fólico, y otros dos, a los cuales se alimentaron diferentes concentraciones de ácido fólico ($0,8$ y $1,6 \text{ mg/L}$). A todos los reactores se les suministró la misma calidad de alimentación. Como reactores aerobios, contaron con el suministro de aire y con regulación de pH a valores de $8,2 \pm 0,3$ en continuo, mediante la adición de una solución ácida, preparada con ácido sulfúrico 98%. La disolución tamponada de ácido fólico se preparó a diferentes concentraciones según la dosis a suministrar al reactor.

Métodos analíticos

Todos los métodos analíticos utilizados fueron ASTM. La decantación del fango fue caracterizada a través del IVF, calculado en base a los sólidos en suspensión, y de observaciones microscópicas. Para determinar la concentración de ácido fólico en la solución tampón de alimento se utilizó espectrofotometría UV (Matias et al., 2014). La concentración de vitamina fue caracterizada a λ_{max} de $282,5 \text{ nm}$ en un rango lineal de $1,0$ a $17,5 \text{ mg/L}$ con $R^2 > 0,999$. El ácido fólico en el licor mezcla se cuantificó por este mismo método, mediante adiciones estándar para evitar interferencias de la matriz.

Resultados y discusión

i) Efecto de implementar un selector en la decantación del fango y en la eficiencia en degradación de materia orgánica de un sistema de lodos activos (adaptado de Cardete et al., 2017).

La experimentación se inició operando la planta piloto como RTMP, obteniéndose valores promedio de índice volumétrico de lodos diluido (IVLD) de 380 mL g^{-1} , con abundante presencia de bacterias filamentosas. La eficiencia en degradación de DQO obtenida fue de $99,1 \%$. Posteriormente, la instalación fue sintonizada para incluir los selectores anóxico y aerobio, secuencialmente.

El selector anóxico fue operado con un tiempo de retención hidráulico (TRH) de 45 min (Jenkins et al., 2003). Los resultados, con un valor promedio de IVLD de 80 mL g^{-1} , confirmaron el funcionamiento satisfactorio del selector anóxico para resolver el bulking filamentososo, según reportado en la bibliografía para efluentes de la industria química y papelera (Di Marzio et al., 2000). No obstante, la generación de nitratos en el reactor del sistema fue inestable, lo que se tradujo en valores variables de IVLD. De esta forma, a pesar de que el valor promedio fue inferior a 100 mL g^{-1} , se registraron valores de hasta 270 mL g^{-1} . Con la implementación del selector anóxico, se incrementó ligeramente la eficiencia en degradación de DQO del sistema, obteniéndose valores promedio de $99,2\%$.

El selector aerobio fue operado con TRH de 30 min (Jenkins et al., 2003). Su operación fue más robusta que la del selector anóxico, obteniéndose un valor promedio de IVLD de 45 mL g^{-1} , con resultados en el rango comprendido entre 30 y 75 mL g^{-1} . Por tanto, el selector aerobio obtuvo resultados satisfactorios para superar el bulking filamentososo por baja relación F/M, de acuerdo con experiencias reportadas en la bibliografía (Al-Mutairi, 2009). La eficiencia promedio en degradación de DQO del sistema fue del $99,2\%$, superior a la del RTMP. No obstante, al incluir el selector aerobio en el sistema de fangos activos, se apreció un incremento de la nitrificación. Mientras que el valor promedio obtenido con el RTMP fue de $6,5 \text{ mg NO}_3^- \text{-N L}^{-1}$ en el efluente final, cuando se implementó el selector aerobio, la concentración de nitratos prácticamente se duplicó ($11,2 \text{ mg NO}_3^- \text{-N L}^{-1}$).

ii) Efecto de adicionar ácido fólico al reactor en la nitrificación biológica, en la decantación del fango y en la eficiencia en degradación de materia orgánica.

