



# BIOTECNOLOGÍA DE PROCESOS PARA EL AMBIENTE

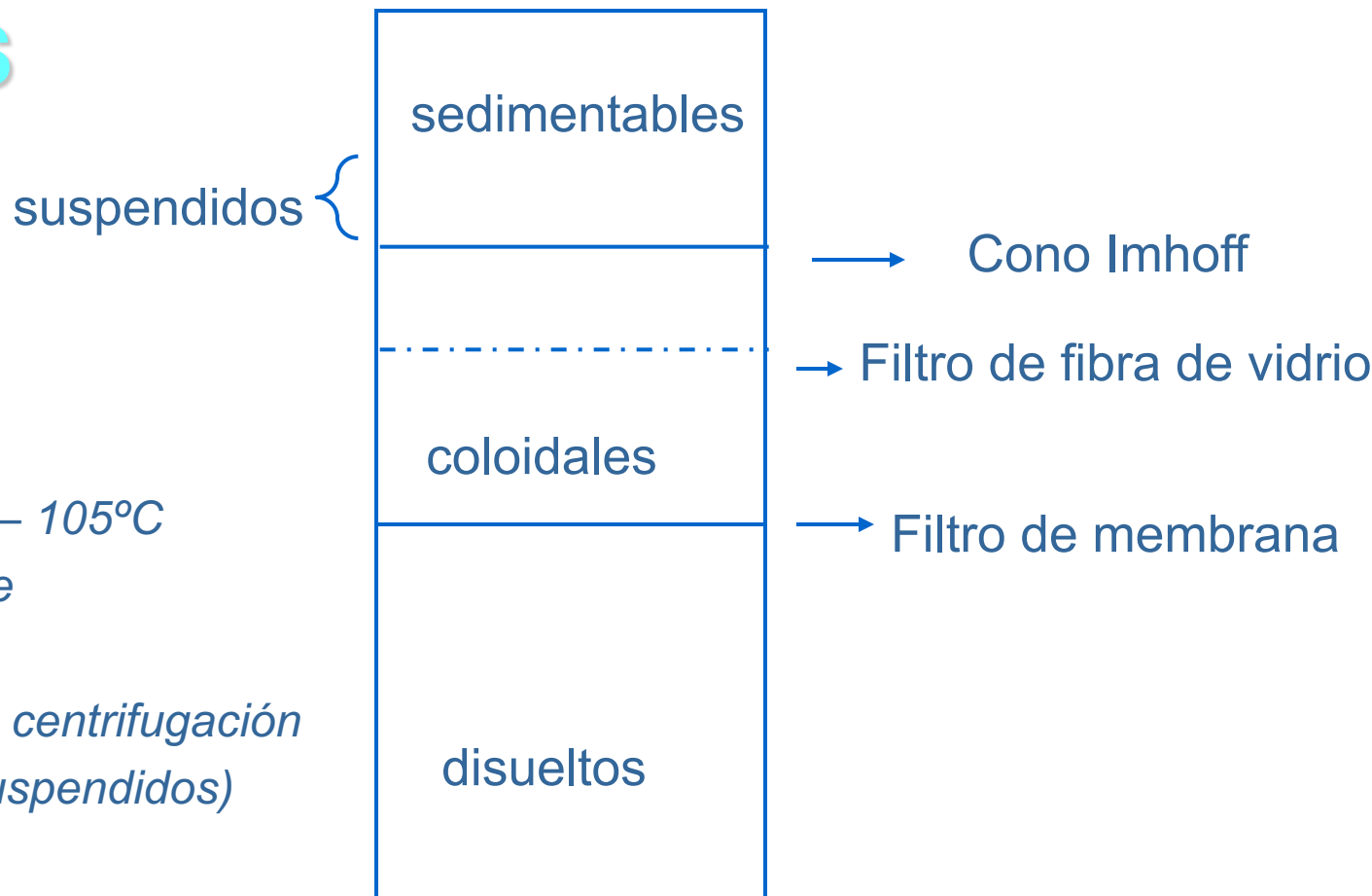
Departamento de Ingeniería de Reactores  
Facultad de Ingeniería  
Universidad de la República

Julio Herrera y Reissig 565, Montevideo, Uruguay  
Tel: 2711 08 71 (ext 111) – Fax: 2710 74 37  
Contacto: Dra Liliana Borzacconi (e mail: [lilianab@fing.edu.uy](mailto:lilianab@fing.edu.uy))

# PARÁMETROS DE SEGUIMIENTO Y CONTROL

# CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES

## ■ SÓLIDOS



*Residuo seco a 103 – 105°C  
hasta peso constante*

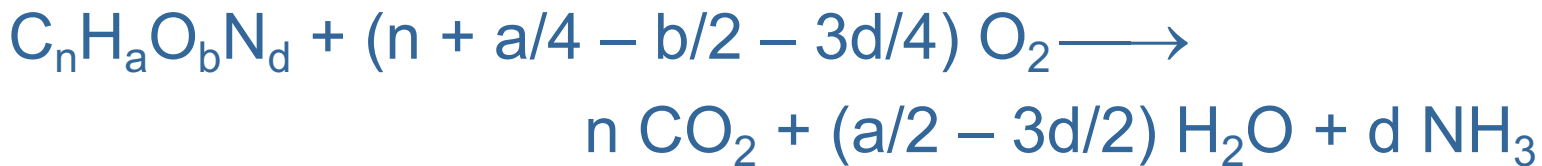
*(Alternativamente, la centrifugación  
separa los sólidos suspendidos)*

- Todas las fracciones pueden tener material orgánico e inorgánico. Este último se estima como el residuo luego de la calcinación a 550°C
- Los Sólidos Volátiles, que representan la materia orgánica, se calculan por diferencia entre los Sólidos Totales (103 ° C) y los Sólidos Fijos



# MATERIA ORGÁNICA

- DQO (COD) – Demanda Química de Oxígeno: oxidación química con bicromato a 150°C.
- COT (TOC) – Carbono Orgánico Total: se incinera en forma controlada la muestra y se mide el CO<sub>2</sub>
- DTeO (ThOD) – Demanda Teórica de Oxígeno: se calcula a partir de la estequiometría



Ej: 1 mol de Ac.Acético (60g) requiere 2 moles de O<sub>2</sub> (64g) para oxidarse totalmente; entonces la DQO de 1 g de Ac.Acético es 64/60=1.067g DQO

# pH, AGV y ALCALINIDAD



$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

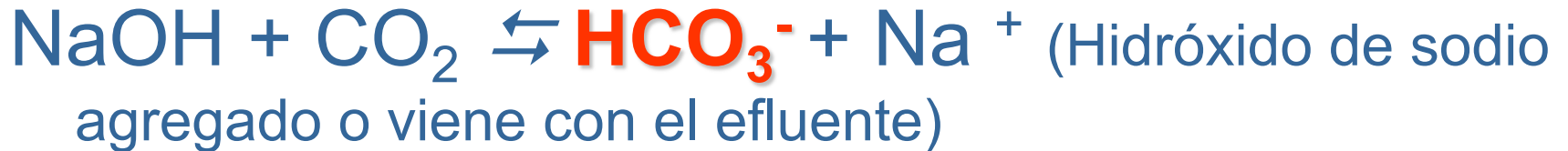
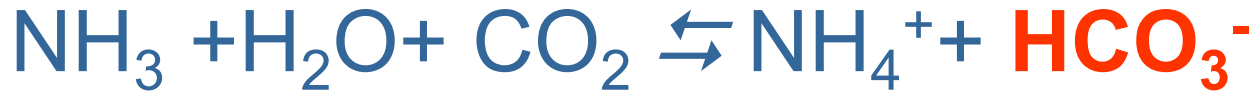
$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

Alcalinidad es la capacidad para neutralizar ácidos. Particularmente importante es la debida al bicarbonato:



$$pH = pK_1 + \log_{10} \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} \quad [H_2CO_3^*] = [CO_2] + [H_2CO_3] \cong [CO_{2(liq)}]$$

# Generación de alcalinidad



# En la práctica:

- La medida de **Alcalinidad total** se hace valorando con ácido sulfúrico hasta  $\text{pH} = 4.3$
- La **alcalinidad debida al bicarbonato** puede asociarse con el gasto de ácido hasta  $\text{pH} = 5.75$  (valor empírico)

## En la práctica:

- Se asume que la diferencia de alcalinidades (total menos bicarbonato) es debida a los **AGV** (la valoración entre 5.75 y 4.3 daría cuenta del 85% de ellos)

$$AB = AT - 0.85 * 0.83 * AGV$$

- Suele tomarse la relación de alcalinidades

$$a = (AT - AB) / AB$$

Si  $a > 0.3$  el procesos se desestabiliza

# Parámetros que influyen en la formación de metano

## ■ pH

- La producción de metano presenta una importante dependencia con el pH y una región muy pequeña donde se da el óptimo.
- Muy importante el control del pH

Una pequeña acidez (6,3-6,6) reduce la actividad de los organismos metanogénicos



Menos ácidos grasos son oxidados y eso provoca una nueva bajada de pH

Probablemente las metanogénicas han sido irreversiblemente dañadas



Al llegar el pH a 4,5 (máx capacidad buffer de los ácidos orgánicos) no se produce más metano.



