

Estudio de la tratabilidad específica de una corriente industrial por medio de la Respirimetría

Emilio Serrano¹ J. Xavier Sensada²

¹Especialista en Respirimetría - eserrano@surcis.com

²Director Técnico y Jefe de Fabricación en SURCIS, S.L. - www.surcis.com



Cuando se necesita conocer si un determinado tipo de corriente industrial puede ser tratada biológicamente, bien porque se prevé que se incorpore al afluente global del proceso de depuración o bien porque se desea contemplar la posibilidad de su tratamiento biológico de forma individual, como parámetros fundamentales, se necesita conocer su carácter biodegradable, grado de toxicidad o posible inhibición que puede provocar en los microorganismos de la biomasa responsable de su degradación.

Es muy posible que el porcentaje de biodegradabilidad no sea suficiente, ya que puede darse el caso de que un vertido muy biodegradable pueda contener un elevado porcentaje de DQO muy lentamente biodegradable con todas sus consecuencias que ello puede acarrear.

Así mismo, puede darse el caso de encontrarnos ante una baja relación DBO/DQO bien debido a que la DBO es realmente baja, pero también debida a un efecto tóxico que la muestra ha estado generando durante la ejecución del test de DBO. Este último caso en principio podría clasificar a la corriente como de baja biodegradabilidad cuando la realidad es que, según se puede demostrar con la respirometría, la biodegradabilidad específicamente referida al fango activo podría depender de la relación [volumen muestra] / [volumen fango] utilizada en el proceso de depuración.

De hecho, este mismo efecto se puede trasladar a la relación DQOb (DQO biodegradable) / DQO en donde, además de la posibilidad de un valor real de DQOb relativamente bajo, existe la posibilidad de que al variar la relación [volumen muestra] / [volumen fango] de un ensayo de respirometría, se pueden generar distintos grados aparentes de baja biodegradabilidad cuando la realidad es que los valores relativamente bajos de la DQOb son la consecuencia de un cierto grado de toxicidad que se genera durante la ejecución del ensayo de respirometría.

Todas estas posibilidades se deben tener muy en cuenta a la hora de evaluar la tratabilidad real de una corriente y no confiar simplemente en la relación DBO/DQO para clasificar el carácter biodegradable de una muestra.

Palabras Clave:

Degradación, tratamiento biológico, respirometría, tasa de respiración, biodegradabilidad específica al fango, DQO biodegradable (DQOb, toxicidad, Respiración endógena,

1. Introducción

Ante la problemática de análisis fiables para determinar la tratabilidad de una corriente se erige la Respirometría BM en donde, para una determinada relación [volumen muestra] / [volumen fango] permite analizar en un mismo ensayo el grado de biodegradabilidad, su posible toxicidad a los microorganismos de la biomasa y el posible efecto que produce la toxicidad en la biodegradabilidad específica a un fango de referencia.

Con ello, no solo se consigue un importante ahorro de tiempo sino además el análisis del efecto combinado de la biodegradabilidad – toxicidad así como las bases de cálculo para determinar los valores límite de volumen o caudal en un nuevo proceso.

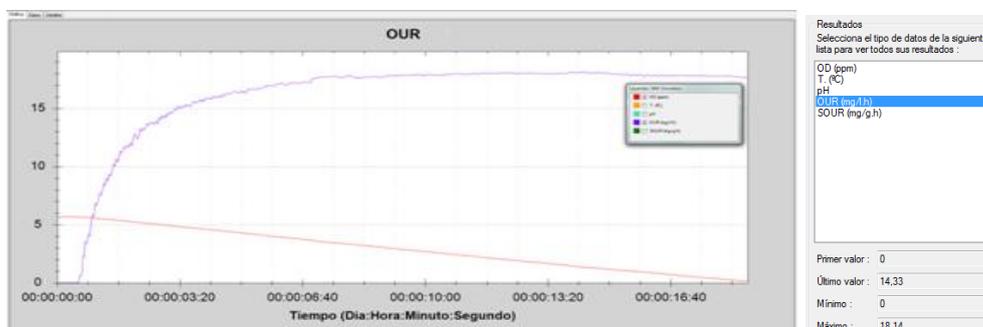
2. Modos de trabajo de un respirómetro BM de Surcis

Los respirómetros BM de Surcis están dotados de tres modos de trabajo distintos, Con ello, se abre un importante abanico de posibilidades que permiten abordar un amplio número de aplicaciones. Todos los modos incluyen un control automático de temperatura programable.

2.1. Modo OUR

Se trata de una respirometría batch tradicional, optimizada por un perfecto aislamiento de la atmósfera de la cámara en donde se ejecuta el ensayo, y con la capacidad para calcular valores parciales del OUR & SOUR a distintos niveles de oxígeno disuelto.

