Ma Dolores Hidalgo, Josué del Alamo, Marta Hernández y Rubén Irusta.

Resumen:

Se ha llevado a cabo el estudio del proceso de degradación de la fracción líquida del purín porcino y del desarrollo de la biopelícula en dos reactores anaerobios de lecho fluidizado en el rango mesofílico de temperatura, empleando biolita y carbón activo granular como soportes. La reducción del carbono orgánico total alcanzada estuvo próxima a un 40%, trabajando con una velocidad de carga orgánica de 10 kg COT/m³.d, aunque este porcentaje se veía incrementado hasta el 90% si la carga orgánica de trabajo se reducía a 1-2 kg COT/m³.d. Estudios cinéticos revelan la existencia de una fracción orgánica remanente causada por la inhibición de la fase de hidrólisis en la depuración anaerobia del purín pocino. El efluente obtenido presenta mejores condiciones de aplicabilidad al terreno que el purín bruto al tener, a parte de un menor contenido en materia orgánica, menores cantidades de nutrientes (fósforo) y metales (hierro y cobre).

Palabras clave: Biopelícula; Digestión anaerobia; Lecho Fluidizado; Purín porcino

INTRODUCCIÓN

Se estima que un alto porcentaje de la contaminación de las aguas continentales (subterráneas y superficiales) se debe a los residuos ganaderos. La eliminación de estos residuos por aplicación indiscriminada al terreno o vertido directo a cauces de agua ha causado la aparición de contaminación en numerosos puntos.

En el sector ganadero, el caso más grave de impacto ambiental es el ocasionado por la ganadería porcina. En los últimos años se ha producido un gran incremento del número de cabezas destinadas a cubrir las necesidades alimenticias de la población, lo que ha derivado en un aumento de la cantidad de residuos de ganado porcino en España. Tradicionalmente, estos residuos eran aprovechados para fertilizar tierras de cultivo, pero la intensificación del sector ha provocado una marcada tendencia a la concentración de animales en granjas espe-

cializadas distribuidas de forma heterogénea con alto índice de cabezas por granja. Dichas granjas no poseen una superficie de suelo lo suficientemente extensa como para verter todos los purines que producen sin causar daños al medio ambiente, lo que dificulta en gran medida la gestión de este residuo.

El aumento del número de explotaciones ganaderas intensivas de dimensiones cada vez más grandes, pero con un número cada vez más reducido de trabajadores por granja, ha supuesto también la adopción de sistemas de manipulación de residuos en forma líquida para reducir el tiempo invertido en transporte, almacenamiento y otras operaciones.

Pero los problemas no sólo derivan de la distribución heterogénea del purín, sino también de su gran cantidad y de su naturaleza. Además, el purín porcino es un líquido inestable cuya composición contiene una gran carga de materia orgánica, nitrógeno y fósforo. Estos factores provocan la

Grupo de Tecnología Ambiental. Laboratorio de Análisis y Estudios Medioambientales. CARTIF. 47151 Boecillo, Valladolid. España. Tel.: 983.54.65.04. Fax: 983.54.65.21 E-Mail: dolid@cartif.es, josala@cartif.es, marher@cartif.es, rubiru@cartif.es.

Artículo recibido el 5 Junio de 2001, recibido en forma revisada el 14 de noviembre de 2001 y aceptado para su publicación el 20 de febrero de 2002. Pueden ser remitidas discusiones sobre el artículo hasta seis meses después de la publicación del mismo siguiendo lo indicado en las "Instrucciones para autores". En el caso de ser aceptadas, éstas serán publicadas conjuntamente con la respuesta de los autores.

imposibilidad de gestionar el purín como tradicionalmente se venía haciendo en la mayoría de los casos, y la necesidad de adoptar medidas al respecto.

SISTEMAS DE TRATAMIENTO

El manejo de los purines de cerdo, al igual que el de cualquier otro residuo, tiene un coste derivado de su recogida, transporte, almacenamiento, tratamiento y eliminación. La eliminación puede realizarse de diversas maneras, cada una con una incidencia característica en el medio ambiente.

Tratamientos biológicos anaerobios

Los tratamientos biológicos son aquéllos en los que participan microorganismos, ya sean los contenidos en el propio purín u otros más específicos añadidos para la eliminación de alguna fracción concreta de contaminante.