# Tiempo de duplicación de los microorganismos

Acidogénicos 30 min

Acetogénicos 1.4 días

Metanogénicos aceticlásticos 2.6 días

Metanogénicos hidrogenotróficos 6 horas

Aunque los acidogénicos no estén a pH óptimo, tienen crecimiento más rápido

Los metanogénicos aceticlásticos son los más lentos y se dañan por debajo de  $\text{pH}=6.6$ , por lo tanto es necesario mantener el pH por encima de 6,6

**pH ópt: 6.8-7.4**

# Toxicidad AGV y $\text{NH}_3$

Las especies asociadas son las capaces de atravesar la membrana, por lo tanto:

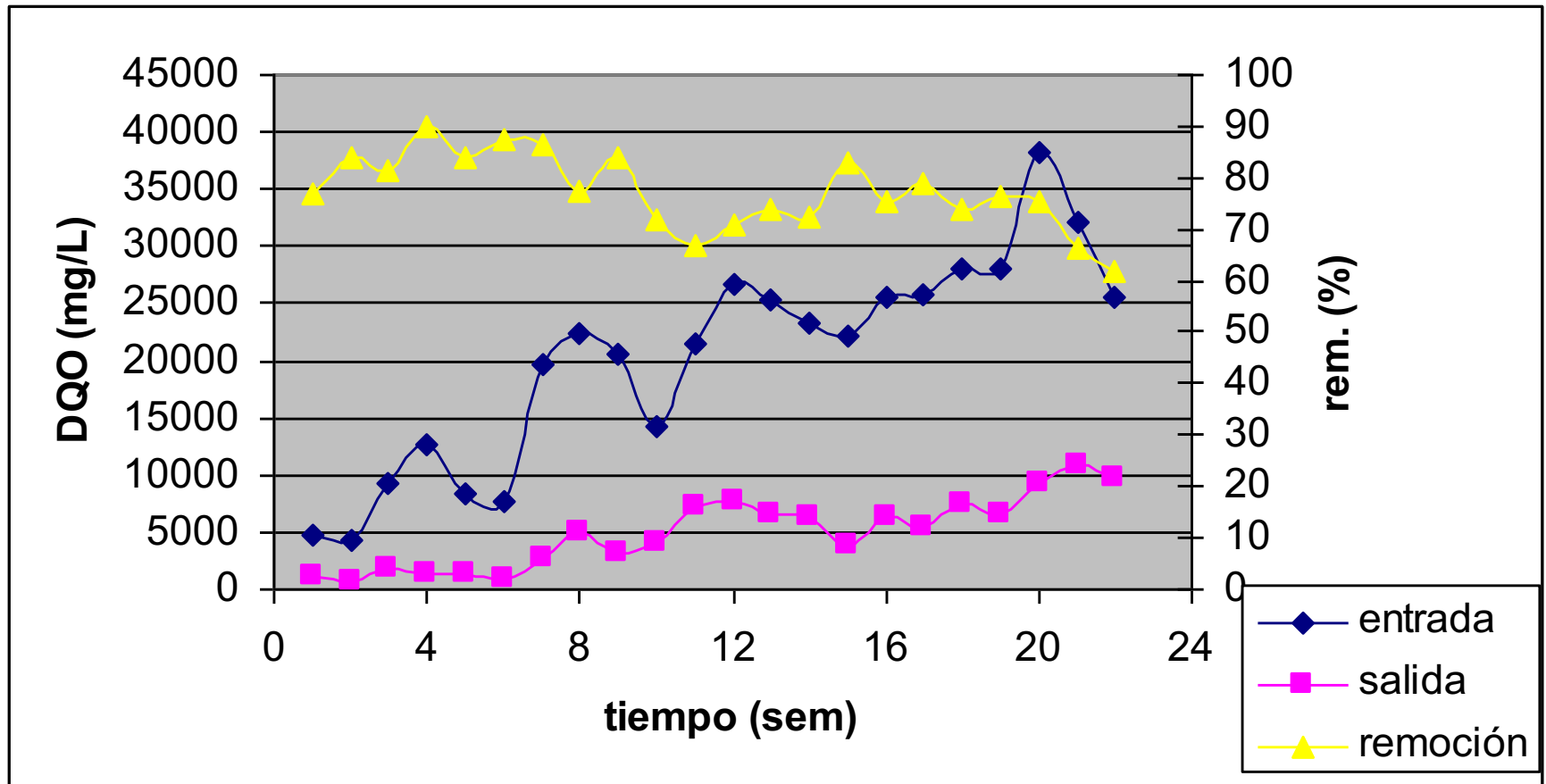
- Los AGV son más tóxicos a pH bajo
- El amoníaco es más tóxico a pH alto



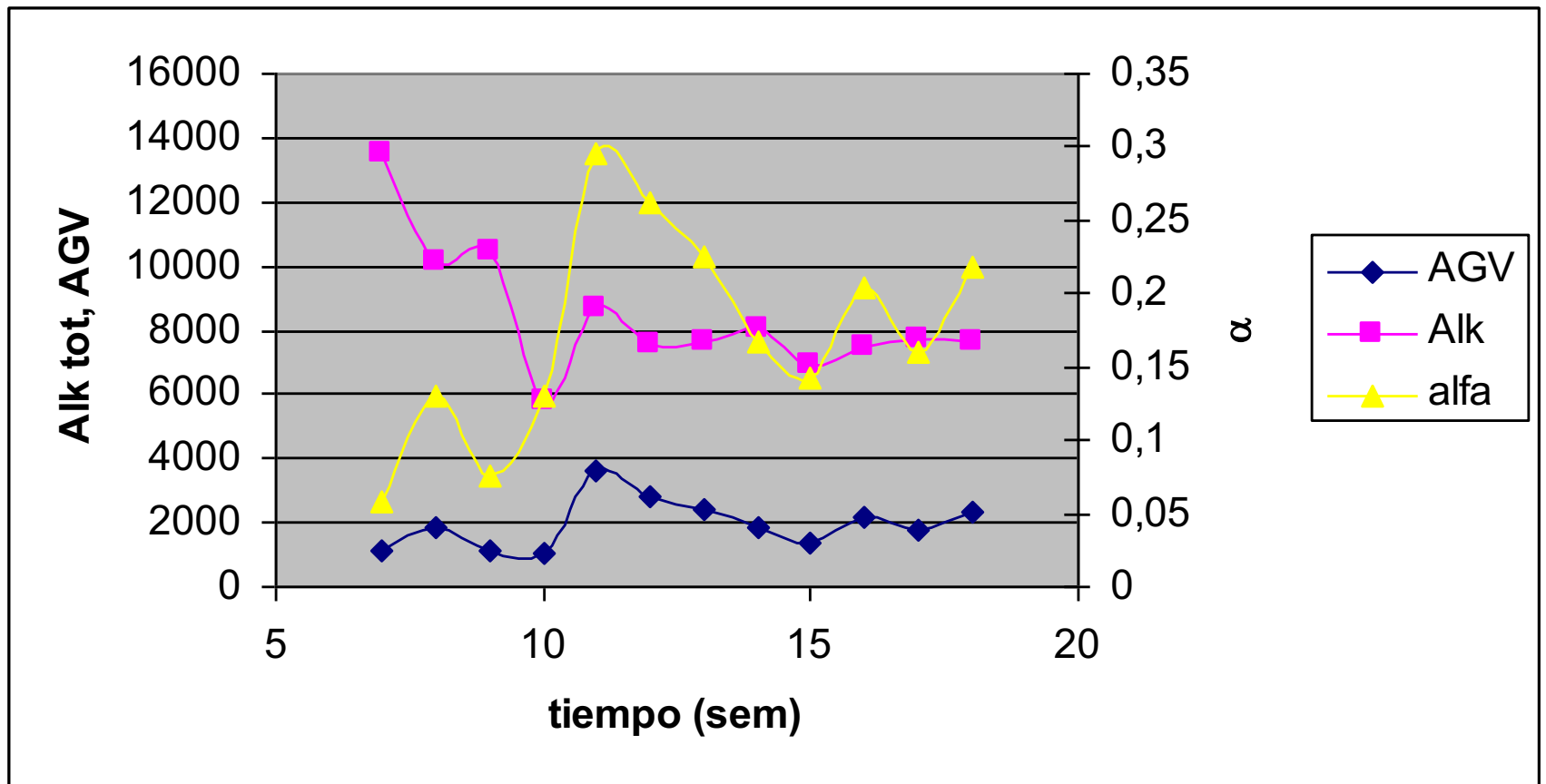
- En el seguimiento de un reactor se elaboran planillas donde se registran los datos a lo largo del tiempo de arranque y operación:  $DQO_e$ ,  $DQO_s$ ,  $AGV_e$ ,  $AGV_s$ ,  $AT_e$ ,  $AT_s$ ,  $AB_e$ ,  $AB_s$ , pH, q, gas producido, composición del biogás, temperatura, etc.
- A partir de los datos registrados se calcula a lo largo del tiempo la eficiencia de remoción de DQO, el caudal de gas producido (por medio de un balance de masa se puede verificar si lo removido concuerda con el biogás producido)