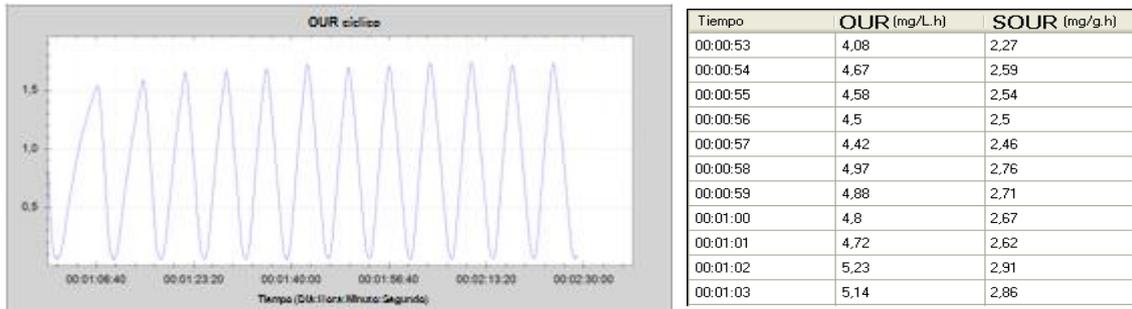
Figura 1. Ejemplo de respirogramas OD y OUR en modo OUR



2.2. Modo OUR cíclico

En este modo de trabajo se ejecutan de forma automática una cadena medidas OUR & SOUR determinadas por una ventana de puntos de consigna (alto y bajo) de oxígeno disuelto previamente programados y que se pueden cambiar durante la ejecución del ensayo.

Figura 2. Ejemplo de respirograma OD y resultados en Modo OUR cíclico



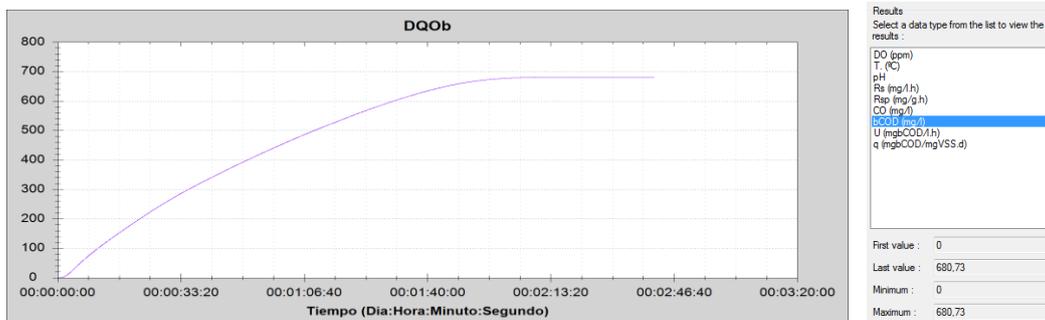
2.3. Modo R

Se trata de un sistema optimizado de respirometría del tipo LFS con recirculación, según clasificación del organismo Water Association (IWA), en donde se trabaja en fase líquida, en modo dinámico y en condiciones de sistema abierto con oxigenación permanente.

En líneas generales, el sistema de medida puede seguir considerándose como un sistema batch con reactor de mezcla completa en donde la aireación y recirculación se mantienen activas durante todo el ensayo.

Para el ensayo R se necesita normalmente un litro de fango activo en fase de respiración endógena (fango efluente o de recirculación, sin carga orgánica ni amónica) y una cantidad determinada de muestra. De este modo, con las condiciones de temperatura y pH controladas automáticamente, se mide el oxígeno inicial del fango endógeno (línea base) y, una vez añadida la muestra, se miden las tasas de respiración dinámicas correspondientes (R_s). Así mismo, de forma simultánea, el software BM integra los valores de R_s en el tiempo calculando de forma automática el oxígeno consumido, la DQO biodegradable (DQOb) y tasa específica de eliminación de la DQO, entre otros.

Figura 3. Ejemplo de respirograma y resultado de la DQOb en modo R



El software BM está especialmente diseñado para trabajar con pequeños volúmenes de muestra con relaciones de volúmenes muestra/fango de entre 1/1000 a 100/1000. De este modo, los ensayos pueden ser relativamente cortos (entre ½ y 2 horas). La selección de la relación más adecuada se basa en el nivel de DQO de la muestra, bajo el criterio de utilizar una relación muy baja cuando la DQO es muy alta y viceversa. En cualquier caso, el software ya se encarga de aplicar los correspondientes factores de dilución y extrapolación para realizar los cálculos oportunos y dar un resultado correcto.

Cuando los valores de R_s cruzan sensiblemente la línea base (línea horizontal), hacia la zona de valores negativos, nos indica que la respiración endógena ha sufrido una reducción de su valor, detectándose con ello que la muestra ha estado provocando una toxicidad en el fango activo durante la ejecución del ensayo. El porcentaje de descenso respecto a la tasa de respiración endógena, nos indicaría el grado de toxicidad correspondiente.

3. Caso de estudio de la tratabilidad de una corriente industrial

Este caso proviene de uno de los recientes trabajos que la empresa Surcis viene realizando dentro de su programa de actividades relacionadas con la Respirimetría BM.

En este caso, la empresa SIGMA (Suministros y Gestiones Medioambientales, S.L.) solicitó a SURCIS, S.L. la ejecución de un estudio de la tratabilidad de una corriente con el objetivo de estudiar las posibilidades de su tratamiento biológico de forma individual en una nueva planta de depuración.