La digestión anaerobia es un proceso microbiológico que permite transformar la materia orgánica en dióxido de carbono y metano, gas que puede ser aprovechado directamente o mediante cogeneración. En los últimos años un mejor conocimiento de las bases termodinámicas, microbiológicas y cinéticas del proceso anaerobio ha permitido el diseño de equipos que pueden competir con otras técnicas alternativas, especialmente en el caso de tratamiento de vertidos de alta carga como es el caso de los residuos ganaderos (Wheatley et al., 1990, Ryhiner et al., 1993; Jih y Huang, 1994; Farhan et al., 1997; Holst et al., 1997; Lettinga et al., 1997; Pérez et al., 1998). Los procesos anaerobios de tratamiento tienen muchas ventajas conocidas respecto a los tratamientos aerobios convencionales; sin embargo los organismos anaerobios crecen muy lentamente, por lo que para operar con un volumen de reactor razonable y tiempos hidráulicos de residencia cortos la biomasa debe de estar inmovilizada en el reactor o ser recirculada en el sistema.

El desarrollo de reactores anaerobios de nueva generación, que permiten retener o inmovilizar grandes cantidades de biomasa, ha permitido que se pueda ampliar el rango de aplicación de este tipo de digestores (*Jimeno et al.*, 1990). Los digestores industriales de purines que han venido operando hasta el día de hoy han sido, primordialmente, reactores de tanque agitado y reactores de flujo pistón.

El reactor anaerobio de contacto fue el primer reactor con retención de biomasa que se diseñó y

utilizó sistemáticamente. Es un reactor de tanque agitado en el que el arrastre de la biomasa activa fuera del reactor se controla por un separador y recirculación de fangos. Este proceso está especialmente indicado para el tratamiento de efluentes con cantidades apreciables de sólidos, lentamente digeribles, que sedimenten con facilidad o se adhieran fácilmente a sólidos sedimentables. Estos sólidos permanecen en el reactor durante periodos superiores al tiempo hidráulico de residencia, por lo que son más fácilmente degradados. De ahí que este tipo de digestor haya sido empleado con éxito en el tratamiento de purines.

Una vez que ha quedado demostrada la validez del proceso anaerobio debemos proceder al estudio de reactores alternativos que ofrezcan mejores prestaciones. Por ello, en la actualidad, se tiende al desarrollo de procesos que operen con biomasa inmovilizada o retenida. De entre todos estos sistemas, los reactores con los que mejores rendimientos de depuración se han alcanzado en el tratamiento de vertidos de alta carga son los reactores anaerobios de lecho fluidizado.

Reactor de lecho fluidizado

Los reactores de lecho fluidizado son reactores trifásicos gas-líquido-sólido formados por un lecho de partículas de pequeño tamaño sobre las que se mantiene adherida la biomasa y a través del cual circula un fluido que provoca la fluidización del lecho. Para lograr la fluidización suele ser necesario recircular parte del efluente. La biomasa activa forma agregados fácilmente sedimentables que se obtienen por adhesión de microorganismos sobre pequeñas partículas inertes. Las biopartículas se mantienen en suspensión formando el lecho fluidizado. Estos reactores son los que permiten trabajar con cargas volumétricas más altas de entre todos los tipos de digestores empleados en el tratamiento anaerobio de aguas residuales (*Rozzi*, 1988).

Cuando se opera con lechos fluidizados el aspecto fundamental a considerar, dado el modo de operación de estas tecnologías, es el tamaño y la densidad de la partícula del soporte. Estas partículas, además, deben tener forma y tamaño uniforme para obtener la fluidización homogénea del lecho a lo largo de todo el digestor. Se debe elegir un soporte que permita un rápido arranque, en el que se desarrolle una biopelícula de gran estabilidad, que resulte económico, tanto en sí mismo como en los costes de operación a los que da lugar, y que presente elevada resistencia al ataque físico, químico y biológico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Instalación experimental

Para el desarrollo del trabajo experimental se han diseñado y construido dos reactores anaerobios idénticos a escala de laboratorio de una capacidad aproximada de 8 L y que operan a temperatura ambiente. Una fotografía y un esquema de la instalación completa puede observarse respectivamente en las Figuras 1 y 2.

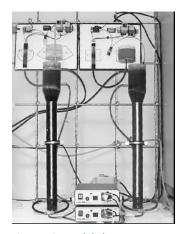


Figura 1: Montaje experimental de los reactores anaerobios de lecho fluidizado.