En el arranque se comienza operando con cargas bajas (tanto específicas como volumétricas), de acuerdo a la actividad del lodo del inóculo ( y a la cantidad del mismo para la carga volumétrica). Luego a medida que el lodo se aclimata, la carga se va aumentando, a la vez que se verifica la respuesta adecuada de los parámetros de seguimiento.

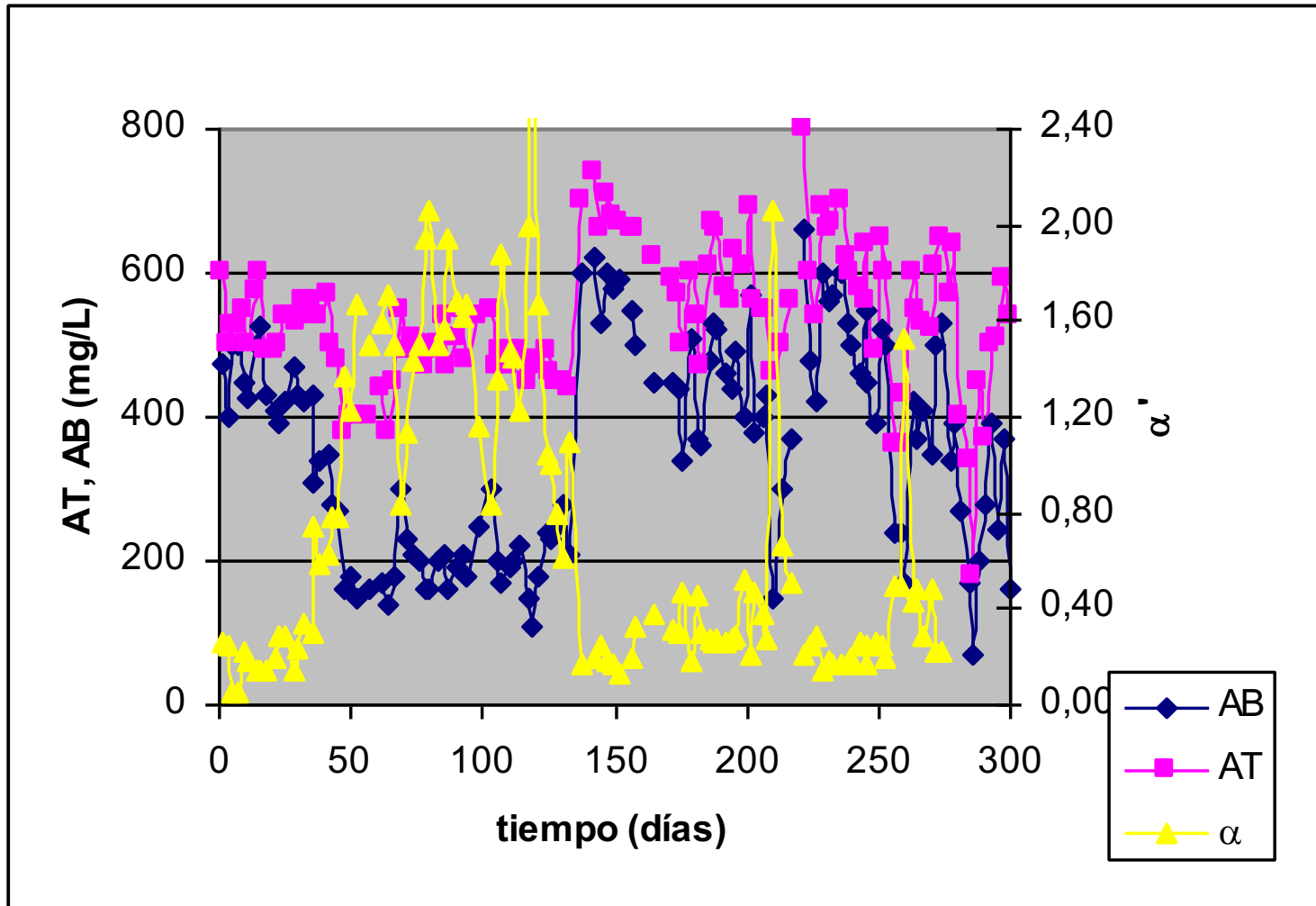
## Ej.: lixiviado de relleno sanitario



## Ej.: lixiviado de relleno sanitario

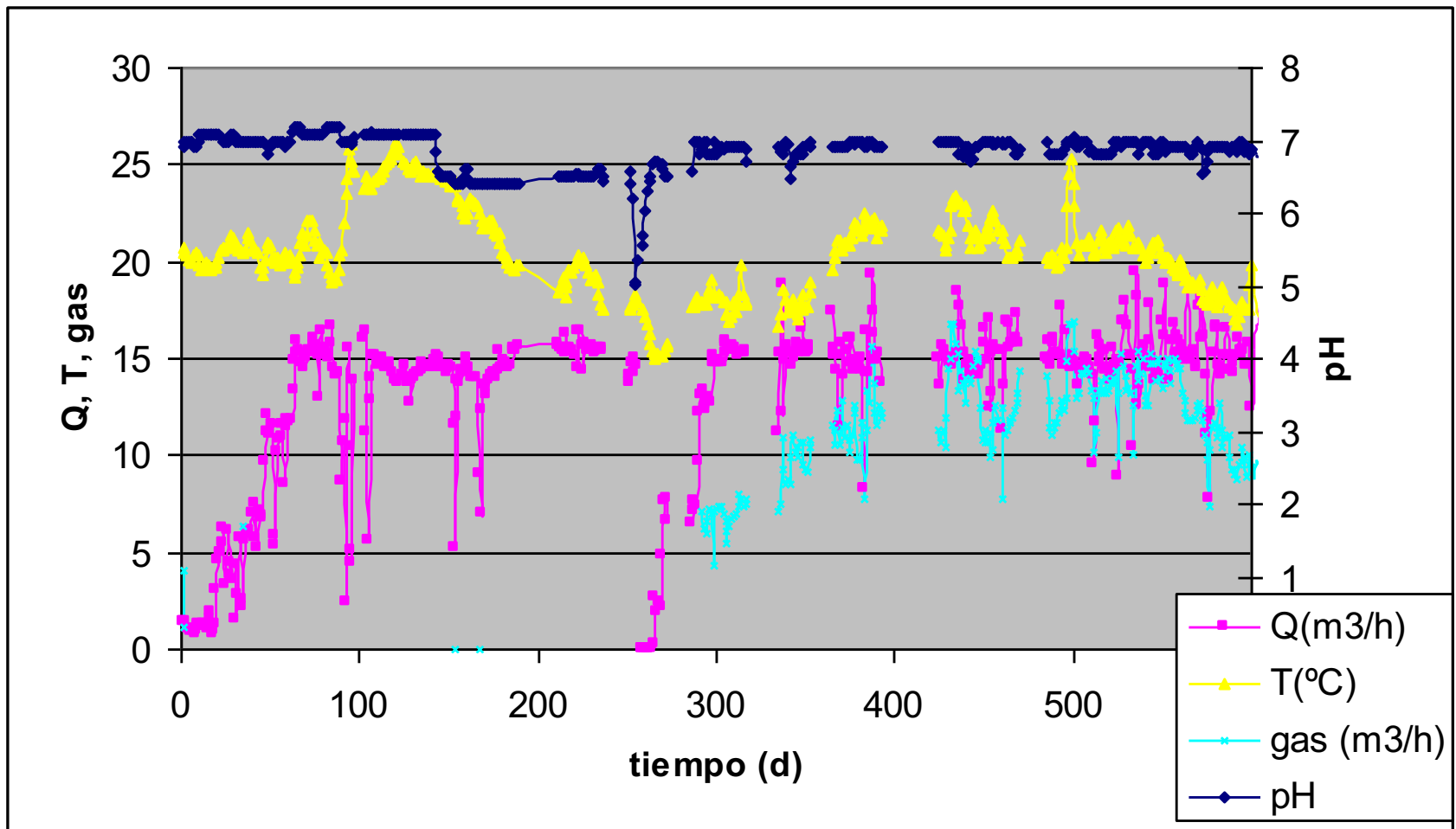


# Ej.: efluente lácteo



- Algunos de los parámetros antes mencionados se pueden monitorear y registrar en forma continua:
  1. pH,
  2. temperatura
  3. caudal de líquido
  4. caudal de gas