Para ello, a petición de Surcis, esta empresa suministró la muestra a estudiar y un fango activo de referencia con el que desarrollar los ensayos de respirometría.

3.1. Datos

Tipo de industria: fabricación de barnices

Agua con un alto contenido de Glicol

DQO total = DQO soluble = 20.045 mg/L

Según cliente, se presume que la Relación DBO/DQO es baja

MLSS estimados: 3500 mg/l

3.2. Objetivos del estudio

Los principales objetivos en el presente estudio son los siguientes:

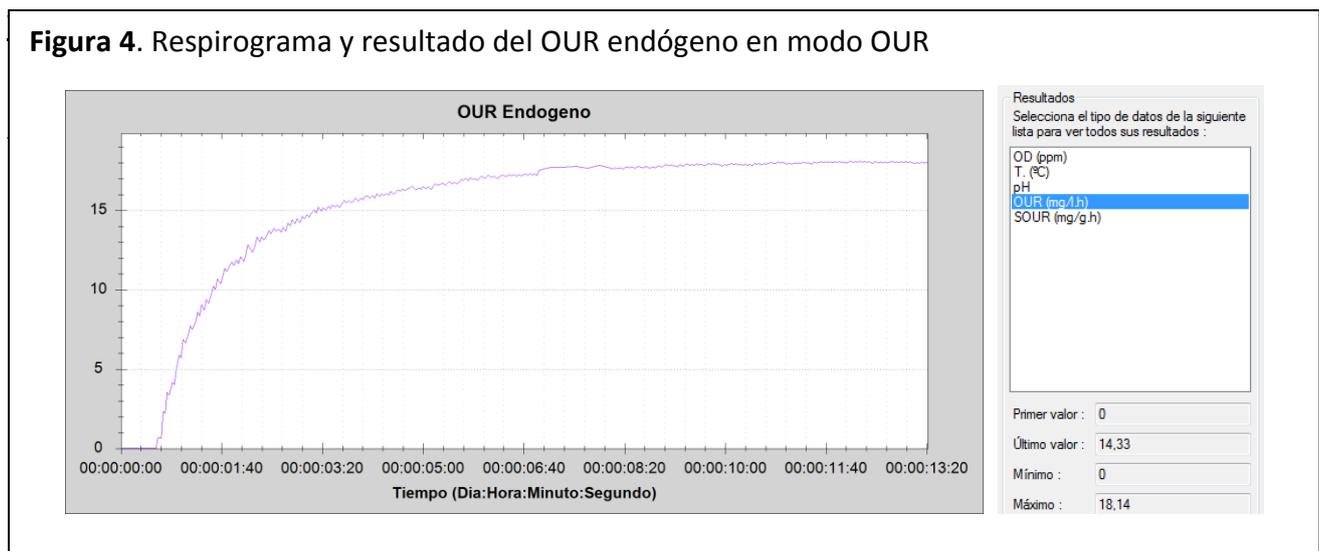
1. Análisis de la actividad del fango del estudio de respirometría.
2. Determinación de la DQO biodegradable a distintas proporciones de volumen muestra / volumen fango.
3. Detección de una posible toxicidad en los ensayos de la DQO biodegradable.
4. Relación muestra/fango mínima para un proceso de depuración sin toxicidad
5. Equivalencia entre el ensayo de respirometría con suficiente representatividad y un nuevo proceso biológico para establecer la base de cálculo en ausencia de toxicidad.

3.3. Respirometría

El estudio se lleva a cabo por medio de un ensayo respirometría tipo OUR y varios ensayos tipo R, en condiciones óptimas de oxígeno (> 2,5 ppm), pH (7,7) y Temperatura (25 °C)

3.3.1. Tasa de respiración endógena del fango activo (OUR_{end})

Como primer paso, se determina la tasa de respiración endógena (Figura 4) a partir del fango efluente, después de haberse aireado durante un periodo >12 horas y comprobado una actividad estable.



$$OUR_{end} = 18 \text{ mg O}_2/\text{l.h}$$

El valor del OUR_{end} es directamente proporcional a la concentración de los microorganismos activos en fango. Por ello, puede tomarse como referencia en una valoración de toxicidad.