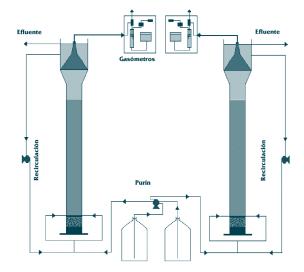


Figura 2: Esquema del montaje experimental de laboratorio.

En estos reactores la alimentación (purín) se mezcla con la corriente de recirculación y ambas entran conjuntamente a cada reactor por los extremos de un tubo que los atraviesa diametralmente cerca de la base, con perforaciones dirigidas hacia abajo. Por ellas ha de salir el líquido que a continuación se ve obligado a atravesar un lecho forma-

do por piedras que actúan como distribuidor de flujo a fin de evitar caminos preferenciales y la presencia de zonas del lecho sin expandir.

Parte del efluente que sale por la parte superior de los montajes es aspirado por una bomba de recirculación y conducido hasta el punto en que se mezcla con la alimentación fresca para volver a ser introducido al reactor.

El biogás producido es recogido a través de una campana que hace de separador gas-líquido-só-lido y que se coloca en la zona superior del reactor. Este gas se conduce a un gasómetro para proceder a la medición de su caudal.

Los reactores se han cargado con dos tipos de soportes diferentes a fin de estudiar la influencia de este parámetro en la evolución de los sistemas. Los soportes empleados fueron biolita (Rb) y carbón granular (Rc), ambos con un diámetro medio de 300 mm y una densidad aparente de 1250 y 1150 g/L respectivamente. La elevada superficie específica de ambos materiales 0,6 m²/g para la biolita y 0,8 m²/g para el carbón, junto con su baja densidad y una estructura finamente porosa, les convierten en unos excelentes soportes sólidos en procesos biológicos con lechos fluidizados.

Métodos analíticos

Las determinaciones analíticas se realizaron de acuerdo con los Standard Methods (APHA, 1995). Los ácidos grasos volátiles fueron analizados por cromatografía de gases después de centrifugación y acidificación de las muestras con ácido fosfórico en un cromatógrafo Shimadzu GC-17A. El carbono orgánico total fue determinado mediante una analizador con sistema de detección de infrarrojos no dispersivo marca Shimadzu TOC 5000A (SHIMADZU Co., Kyoto, Japan).

Las muestras para microscopía electrónica de barrido fueron fijadas, deshidratadas y recubiertas con una capa de oro para su observación y fotografiado con un microscopio Jeol 30 JSM-T3000 (JE-OL, Ltd., Tokyo, Japan).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evolución de los reactores

El arranque de los sistemas fue bastante rápido. En 20 días se consiguió alcanzar un porcentaje

de eliminación de materia orgánica del 70% en Rc (Figura 3), aunque trabajando a cargas orgánicas bajas, en torno a 1 kg COT/m³.d (Figura 4), para evitar desestabilizar los sistemas, los cuales son muy sensibles a sobrecargas orgánicas en los primeros estadíos de operación. Con posterioridad se fue incrementando progresivamente la carga orgánica introducida a los reactores con lo que a su vez se disminuyó el tiempo hidráulico de residencia. Al cabo de 120 días se llegó a operar con cargas orgánicas próximas a 10 kg COT/m³.d pero los porcentajes de eliminación de materia orgánica descendieron, en este caso, hasta el 40%. La mayor eliminación inicial de materia orgánica observada en Rc (reactor con carbón granular como soporte) frente a Rb (reactor con biolita como soporte) fue, probablemente, debida a fenómenos de adsorción sobre el carbón, ya que a medida que avanza la experimentación los porcentajes de eliminación en ambos sistemas tienden a igualarse.

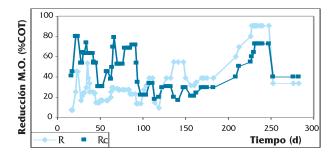


Figura 3: Evolución eliminación materia orgánica

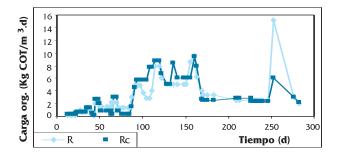


Figura 4: Evolución velocidad carga orgánica

Los resultados obtenidos muestran que la microbiota presente en los sistemas no es capaz de degradar, cuando se trabaja con tiempos hidráulicos de residencia bajos, mas que ciertos componentes del purín porcino empleado como alimentación, permaneciendo los compuestos de cinética de degradación más lenta y los xenobióticos prácticamente inalterados. Un análisis de ácidos grasos al