## Ej.: efluente maltería

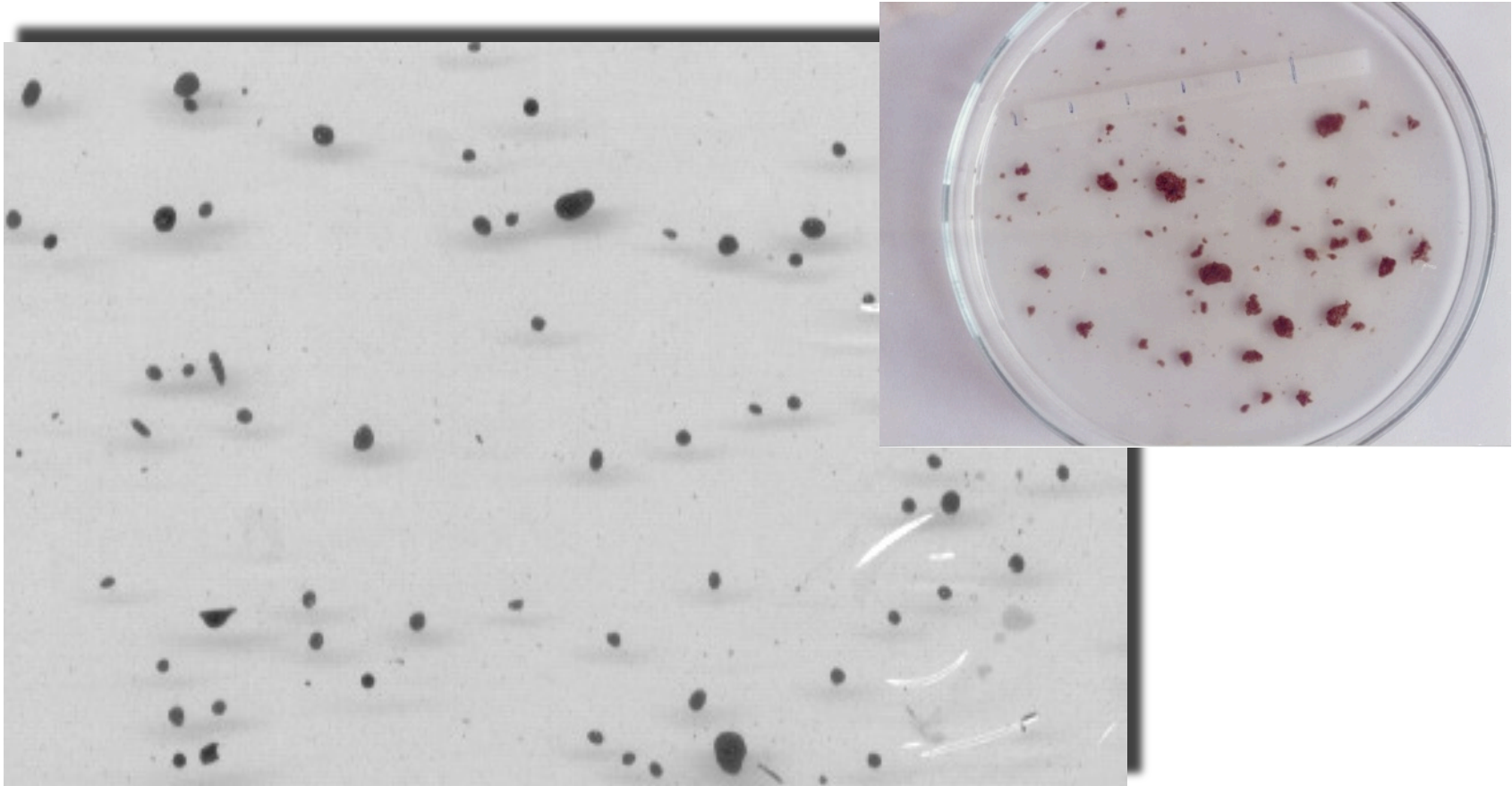


# SEGUIMIENTO DE LA BIOMASA

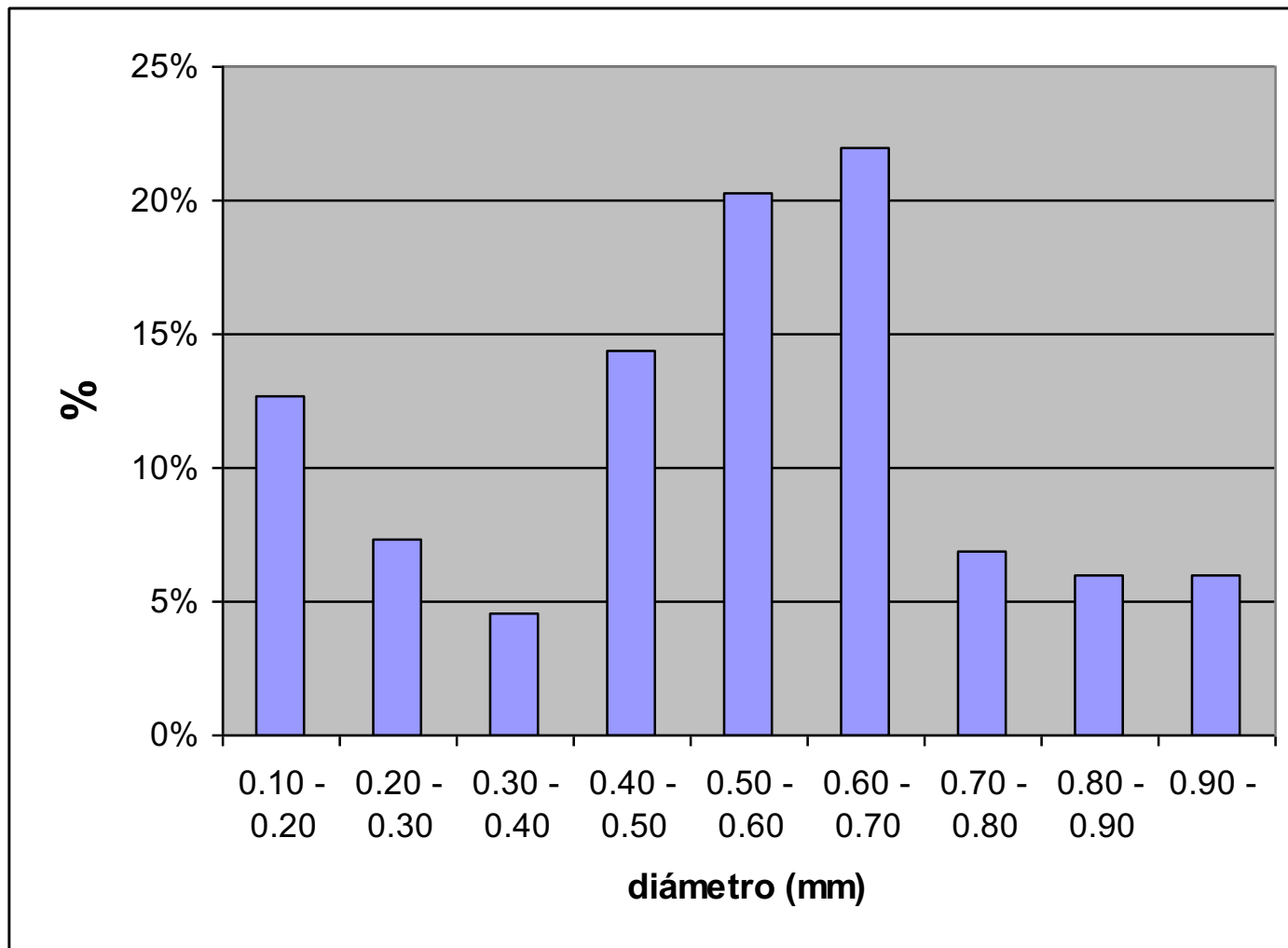
- Otro parámetro que se sigue y se registra es la característica del lodo en el reactor. Para ello se determina a distintas alturas la concentración de SSV y de SSF. Por otra parte se mide además el tamaño de los gránulos que se extraen a las diferentes alturas.
- Con lo anterior se pueden confeccionar perfiles de los sólidos en el reactor y determinar el tamaño medio de gránulo.