3.3.2. Coeficiente estequiométrico (Y_H)

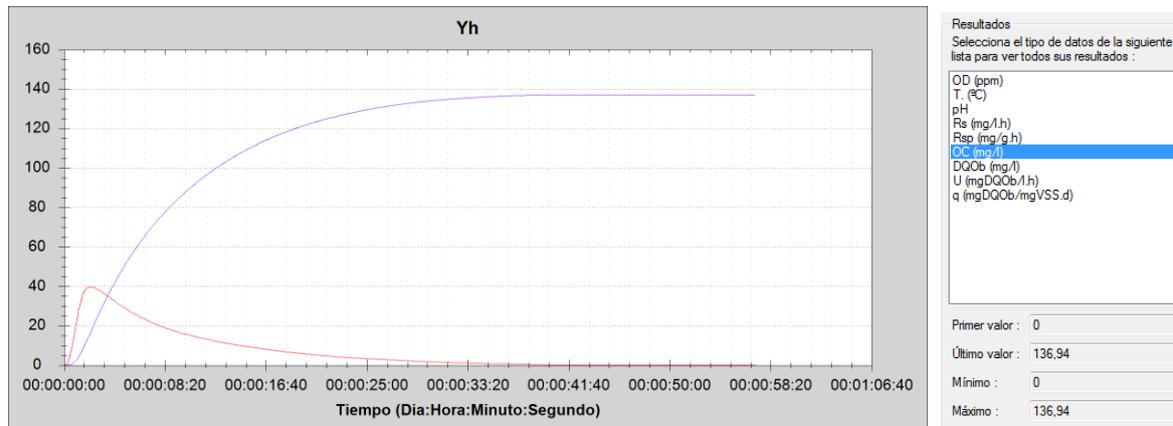
Este coeficiente está relacionado con la reproducción de la biomasa heterótrofa del fango y está directamente vinculada con su salud biológica.

La Y_H en unidades de consumo de oxígeno representa la parte de oxígeno de la DQO biodegradable destinado a la reproducción de biomasa. Por esta razón, el coeficiente Y_H entra a formar parte de la fórmula matemática para el cálculo de las fracciones biodegradables de la DQO.

El ensayo de respirometría se lleva a cabo con un ensayo tipo R (Figura 5), en donde se utiliza como muestra una solución de estándar orgánico (acetato sódico) con una DQO conocida

$$DQO_{ac} = 360 \text{ mg/l}$$

Figura 5. Respirograma del oxígeno consumido (OC) por el estándar orgánico



OC = 136 mg/l

$$Y_{H,O_2} \text{ (mg O}_2\text{/mg DQO)} = 1 - OC / DQO_{\text{acetato}} \quad (1)$$

$$Y_{H,O_2} = 0,62 \text{ mg O}_2\text{/mg DQO}$$

Valoración de la Y_H

El valor de Y_{H,O_2} de 0,62 está dentro del rango bajo de normalidad (0,5-0,75) Por ello, se deduce que la reproducción de la biomasa es normal y que el fango se mantiene en condiciones normales de actividad ante un sustrato orgánico no inhibitorio.

3.3.3. Tratabilidad

El estudio de la tratabilidad de la muestra con el fango de referencia se inicia con un ensayo de DQO biodegradable (DQOb) con el fin de determinar su biodegradabilidad (porcentaje de DQOb en la DQO total) específica al fango de referencia

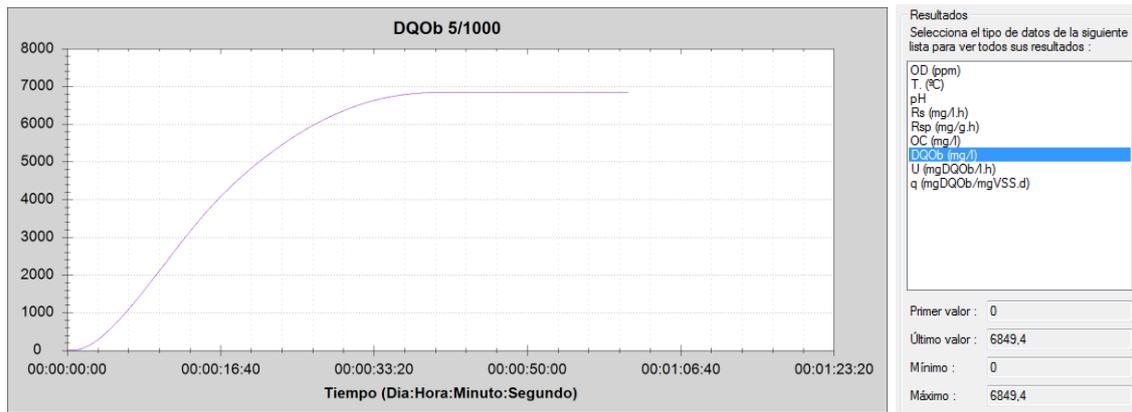
En el caso de que durante este ensayo inicial apareciera alguna toxicidad al fango, se llevarían a cabo algunos ensayos adicionales reduciendo la relación muestra/fango hasta llegar a un nivel en el que la toxicidad deje de manifestarse y, de este modo, determinar el valor límite del volumen o caudal que el fango puede tratar sin la presencia de toxicidad.

3.3.3.1. DQO biodegradable (DQOb) para relación muestra/ fango de 5/1000

Dada la concentración relativamente elevada de DQO (20.045 mg/l), para el ensayo de DQOb inicial y siguiendo la recomendación de la Guía de Aplicaciones de Surcis, se selecciona una relación de muestra/fango de 5/1000 (5 mL de muestra en 1 L de fango activo en respiración endógena)

La DQOb (Figura 6) representa la fracción biodegradable al fango activo de la DQO para esta relación.