efluente de estos reactores revela un contenido prácticamente inapreciable en los ácidos propiónico, butírico, valérico, caproico y heptanoico, a pesar de ser su concentración en la alimentación en algún caso superior a 2000 mg/L. Este hecho parece demostrar que la acidogénesis y la acetogénesis no son las etapas limitantes de la velocidad global del proceso de digestión. Se observa, también, una reducción elevada, en algunos casos cercana al 100%, del contenido en ácido acético por lo que, si bien, la etapa de metanogénesis se revela habitualmente en bibliografía como más lenta que las dos anteriormente citadas, sigue sin ser limitante en este caso. La mayor parte de la materia orgánica que sale en el efluente según Zeeman (1991), son carbohidratos de alto peso molecular (compuestos celulósicos), lignina y grasas que precisan de un tiempo de residencia más elevado para que su descomposición se lleve a cabo con éxito. Es, pues, la hidrólisis la etapa que en la práctica limita la velocidad global del proceso de digestión anaerobia de purines.

A lo largo de toda la experimentación se ha observado mayor eliminación de fósforo en el reactor que emplea carbón granular como soporte que en el que emplea biolita, llegando a alcanzarse, en el primer caso, porcentajes de reducción del fósforo en el efluente superiores al 75% frente al 50% observado en el segundo. Así mismo, se ha detectado una reducción considerable del hierro y el cobre contenidos en el purín fresco, aunque en este caso los porcentajes de eliminación obtenidos son similares para ambos reactores, un 90% para el hierro y un 75% para el cobre.

Ensayos cinéticos

Con el fin de determinar el comportamiento cinético de los reactores se realizaron una serie de experimentos discontinuos en los que se determinó la concentración de materia orgánica y el pH de los sistemas, a intervalos regulares de tiempo, tras la introducción de 2 L de purín en cada reactor. De acuerdo con De Mann (1990), los experimentos de degradación en discontinuo de un substrato determinado son un modo muy apropiado de determinar su velocidad de degradación y la eficacia máxima alcanzable en su eliminación.

El estudio del comportamiento cinético de Rc y Rb se realizó efectuando posteriormente un seguimiento analítico pormenorizado del proceso de degradación de dicha carga. A raíz del análisis de los resultados obtenidos se observa, tal y como aparece reflejado en la Figura 5a), como, a medida

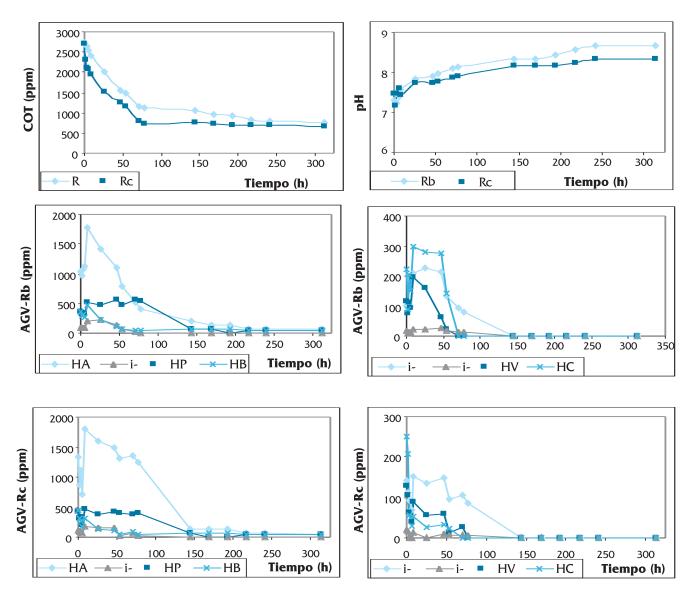


Figura 5: Evolución de la degradación de un pulso de purín: 5a) seguimiento del Carbono Orgánico Total (COT) en Rc y Rb; 5b) seguimiento del pH en Rc y Rb; 5c) y 5d) evolución de la concentración de los Acidos Grasos Volátiles (AGV) en Rb; 5e) y 5f) evolución de la concentración de los Acidos Grasos Volátiles en Rc (HAc: acético; HPr: propiónico; i-HBu: iso-butírico; HBu: butírico; i-HVa: iso-valérico; HVa: valérico; i-HCa: iso-caproico; HCa: caproico).

que transcurre el tiempo, la concentración de carbono orgánico total en ambos digestores disminuye, de forma muy rápida y lineal durante el primer periodo de operación, hasta llegar a un punto en que se alcanza una concentración final de carbono orgánico que se mantiene prácticamente constante en el tiempo.