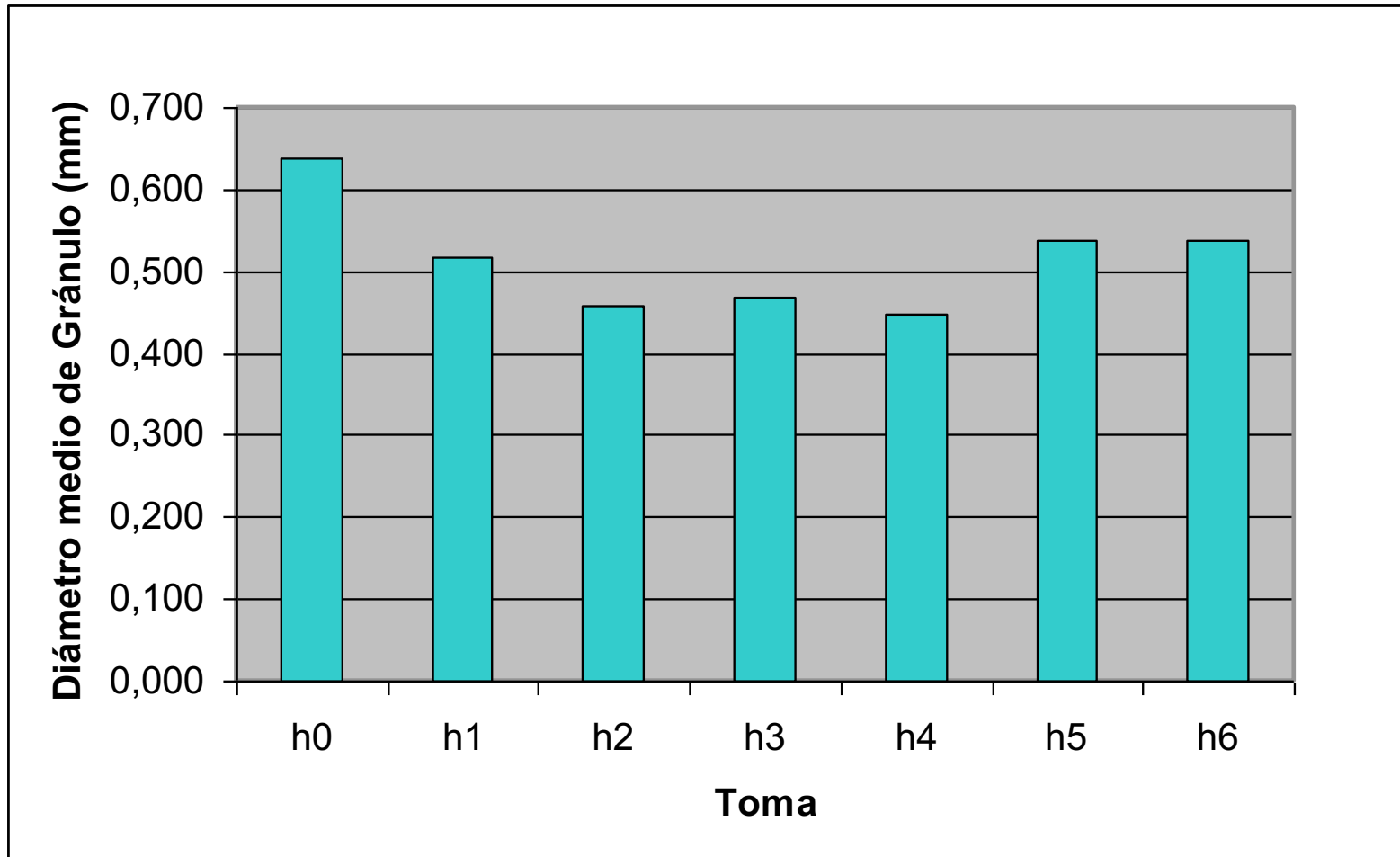
# Determinación de tamaños de gránulos



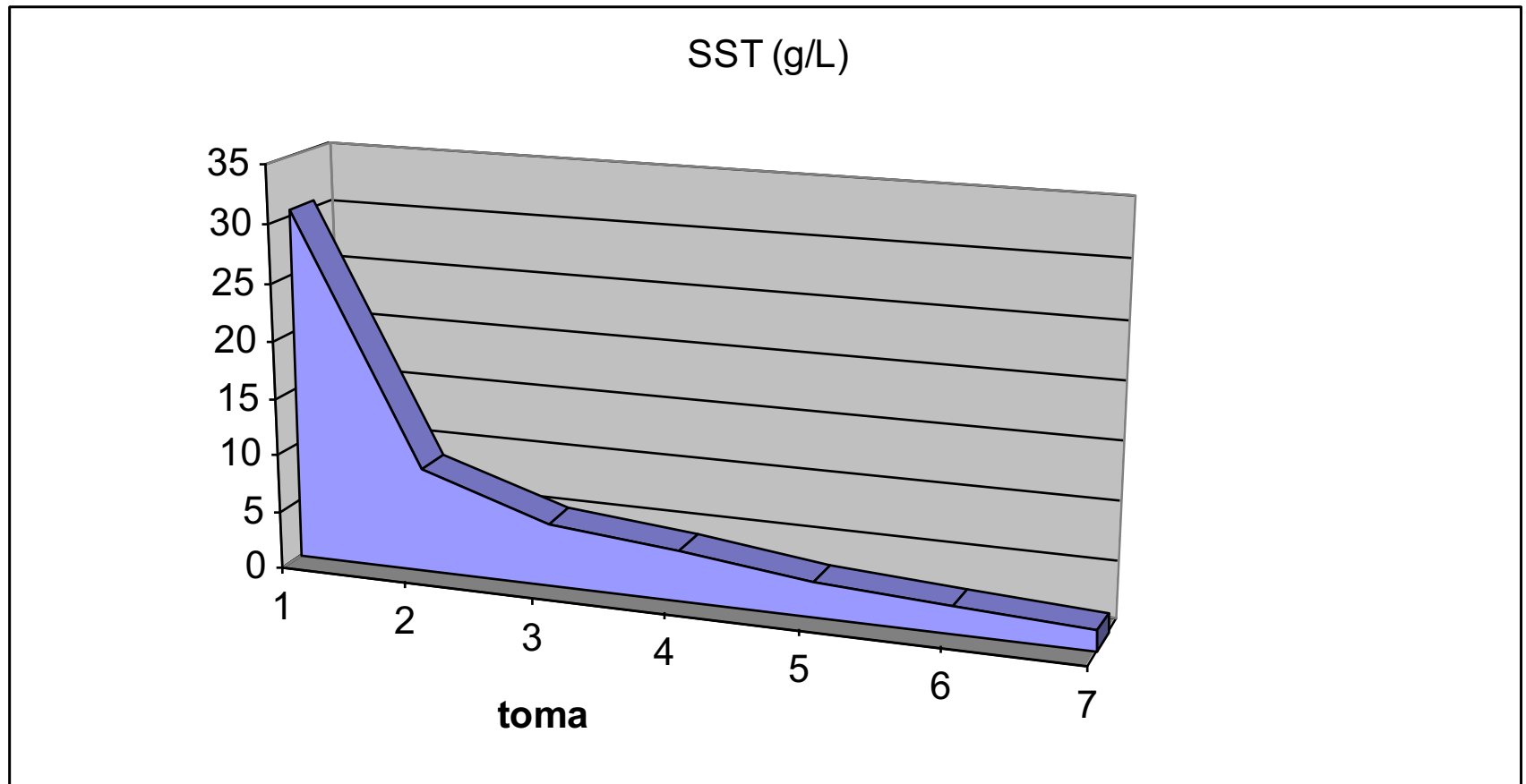
## Ej.: granulometría de una muestra



## Ej.: diámetro medio en distintas tomas



## Ej.: perfil de sólidos



# ENSAYOS ANAEROBIOS

- Actividad Metanogénica del lodo
  - Biodegradabilidad del agua residual
  - Toxicidad de algún componente
- 
- Basados en la medida de la producción de metano o de algún parámetro del agua residual (DQO, AGV, algún sustrato en particular)