Figura 6. Respirograma y resultado de la DQOb



DQOb = 6.849 mg/L

Biodegradabilidad en el fango: Porcentaje de DQOb en DQO (%) = $100 * DQOb / DQO$ (2)

Biodegradabilidad en el fango activo $\approx 34 \%$

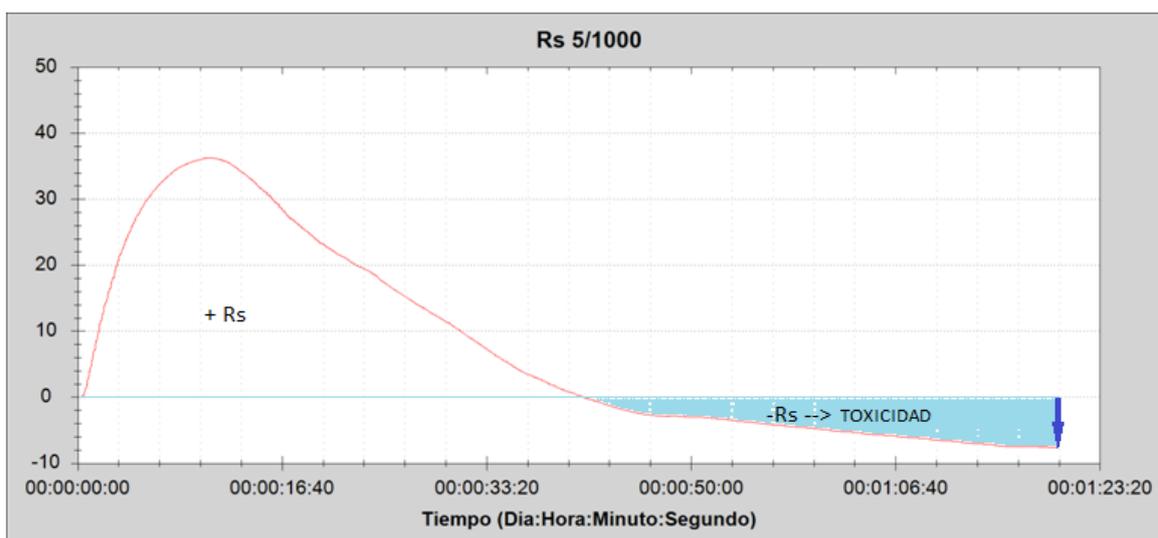
Valoración de la DQOb para la relación 5/1000

La DQOb y Biodegradabilidad al fango para la relación 5/1000 son extremadamente bajas. Por esta razón, se analizará la posible toxicidad desarrollada durante el ensayo y que se puede detectar por medio del respirograma de tasas de respiración (Rs) desde el mismo ensayo utilizado para la DQOb.

3.3.3.2. Detección de toxicidad en el ensayo la relación muestra/fango de 5/1000

La detección y valoración de la toxicidad se puede ver perfectamente en el respirograma Rs del ensayo de la DQOb (Figura 7), en donde se detecta un importante grado de toxicidad cuando la trayectoria de la tasa de respiración (Rs) pasa a ser negativa (-Rs) y se mantiene.

Figura 7. Respirograma de los valores de Rs en la DQOb



- Rs = 7,7 mg/l.h

Valoración de la detección de Toxicidad

Como se puede comprobar, los valores de R_s , al situarse por debajo de la línea base, pasan a ser negativos y con un nivel suficientemente representativo. Ello quiere decir que, durante el ensayo, ha habido una importante caída del valor de la respiración endógena que, en este tipo de ensayo R, representa la línea base.

El grado de toxicidad se calcula del siguiente modo:

$$\text{TOX (\%)} = 100 [1 - (\text{OUR}_{\text{end}} - R_s \text{ negativa}) / \text{OUR}_{\text{end}}] \quad (3)$$