Admitiendo que los sistemas responden a una ecuación cinética de orden cero del tipo: $c=c_0-k_0t$, propio de situaciones con alta concentración de sustrato, un ajuste por mínimos cuadrados de los puntos que se encuentran en la zona lineal propor-

cionaría las constantes cinéticas de degradación para ambos sistemas. Dichas constantes resultan ser iguales para Rb y Rc y con un valor aproximado de 20 mg COT/L.h, por lo que el tipo de relleno utilizado no parece afectar, en este caso, a la cinética de degradación. Se observa también un aumento paulatino del pH a medida que el proceso avanza, por la progresiva desaparición de los ácidos grasos presentes en el purín. Este hecho aparece reflejado en la Figura 5b).

Se representan también dos pares de gráficas referentes al consumo de ácidos grasos volátiles

que tiene lugar en cada reactor (Figuras 5c), 5d), 5e) y 5f)). Como puede apreciarse, el acético (HAc) es el ácido que en mayor concentración aparece en el interior de los digestores, seguido del propiónico (HPr), butírico (HBu) e isobutírico (i-HBu). En menor concentración se encuentran los ácidos de cadena más larga como son el valérico (HVa), isovalérico (i-HVa), caproico (HCa) e iso-caproico (i-HCa). Todos ellos terminan, sin embargo, siendo digeridos completamente. Es de destacar el hecho de que, coincidiendo con el agotamiento de los ácidos grasos volátiles en los reactores, la curva de consumo de carbono orgánico total cambia de pendiente, entrando en un tramo horizontal indicativo de la casi total paralización que sufre, llegado este punto, el proceso de digestión anaerobia, a pesar de que el COT sigue teniendo valores elevados (unos 500 ppm). Esto se debe a la existencia en el purín de materiales no biodegradables (compuestos xenobióticos).

Caracterización microscópica

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha empleado para obtener imágenes detalladas de la superficie de los soportes y la biopelícula.

En la Figura 6 las microfotografías A y D muestran, respectivamente, el aspecto de la biolita y el carbón activo sin colonizar. Es visible, en ambos casos, la gran porosidad superficial de dichos soportes, característica que les confiere una alta superficie específica. Las microfotografías B y E muestran una visión general de las superficies de las biopartículas procedentes de Rb y Rc correspondientes al día 180 de operación. En ese momento la concentración de biomasa en Rb era de 14 gramos de sólidos volátiles adheridos por litro y en Rc ligeramente superior, habiéndose alcanzado, en ambos soportes, un alto grado colonización, no observándose apenas zonas sin recubrir por la biopelícula. En la microfotografía C (Rb) se muestra una imagen de los diferentes morfotipos existentes en la superficie del soporte colonizado, observándose la presencia de formas filamentosas, que son típicas del género Methanosaeta (Methanotrix) y Methanosarcina, formas bacilares y cocos principalmente. La microfotografía F (Rc) muestra con mayor resolución que B y E el aspecto de la superficie colonizada, observándose una mayor acumulación de microorganismos en el interior de las rugosidades y de las zonas superficiales más resguardadas de la fricción con el fluido y/o con otras partículas.