# SEGUIMIENTO DE LA BIOMASA:

## ACTIVIDAD METANOGÉNICA ESPECÍFICA

- Es un parámetro cinético que refleja la máxima velocidad de consumo de sustrato por unidad de biomasa
- Asumamos cinética de Monod:

$$r_X = \frac{dX}{dt} = \mu_m X \frac{S}{K_S + S}$$

- Rendimiento,  $Y_{XS}$ , relación entre el crecimiento bacteriano y el consumo; si se considera constante

$$Y_{XS} = -\frac{r_X}{r_S} = -\frac{(X_0 - X)}{(S_0 - S)}$$

# SEGUIMIENTO DE LA BIOMASA:

## ACTIVIDAD METANOGÉNICA ESPECÍFICA

- Por tanto

$$r_s = -\frac{dS}{dt} = \mu_m \left( \frac{X_0}{Y_{XS}} + S_0 - S \right) \frac{S}{K_s + S}$$

$$Ac = \frac{1}{X_0} \left( -\frac{dS}{dt} \right) = \left( \frac{Ac_m}{X_0} \right) (X_0 + Y_{XS} (S_0 - S)) \frac{S}{K_s + S}$$

$$\text{si } \frac{X_0}{Y_{XS}} \gg (S_0 - S) \text{ y } S \gg K_s$$

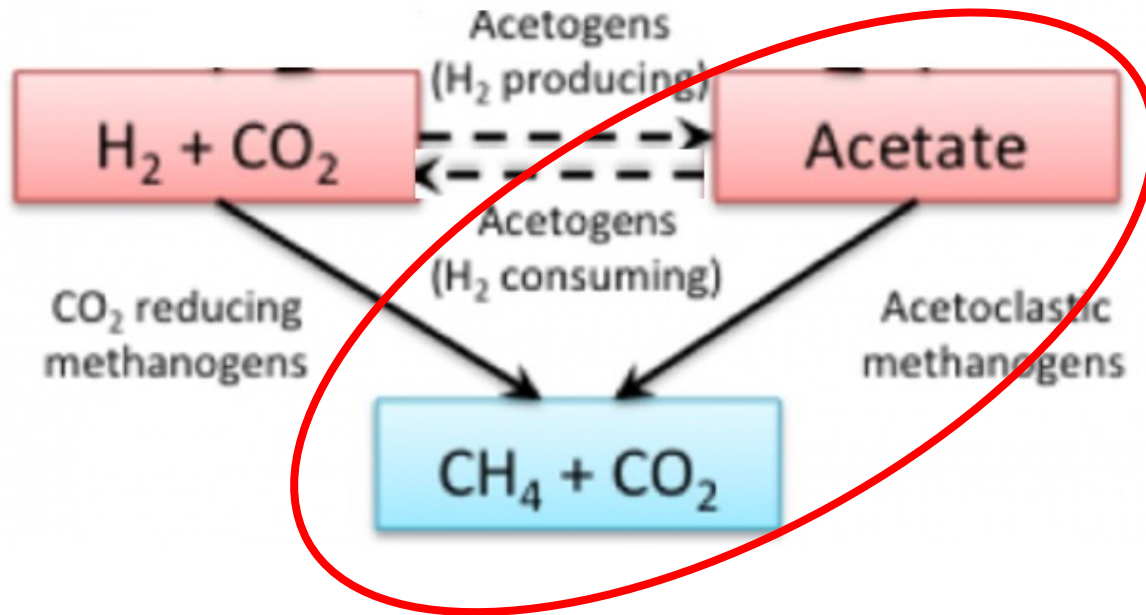
$$Ac \cong Ac_m = \frac{\mu_m}{Y_{XS}}$$

# Procedimiento operativo

- Cálculo aproximado de las concentraciones para asegurar las condiciones deseadas
- Colocar en el vial el lodo (lavado), solución buffer, (solución de nutrientes), solución reductora y agua de dilución (previamente calculada)
- Ajustar pH
- Agregar sustrato
- Barbotar con gas inerte y cerrar inmediatamente



# Actividad acetoclástica



Ing. Mateo Ribeiro

-Se determina la producción de metano a lo largo del tiempo midiendo la presión y la composición del biogás (CG) (Soto et al. 1993)

- Substrato en la fase líquida (acetato)

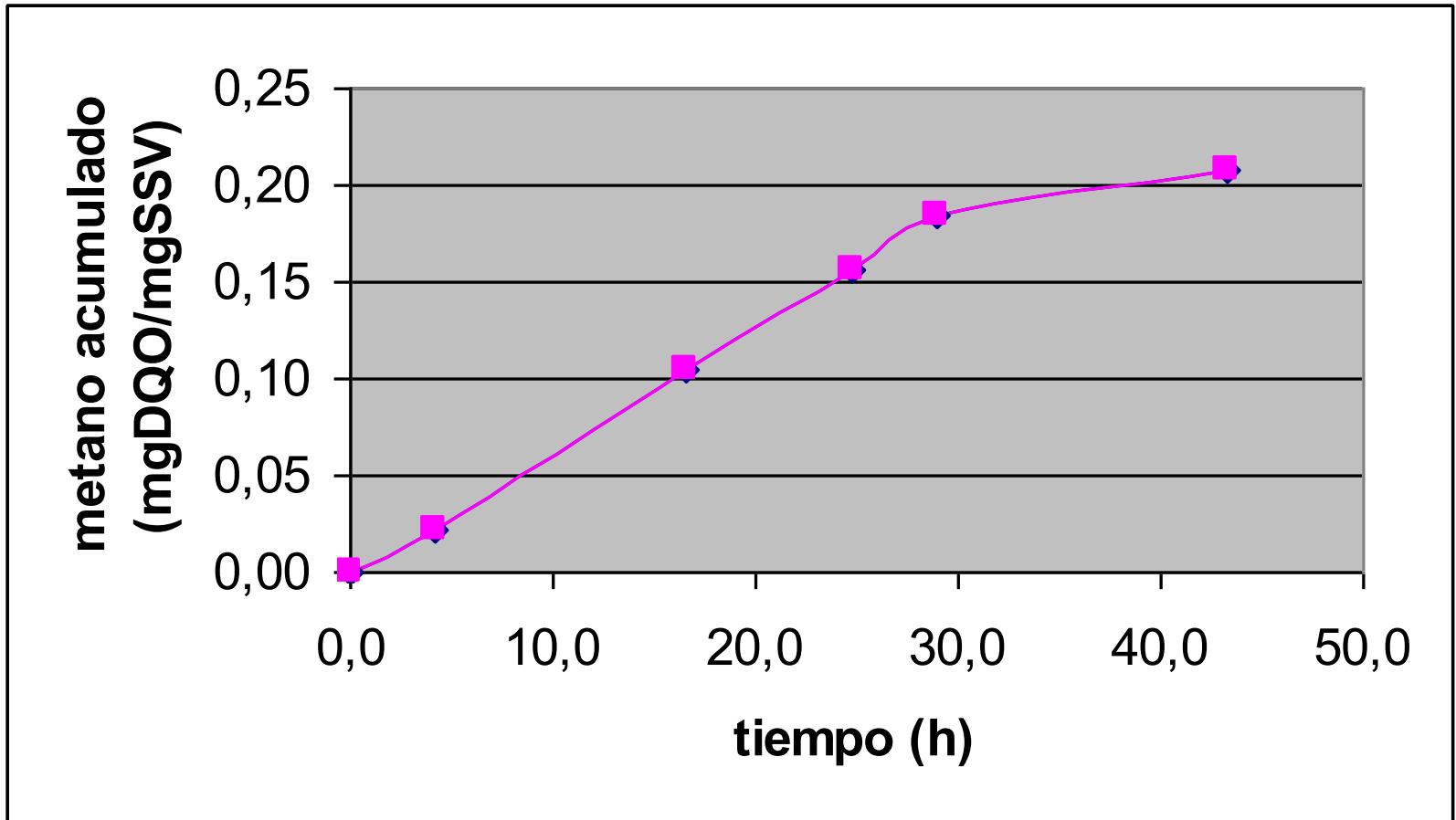
- La actividad depende de la temperatura.