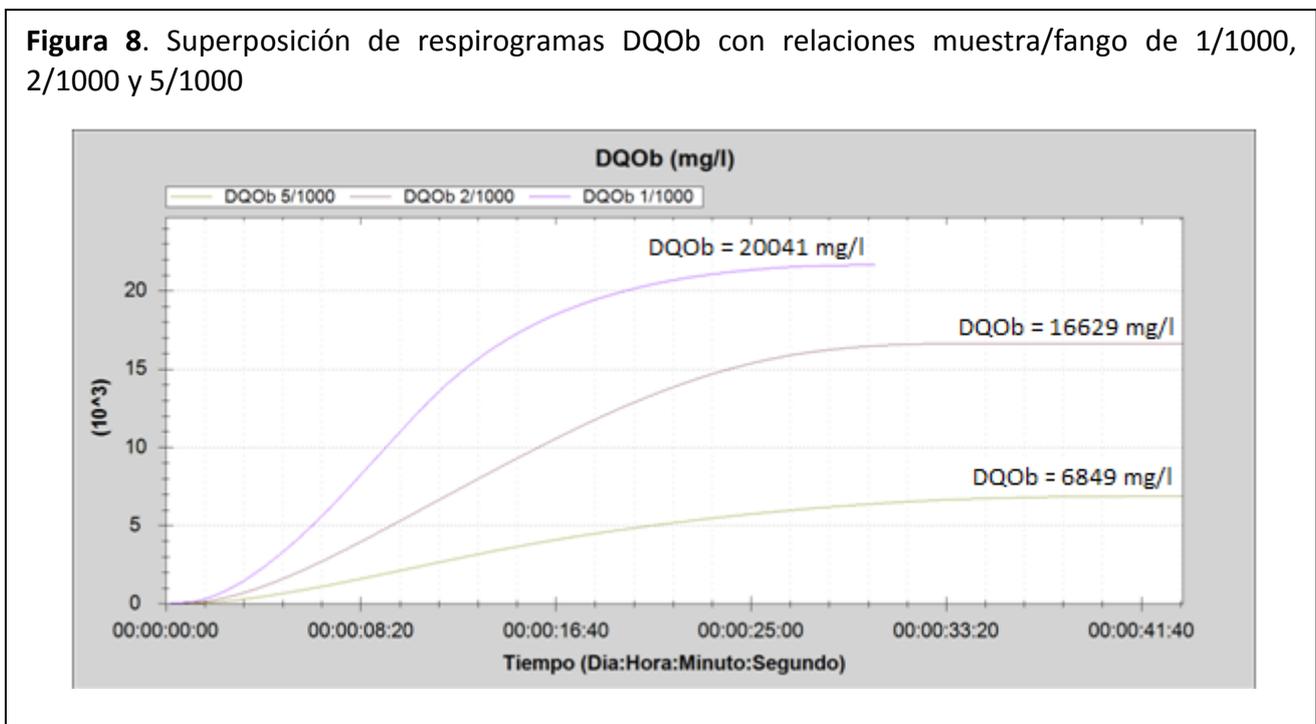
TOX = 42 %

Este nivel de toxicidad es el que precisamente hace descender el valor de la DQOb y su valor de biodegradabilidad.

3.3.3.3. DQOb y su Biodegradabilidad al fango de referencia a distintas relaciones muestra/fango

Siguiendo el protocolo de trabajo establecido, además del ensayo de respirometría ya realizado con la relación 5/1000, en donde se detectó una acusada toxicidad, se llevan a cabo dos ensayos adicionales para las relaciones 2/1000 y 1/1000 para analizar la evolución de esta toxicidad a distintas relaciones muestra/fango.

Con el fin de simplificar la presentación del estudio y de realizar un análisis comparativo de resultados, hacemos uso de la opción del “Generador de comparación de ensayos” del software BM, para presentar de forma gráfica los resultados obtenidos y la superposición de respirogramas (Figura 8)



Análisis de los resultados de la DQOb a distintas relaciones muestra/fango

Desde los resultados obtenidos podemos tomar como referencia los correspondientes a la relación 1/1000 en donde se observa una biodegradabilidad del 100 % y, por lo tanto, sin síntoma alguno de inhibición interferente en el valor de la DQOb.

Por lo que respecta a los resultados obtenidos con las relaciones 2/1000 y 5/1000 podemos ver claramente que al aumentar la relación muestra/fango el valor de la DQOb va decreciendo progresivamente y a su vez, lógicamente, su biodegradabilidad en el fango activo (Tabla 1.)

Tabla.1 Valores de la relación DQOb/DQO según relación volumen muestra/ volumen fango

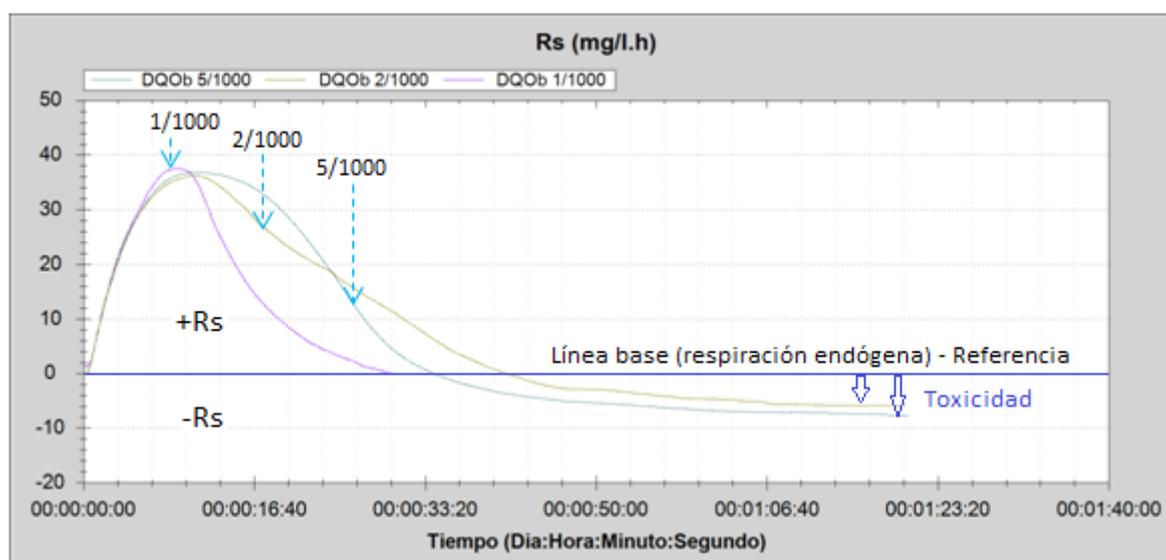
Volumen muestra/volumen fango	DQOb (mg/l)	DQOb/DQO
1/1000	20.041	≈ 1
2/1000	16.629	0,83
5/1000	6.849	0,34

Por todo lo cual, se hace evidente que la cantidad de muestra en el fango provoca un efecto inhibitorio en el valor de la DQOb, que con toda probabilidad puede ser consecuencia de una toxicidad generada en la biomasa del fango activo durante el desarrollo del ensayo.