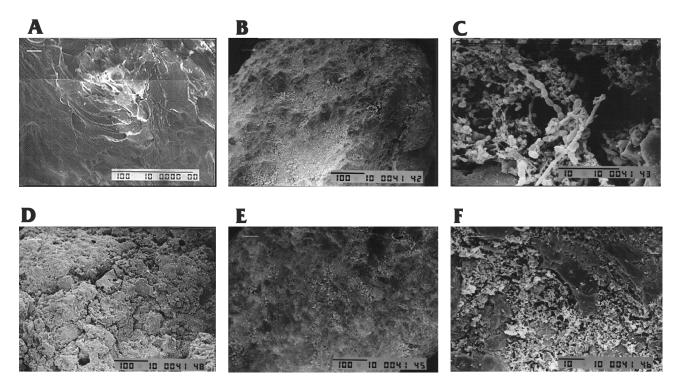


Figura 6: Microfotografías realizadas con SEM: 1) Muestras de biolita: A) (X500) barra 20 mm, biolita sin colonizar; B) (X200) barra 50 mm, visión general del soporte totalmente colonizado; C) (X3500) barra 3 mm, población bacteriana con presencia de bacterias del género Methanosaeta; 2) Muestras de carbón activo: D) (X200) barra 50mm, carbón activo sin colonizar; E) (X200) barra 50 mm, visión general soporte colonizado; F) (X1500) barra 7 mm, acumulación de microorganismos en el interior de los poros y en las zonas de la superficie más resguardadas de posibles fricciones.

CONCLUSIONES

El estudio llevado a cabo con reactores anaerobios de lecho fluidizado en laboratorio ha revelado que estos sistemas pueden ser utilizados con éxito en la degradación biológica de la mayor parte de la materia orgánica contenida en la fracción líquida del purín porcino, con la consiguiente producción de biogás y el aprovechamiento energético que de éste pueda hacerse con posterioridad. El objetivo ahora ha de centrarse en incrementar los rendimiento de depuración obtenidos tratando de acelerar la etapa de hidrólisis que se revela, claramente, como la limitante de la velocidad global del proceso de digestión anaerobia de dichos purines.

Los estudios efectuados mediante microscopía SEM muestran un alto grado de colonización de los soportes ensayados (biolita y carbón activo) por parte de la biomasa. Este hecho, junto con la resistencia mecánica, uniformidad geométrica y densidad adecuadas para la fluidización de ambos materiales, les convierte en soportes idóneos para ser utilizados en reactores anaerobios de lecho fluidizado.

NOTACIÓN

AGV: ácidos grasos volátiles COT: carbono orgánico total

Rb: reactor cargado con biolita como soporte Rc: reactor cargado con carbón granular como

soporte

SEM: microscopía electrónica de barrido

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer la realización de este trabajo a la CICYT (proyecto AMB 1FD97-0644).

REFERENCIAS

- APHA-AWWA-WPCF (1995). Standard Methods for de Examination of Water and Wastewater. 19th Edition. Washington D.C.
- De Mann, A.W.A. (1990). Anaerobic purification of raw sewage with the aid of granular sludge in UASB reactors. Report Agricultural University of Wageningen, The Netherlands.
- Farhan, M.H., Chinhong, P.H., Keenan, J.D., Shieh, W.K. (1997). Performance of anaerobic reactors during

- pseudo-steady-state operation. Journal. Chem. Tech. Biotech., 69 (1), 45-57.
- Holst, T.C., Truc, A., Pujol, R. (1997). Anaerobic fluidized beds: ten years of industrial experience. Wat. Sci. Tech., 36 (6/7), 415-422. JIH, C.-G., HUANG, J.-S. (1994).
- Effect of biofilm thickness distribution on substrate-inhibited kinetics. Wat. Res., 28 (4), 967-973.
- Jimeno, A., Bermúdez, J.J., Cánovas-Díaz, M., Manjón, A., Iborra, J.L. (1990). Methanogenic biofilm growth studies in an anaerobic fixed-film reactor. Enzyme Microb. Technol., 12, 387-393.
- Lettinga, G., Field, J., Van Lier, J., Zeeman, G., Pol, L.W.H. (1997).
- Advanced anaerobic wastewater treatment in the near future. Wat. Sci. Tech., 35 (10), 5-12). Perez, M., Romero, L.I., Sales, D. (1998).
- Comparative performance of high rate anaerobic thermophilic technologies treating industrial wastewater. Wat. Res., 32 (3), 559-564.
- Rozzi, A. (1988). Estado del arte sobre la depuración anaerobia en Europa. 4º Seminario D.A.A.R., Valladolid, 11-20.
- Ryhiner, G. B., Heinzle, E., Dunn, I.J. (1993). Modeling and simulation of anaerobic wastewater treatment and its application to control design: case whey. Biotechnol. Progress, 9 (3), 332-343.
- Wheatley, A.D., Johnson, K. A., Winstanley, C.I. (1990). The reliability of anaerobic digestion for the treatment of food processing effluents. Anaerobic Digestion, IAWPRC, 135-146.
- Zeeman, G. (1991). Mesophilic and psychrophilic digestion of liquid manure. Ph Thesis, University of Wageningen, The Netherlands.