# Procedimiento operativo para la actividad acetoclástica

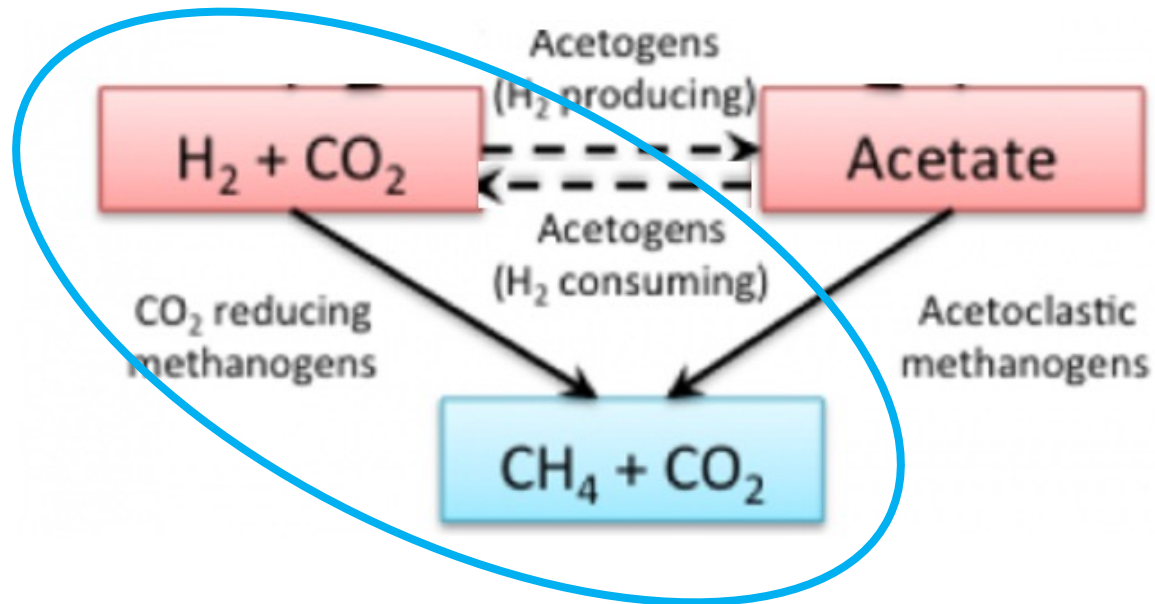
- Introducir jeringa para toma de muestras y conexión a dispositivo de medida de gas
- Conectar con dispositivo de medida de gas (continua) o a intervalos adecuados medir presión y composición de gas
- Dejar en sistema de temperatura controlada / Agitación
- Determinar la pendiente inicial de la gráfica de metano acumulado vs tiempo y dividirla por la cantidad de SSV





**AME = 0.15 gDQO/gSSV.d**

# Actividad hidrogenotrófica



- La producción de metano se determina midiendo los cambios de la presión (disminución de la presión a o largo del tiempo) (Ripoll et al. 2020)

-El sustrato está en la fase gaseosa.

-La actividad depende de la temperatura y puede depender de la transferencia de masa del hidrógeno.

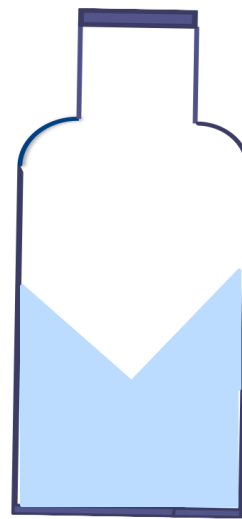
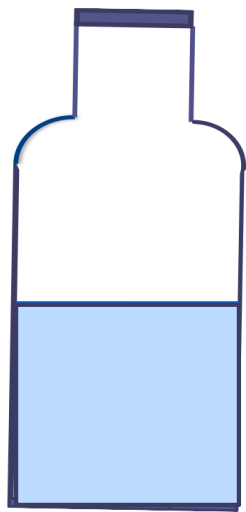
**Ing. Mateo Ribeiro**

# Actividad metanogénica hidrogenotrófica (SHMA)

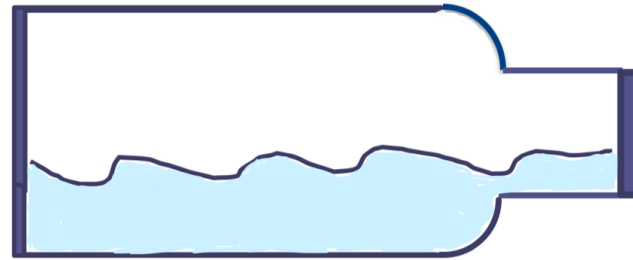
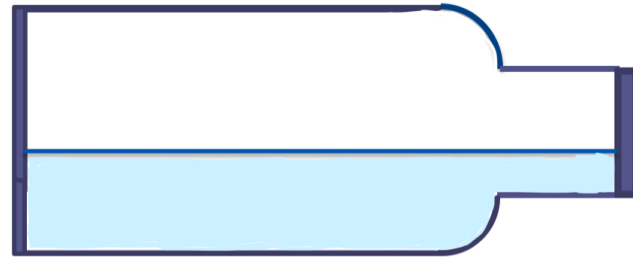
- Control por TM,  $k_L a$ , agitación controla biológica o TM



$$V_L \frac{dS_{h2}}{dt} = V_L k_L a (S_{h2}^* - S_{h2}) - k_{h2} X_{h2}^* \frac{S_{h2}}{K_S + S_{h2}} V_L$$



Agitación  
Vertical en skaker



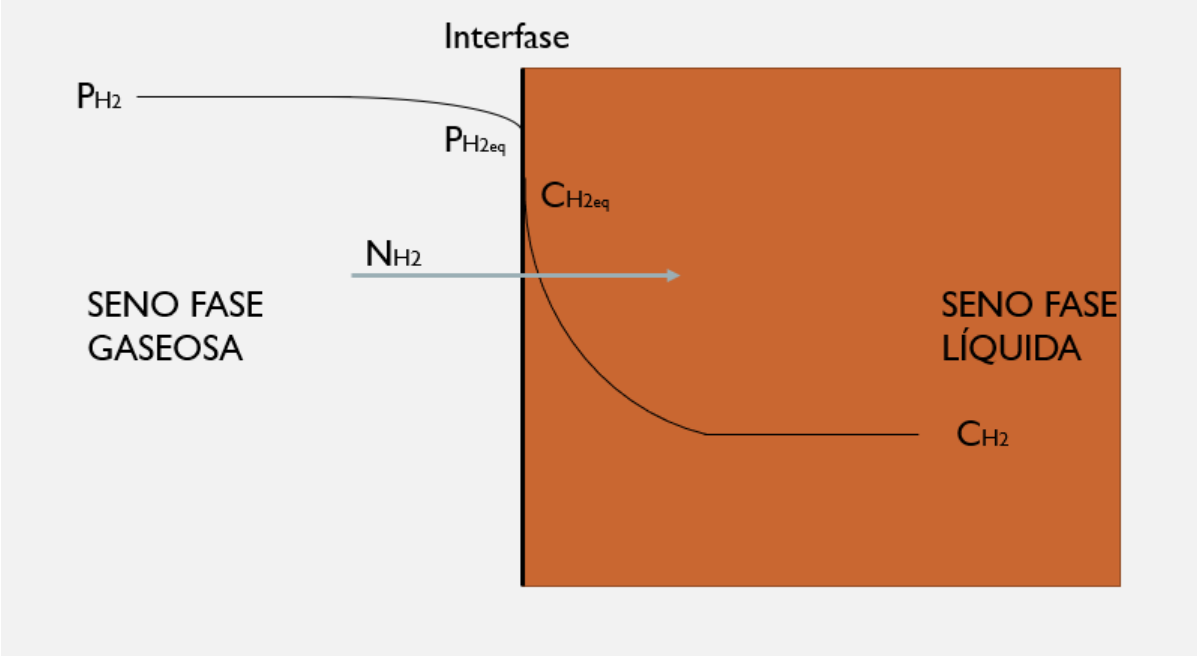
Agitación horizontal en shaker

Transferencia de H<sub>2</sub>



Fase gaseosa

Fase líquida



## En Shaker

### Condiciones anteriores:

- Volumen del frasco: 250 mL
- Posición de agitación: vertical
- Concentración de lodo: 10-15g<sub>vss</sub>/L
- Velocidad de agitación: 180 rpm
- $V_l/V_g=1/6$



### Nuevas condiciones:

- Volume del frasco: 60 mL
- Position de agitación: horizontal
- Concentración de lodo : 3-5g<sub>vss</sub>/L
- Velocidad de agitación : 180 rpm
- $V_l/V_g=1/6$

## Efecto de la posición del frasco

- $\frac{k_L a_{horizontal}}{k_L a_{vertical}} = 1,86$

- Hay un aumento del área interfásica por unidad de volumen entre el gas y el líquido en posición horizontal comparado con la posición vertical

Velocidad de agitación (rpm)	Posición del frasco	$k_L a$ ( $d^{-1}$ )	$a$ ( $cm^2/c m^3$ )
180	Horizontal 60 mL	146 4	1,89
	Vertical 250 mL	786	0,58

$$k_L = f(\text{régimen de flujo})$$

# Análisis de los datos

Sample	Assay conditions	SHMA ( $g_{COD}/g_{VSSd}$ )
Loso de cervecería	Condiciones previas ( frascos de 250 mL agitados verticalmente con 10-15 $g_{VSS}/L$ of lodo)	$0,35 \pm 0,03$
	Nuevas condiciones( Frascos de 60 ml agitados horizontalmente con 3-5 $g_{VSS}/L$ of de lodo)	$0,99 \pm 0,05$

La transfrecia de masa aumenta en las nuevas comdicones  $\longrightarrow$  Los valores de SHMA también aumentan considerablemente

Conclusión: Cuando trabajábamos em las condicones anteriores, la transfrecia de masa era el paso limitante ya que la rección biológica era rápida..