3.3.3.4. Tasa de respiración exógena en los ensayos de la DQOb a distintas relaciones muestra/fango y detección de toxicidad

Con el fin de confirmar la presencia de la toxicidad, recurrimos de nuevo al “Generador de comparación de ensayos” seleccionando esta vez la tasa de respiración exógena (Rs) y presentando la superposición de los respirogramas de este parámetro (Figura 9)

Figura 9. Superposición de respirogramas Rs a distintas relaciones muestra/fango



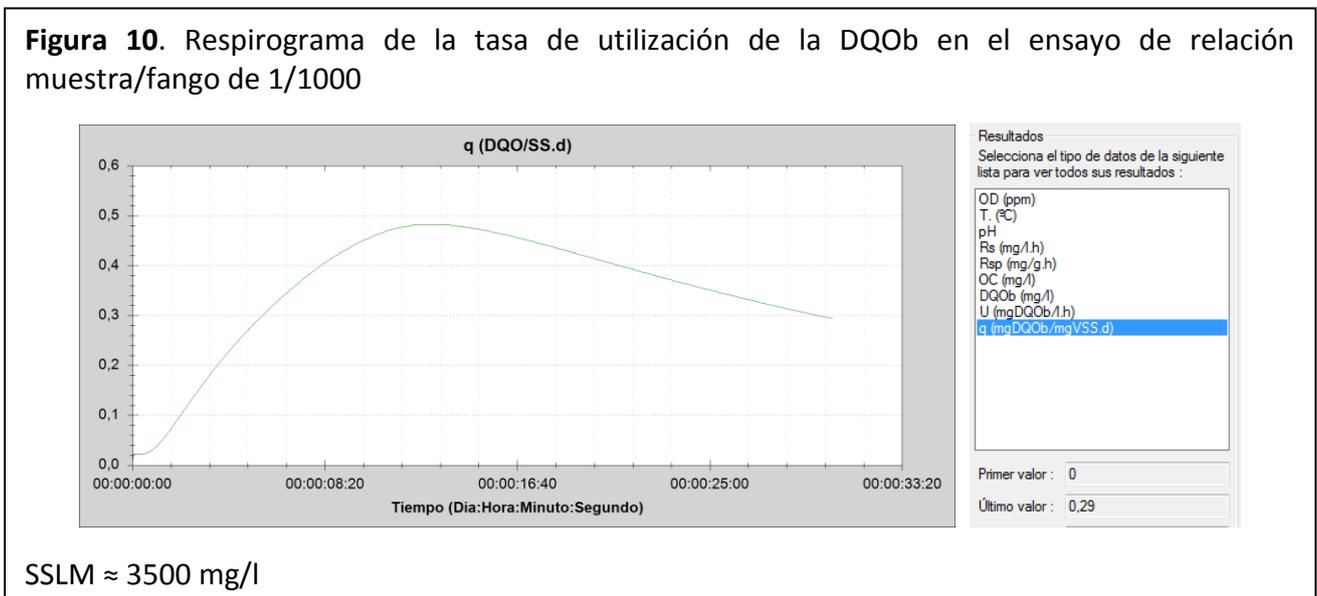
Análisis de los resultados de los valores Rs a distintas relaciones muestra/fango

Analizando la trayectoria de los respirogramas Rs en los ensayos a distintas relaciones muestra/fango podemos observar que durante los ensayos correspondientes a las relaciones muestra/fango de 5/1000 y 2/1000 los valores Rs atraviesan la línea base (respiración endógena) situándose en zona negativa (-Rs) y, por lo tanto detectándose una toxicidad importante.

Sin embargo, para la relación 1/1000, los valores de Rs permanecen siempre en zona positiva y con ello una ausencia total de toxicidad. Por esta razón, podemos fijar a la relación 1/1000 como valor límite de seguridad.