Con objeto de comprobar la capacidad de inhibición del ácido fólico y sus metabolitos sobre la nitrificación biológica se disponen en paralelo tres bioreactores a escala laboratorio. Al primero (control) no se le dosificó vitamina, mientras que el segundo y el tercero fueron alimentados con concentraciones de $0,8$ y $1,6 \text{ mg/L}$ del principio activo. Se suministró la misma calidad de alimentación a los tres reactores y todos fueron operados con valores similares para los parámetros con efecto en la nitrificación: pH ($8,4 \pm 0,8$), concentración de carbono inorgánico ($372 \pm 289 \text{ mg/L}$), residual de nitrógeno amoniacal ($5 \pm 3 \text{ mg/L}$), residual de oxígeno disuelto ($6,3 \pm 0,1 \text{ mg/L}$) y F/M ($0,41 \pm 0,06 \text{ g DQO/(g VSS. d)}$).

La edad del fango se caracterizó en 24 ± 3 días para el reactor control. Los reactores con suplemento vitamínico, tras un periodo de adaptación, mostraron diferentes tendencias en el crecimiento bacteriano. Se registraron edades de fango de 14 ± 8 y 40 ± 5 días, para el de mayor y menor concentración, respectivamente.

Como se observa en la Figura 1, los resultados obtenidos indican que la adición de ácido fólico permitió controlar la nitrificación. Mientras que en el reactor de control la nitrificación fue sostenida en el tiempo e incluso con tendencia creciente durante una parte del ensayo, en los bioreactores en que se adicionó el suplemento vitamínico la generación de nitritos y nitratos se redujo inmediatamente. Durante todo el periodo de adición de ácido fólico la concentración de nitratos y nitritos producida fue mínima, especialmente en el reactor en que se alimentó la concentración mayor de vitamina. El reactor biológico complementado con 0,8 mg/L de ácido fólico experimentó a mitad del ensayo un ligero incremento de la nitrificación, en coherencia con la tendencia observada en el reactor de control.

En referencia a la eficiencia de degradación de materia orgánica, con un valor promedio del $70 \pm 9\%$, el reactor control manifestó una tendencia a reducir la degradación de DQO en un periodo del ensayo. Este hecho pudo ser debido al empeoramiento de la calidad de la alimentación, teniendo ésta un mayor contenido en materia recalcitrante y menor DBO_5 . El reactor al que se alimentaron los 0,8 mg/L de ácido fólico mostró la misma tendencia para la degradación de DQO, pero presentó un valor promedio ligeramente superior al del RTMP ($73 \pm 9\%$). No obstante, la diferencia no fue estadísticamente significativa. Cuando se incrementa la dosis de ácido fólico a 1,6 mg/L se observa que el reactor es capaz de mantener una eficiencia promedio de degradación de DQO del $80 \pm 7\%$, superior a la de los otros dos reactores y constante, a pesar del incremento de materia refractaria en la alimentación. La diferencia entre este resultado y el valor obtenido para el RTMP es estadísticamente significativa. Por tanto, de acuerdo con Senorer (2004), la adición de la vitamina ha incrementado la eficiencia en degradación de DQO.

También se cuantifica el impacto del ácido fólico en el IVF, como indicador de la calidad del fango para la decantación.

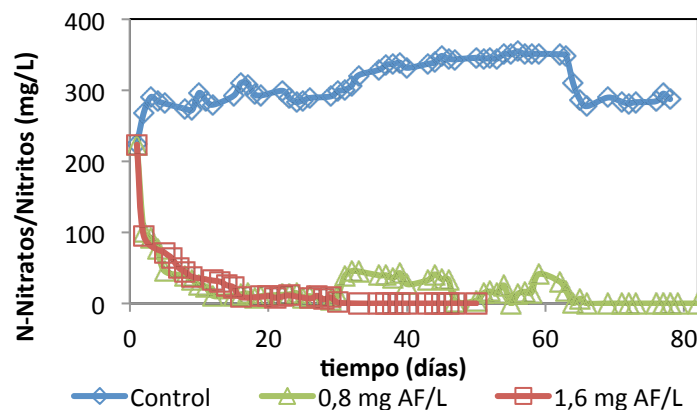


Figura 1. Concentración de nitrógeno en forma de nitritos y nitratos obtenida en el efluente final para los reactores de control y de alimentación con concentraciones de 0,8 y 1,6 mg /L de ácido fólico

De acuerdo con las observaciones realizadas anteriormente acerca de la evolución en la calidad del alimento suministrado a los reactores, en el test de control se observa un progresivo incremento del IVF en un período de la experimentación. En el reactor alimentado con la concentración mayor de ácido fólico se ha mantenido e incluso se ha acentuado esta misma tendencia.