**Ing. Mateo Ribeiro**



# Análisis de los datos

Sample	Assay conditions	SHMA ( $g_{COD}/g_{VSSd}$ )
Lodo de maltería	Condiciones previas frascos 250 mL agitados en forma vertical con vertically with 10-15 $g_{VSS}/L$ de lodo	$0,34 \pm 0,02$
	Nuevas condiciones frascos de 60 mL agitación horizontal con with 3-5 $g_{VSS}/L$ de lodo	$0,40 \pm 0,04$

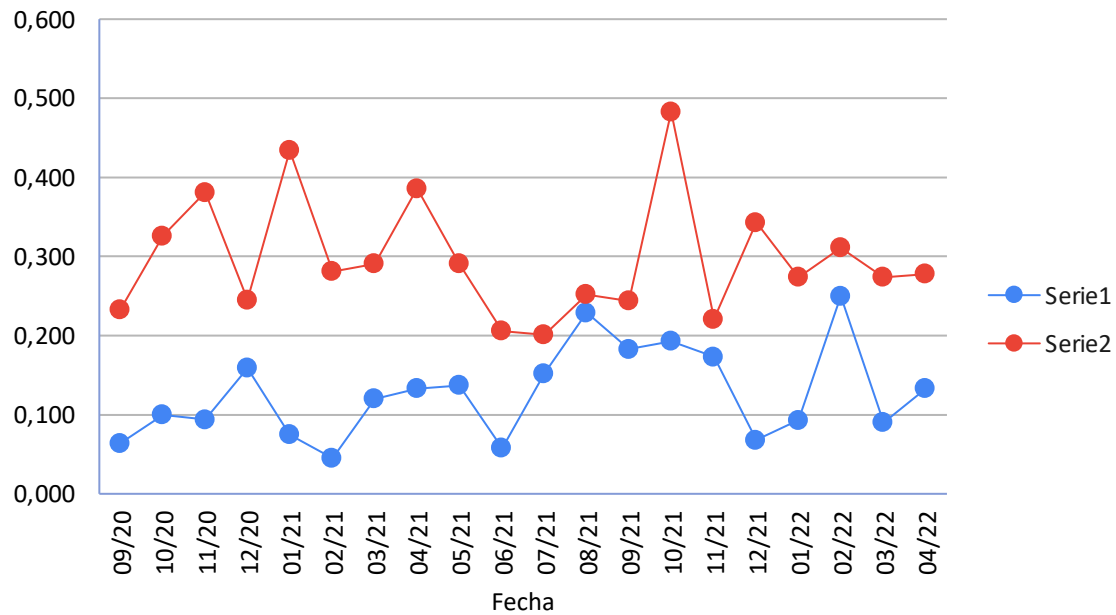
La transferencia de masa aumenta  $\longrightarrow$  SHMA no aumenta significativamente

Conclusión: La reacción bioquímica es relativamente baja y la transferencia de hidrógeno no es el paso controlante.

Ing. Mateo Ribeiro

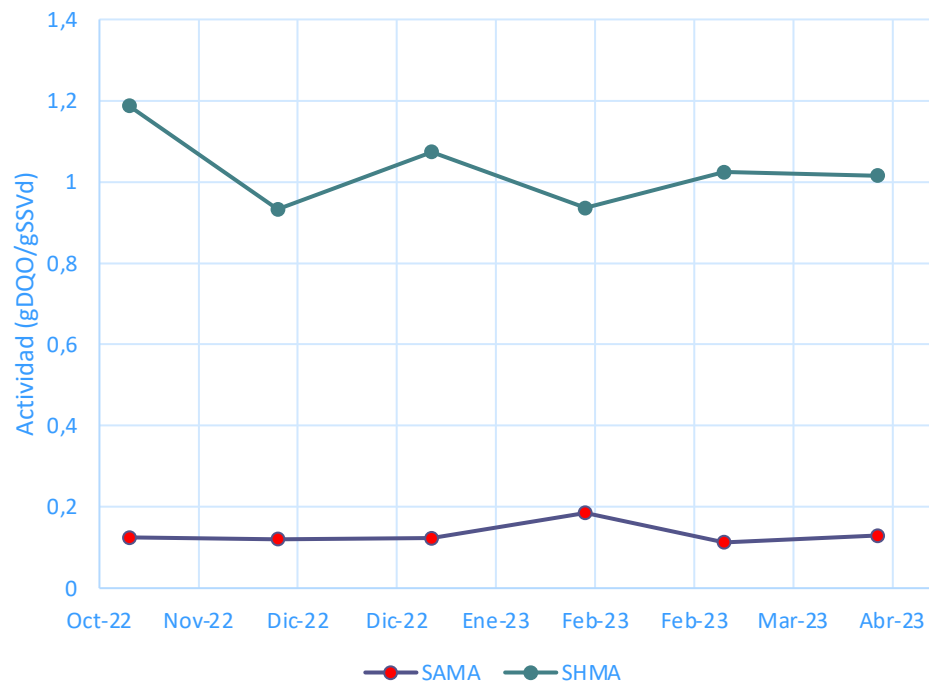
# Actividad metanogénica hidrogenotrófica (SHMA)

AMAE (gDQO/gSSV.d) y AMHE (gDQO/gSSV.d)



## IMPORTANCIA DE LA VIA HIDROGENOTRÓFICA EN LA DIGESTIÓN ANAEROBIA

Valores de SHMA Y SAMA de un lodo anaerobio de reactor IC de cervecería



# ENSAYOS ANAEROBIOS

- Actividad Metanogénica del lodo
  - Biodegradabilidad del agua residual
  - Toxicidad de algún componente
- 
- Basados en la medida de la producción de metano o de algún parámetro del agua residual (DQO, AGV, algún sustrato en particular)

# ENSAYOS DE BIODEGRADABILIDAD

- Similares en su operativa a los test de AME
- Son más largos
- Requieren agregado de nutrientes
- Se trabaja con mayor concentración de lodo para evitar limitaciones debidas a la poca biomasa (5 gSSV/L para AME de 0.2 gDQO/gSSV.d)

# ENSAYOS DE BIODEGRADABILIDAD

- Evitar concentraciones muy altas que puedan provocar acidificación (hasta 5 gDQO/L)
- Evitar concentraciones altas de tóxicos si los hubiera
- Se toman muestras para determinar DQO y AGV, pues el sustrato al biodegradarse se transforma en metano, AGV y biomasa (se necesitan mayores volúmenes)
- Hay que hacer un blanco con agua destilada para evaluar la degradación del lodo

# ENSAYOS DE TOXICIDAD

- Se determina la Actividad a distintas concentraciones de tóxico, evaluándose la reducción de actividad frente a la actividad sin tóxico.

# Condiciones experimentales para distintos test

Parámetros	Act. Metanogénica máxima	Act. Acidogénica máxima	Actividad hidrolítica	Act. Metanogénica Global máxima
Sustrato	AGV	glucosa	polímeros	Agua residual
S (gDQO/L)	2	1.5	1.5	5
SSV (g/L)	0.8 – 8	0.5	0.5	0.8 - 8
seguimiento	metano	sustrato	sustrato	metano



# **Cabinas con agitación termostatazadas**



**innova 2100**  
PLATFORM SHAKER

BROWSE  
SET  
TIME  
VALUE

**OFF**

ON/OFF  
UP  
DOWN  
ENTER

NEW BRUNSWICK SCIENTIFIC

RPM 180  
°C 30.0  
DISP Th 19 96



**innova 42** Incubator Shaker Series