3.4. Estimación de la carga másica de un proceso para tratar la corriente industrial

La equivalencia del ensayo de respirometría 1/1000 con un nuevo proceso de depuración biológica de la corriente industrial se puede conducir desde el valor de la tasa de utilización de la DQOb (q) que el software BM calcula de forma automática y simultánea a la DQOb, Rs y otros.



$$q = 0,29 \text{ DQO}/(\text{SSLM}/\text{d})$$

Dada la circunstancia de que el valor de la DQO es prácticamente el mismo que el de la DQOb, podemos asumir que el valor de q es el valor límite de carga másica de DQO que se puede permitir un proceso para el tratamiento de la corriente industrial, con un rendimiento del 100% y en ausencia total de toxicidad.

$$q \approx \text{CM} \approx 0,29 \text{ kgDQO}/\text{kgSSLM}/\text{d}$$

Este modo de cálculo no pretende dar un valor definitivo sino más bien sentar unas bases coherentes de cálculo. Con ello, se podría considerar perfectamente un diseño del proceso para obtener un rendimiento algo más bajo del 100 % pero cuyo efluente final pueda quedar dentro de los límites permitidos de la calidad requerida.

3.5. Resumen

- El valor obtenido de la Y_H junto con el valor de la respiración endógena (O_{URend}) nos dice que el fango de referencia es apto para el desarrollo del estudio
- Con el ensayo R de relación muestra/ fango de 1/1000, se determina que la biodegradabilidad real de la muestra es del 100 %
- Por el hecho de que el valor de la DQO total es el mismo que el de la DQO soluble y los ensayos de respirometría, se deduce que la fracción biodegradable total (DQOb) es la misma la fracción soluble rápidamente biodegradable (DQOrb)
- Los valores de la relación DQOb/DQO en el ensayos de relación muestra/fango de 2/1000 y 5/1000 experimentan una sensible reducción respecto al obtenido con la relación 1/1000 debido a la Inhibición del valor de la DQOb provocada por la muestra durante la ejecución de los ensayos.
- Durante los ensayos de relación muestra/fango de 2/1000 y 5/1000 aparece un importante grado de toxicidad (> 40%) que no aparece en el ensayo con relación 1/100.
- Aunque la relación DQOb/DQO de la relación 2/1000 es de 0,83 (que podría considerarse como permisible), no sería sin embargo aconsejable utilizar los resultados de este ensayo para el diseño de un nuevo proceso al detectarse un relativamente elevado grado de toxicidad que podría ser acumulativa.
- Los resultados obtenidos a partir de la evolución de la tasa de respiración R_s , nos conducen a fijar como valor límite de seguridad a la relación muestra/fango de 1/1000 y, con ello, asegurar una eliminación de la DQO biodegradable del 100%, con total ausencia de toxicidad.
- Al establecer la relación muestra/fango de 1/1000 como relación de seguridad, se pueden establecer las bases de cálculo para el diseño de un nuevo proceso que, en condiciones óptimas de pH, Temperatura y Oxígeno..
- Con este estudio se demuestra además que la presumible baja relación DBO/DQO, que figura en los datos aportados, no es debida a una baja biodegradabilidad sino más bien a la presencia de toxicidad que probablemente reduzca aparentemente el valor de la DBO durante la ejecución del test.

Comentario adicional

Los resultados obtenidos se refieren a la reacción de la muestra con el fango activo de referencia en su estado actual. Sin embargo, existe la posibilidad de que este tipo de muestra durante un periodo de aclimatación al fango pueda mejorar su nivel de tratabilidad.

3.6. Conclusiones

- Con este estudio, se demuestra que la Respirometría BM, a través de las amplias posibilidades de su software, permite llevar a cabo estudios relacionados con la tratabilidad de muestras con unos tiempos relativamente y resultados fiables.
- En el caso de estudio que nos ocupa y con los ensayos de respirometría realizados se pone de manifiesto que, dependiendo de la relación muestra/fango utilizada, puede existir un aparente descenso de la biodegradabilidad debido al grado de toxicidad que se desarrolla durante el ensayo de la DQO biodegradable.
- Sin embargo, al descender la relación muestra / fango del ensayo, nos encontramos con una relación en la que la toxicidad desaparece por completo, la biodegradabilidad pasa a ser del 100% y, por lo tanto, se puede fijar como valor límite de seguridad o referencia para establecer las bases de cálculo de un nuevo proceso biológico para la corriente industrial.

BIBLIOGRAFÍA

[1] H. Spanjers, Peter A Vanrrolegem

Respirometry 3 - Experimental Methods in Wastewater Treatment – 2016

[2] A. Guisasola - Chemical Engineering Dept., Universitat Autònoma de Barcelona

An off-line respirometric procedure to determine inhibition and toxicity of biodegradable compounds in biomass from an industrial WWTP - 2004

[3] EPA Publishing

Investigations of Biodegradability and Toxicity of Organic Compounds - 1979

[4] M.D. Coello – Tecnología del Medio Ambiente - Universidad de Cadiz

A new approach to Toxicity determination by respirometry – 2009

[5] Piotr Beńko - Faculty of Environmental Engineering, Cracow University of Technology

A commentary on the respirometric evaluation of biodegradable cod fractions in industrial wastewater - 2018

[6] V. Surerus - Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Department of Materials Engineering,

Activated sludge inhibition capacity index - 2013

[7] Mark CM van Loosdrecht – IWA Publishing

Experimental Methods in Wastewater Treatment - 2016

[8] M. Spérandio - Unité de Recherche Procédés Biologiques, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse,

Estimation of wastewater biodegradable COD fractions by combining respirometric experiments in various So/Xo ratios - 2000