Así mismo, este ensayo ha proporcionado valores de IVF estadísticamente mayores que el de control (93 ± 29 frente a 67 ± 18 mL/g, respectivamente), mostrando las microscopías una cierta tendencia a formar bulking viscoso. Por el contrario, el reactor suplementado con la concentración menor de fólico muestra un comportamiento diferente: hasta completar los primeros 30 días de ensayo, presentó valores constantes de IVF, similares a los del test de control (57 ± 12 mL/g), mientras que posteriormente y hasta el final del ensayo, el IVF disminuyó significativamente (17 ± 5 mL/g), al igual que la presencia de filamentos en las observaciones microscópicas.

Estos resultados soportan las conclusiones de Stoppa et al (2013), quienes observaron que el impacto en el IVF era dependiente de la concentración de vitamina suministrada. Igualmente, las observaciones microscópicas están en consonancia con Dubé et al. (2002), que presentaron el ácido fólico como una alternativa a la cloración para reducir filamentos.

Conclusiones

La calidad del efluente de un sistema petroquímico de fangos activos mejora mediante la inclusión de un selector aerobio y la dosificación de ácido fólico como suplemento vitamínico.

Ambas medidas son complementarias y han permitido incrementar la eficiencia del sistema en degradación de materia orgánica y mejorar la decantación del fango, usando la dosificación de fólico adecuada. A concentraciones bajas de vitamina, el comportamiento del sistema mantiene su sensibilidad a la calidad de las alimentaciones.

Esta sensibilidad desaparece a concentraciones mayores de fólico aunque empeora la decantación del fango. A pesar de que todos los ensayos se han realizado con aguas residuales petroquímicas, la metodología empleada y los resultados obtenidos pueden ser extrapolables a otros sectores industriales con efluentes de caracterización similar.

Adicionalmente, el empleo de ácido fólico para inhibir la nitrificación bacteriana propone una nueva vía de investigación en el sector agrícola, donde dicha reacción biológica es la principal responsable de la pérdida del nitrógeno del suelo como NO_x .

Referencias

1. Al-Mutairi N.Z. (2009) Aerobic selectors in slaughterhouse activated sludge systems: A preliminary investigation. *Bioresource Technology*, 100, 50-58.
2. Blum D.J.W. and Speece R.E. (1991) A database of chemical toxicity to environmental bacteria and its use in interspecies comparisons and correlations. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*, 63 (3).
3. Cardete M.A., Mata-Álvarez J., Dosta J. and Nieto-Sánchez R. (2017) Sludge settling enhancement in a pilot scale activated sludge process treating petrochemical wastewater by implementing aerobic or anoxic selectors. *J. Environ. Chem. Eng.*, 5, 3472-3482.
4. Di Marzio W., Sáenz M.E., Tortorelli M.C and Alberdi J.L. (2000) Control de Organismos Filamentosos mediante Selección Cinética y metabólica en sistemas de lodos activados. Luján.
5. Dubé E., Gagnon D., Lavallée H.C. and Robert S. (2002) Applications of folic acid in secondary effluent treatment. *Environmental Conference, TAPPI*.
6. Gazzali A.M., Lobry M., Colombeau L., Acherar S., Azais H., Mordon S., Arnoux P., Baros F., Vanderesse R. and Frochot C. (2016) Stability of folic acid under several parameters. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 93, 419-430.
7. Jenkins D., Richard M.G. and Daigger G.T (2003) *Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking, Foaming and other solid separation problems, third ed.*, IWA Publishing, London.
8. Matias R., Ribeiro P.R.S., Sarragaça M.C. and Lopes J.A. (2014) A UV spectrophotometric method for the determination of folic acid in pharmaceutical tablets and dissolution tests. *Anal. Method*, 6, 3065.
9. Senorer E. and Barlas H. (2004). Effects of folic acid on the efficiency of biological wastewater treatment. *Fresenius Environmental bulletin*, 13(10), 1036-1039.
10. Stoppa T.V., Mouteer A.H., Alves P.H.G. and Gomes F.H.C. (2014) Reducing production of excess activated sludge in bleached kraft pulp mill effluent treatment. *O PAPEL*, 75 (12) 76-81.