

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



***ESTUDIO DE LA EFECTIVIDAD DE UNA NUEVA CONFIGURACION
TECNOLOGICA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES, LODOS
ACTIVADOS PLUS (LA+): Combinación de un biorreactor de
membranas y ozonización, desarrollado para reducir la producción
de purga de lodos y mejorar la calidad de aguas tratadas***

Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de Magíster en Bioquímica área de Especialización Ambiental y Memoria para optar al Título de Bioquímica por:

CAROL ANDREA RIVERA HELBIG

Director de Tesis: Ulrike Broschek S., Fundación Chile

Co-Director de Tesis: Davor Cotoras T., Universidad de Chile

Santiago-CHILE, Agosto 2014

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE MAGÍSTER

Se informa a la Dirección de la Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magíster y Memoria de Título presentada por la candidata

CAROL ANDREA RIVERA HELBIG

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Bioquímica, Área de Especialización Ambiental y Título de Bioquímica, en el examen público rendido el día

Director de Tesis:

Ulrike Broschek S.

Co-director de Tesis:

Dr. Davor Cotoras T.

Comisión Evaluadora de Tesis:

Ms. Fernando Valenzuela

Dr. Carlos Santiviago

Dr. Fernando Corvalan

“Look deep into nature, and then you will understand everything better”

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

Les doy mi más profundo agradecimiento a todos quienes han sido parte de este enriquecedor proceso, comenzando por mi familia. Mi linda mamá, mis hermanos Johans y Nicole, mi pareja Ricardo y mis queridos abuelos papi y mami, porque su apoyo incondicional y enseñanzas de vida me ayudaron a superar todas las barreras que aparecieron en el camino. Y por supuesto, no puedo dejar fuera de mi familia a mis pequeños animalitos: Kitty, Pechan, Pepa, Brownny, Osito y Lalito, porque sin importar lo enojada o cansada que llegara a la casa, siempre supieron transmutar mi mala energía. Los adoro!

Fundación Chile, realmente una segunda universidad y gracias a los integrantes de la gerencia de sustentabilidad, puedo decir que también es una segunda casa. Aquí he encontrado personas que han hecho que sea un agrado levantarme cada mañana porque el trabajo que realizamos interdisciplinariamente es sumamente divertido y es todo lo que yo imaginaba como un lugar ideal. Gracias al team del laboratorio: Josué, Naty, Sebastian J., Gerardo y nuestra matriarca Carlita Calderón, nada es imposible para nosotros, y en la oficina: Michelle, Sebastián P., Yasnita y súper especialmente a Ceci, Ulrike y Jorge L. Todos ustedes han sido importantísimos.

No puedo dejar de mencionar a mi querida casa de estudios, compañeros y profesores. Rocío Romero, mi mejor amiga, profesor Davor, un modelo a seguir. Siempre diré orgullosa de dónde vengo y así mismo siempre daré lo mejor de mí para ser una digna hija de Bello.

Muchas gracias también a la comisión evaluadora por su excelente disposición y consejos.

Finalmente hago mención especial para dedicar esta tesis a mi papi, mi abuelo, Carlos Alwyhn Helbig Schaaf. Estaremos siempre conectados, gracias por todo lo que me enseñaste.

Gracias a todos!

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN-----	1
1.1 Producción en exceso de purgas de lodos en sistemas de lodos activados convencionales -----	1
1.2 Propósito del estudio -----	3
1.3 Estrategia de evaluación de LA+ -----	4
1.4 Esquema de tesis -----	6
Capítulo 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA-----	7
2.1 Proceso de lodos activados convencional (LAC)-----	8
2.1.1 Descripción del proceso-----	8
2.1.2 Base microbiológica -----	10
2.1.3 Manejo y disposición de lodos-----	16
2.2 Métodos de reducción de lodos-----	19
2.2.1 Mecanismo de ozonización-----	21
2.2.2 Biorreactor de membrana -----	26
2.3 Proyecto lodos activados plus-----	31
Capítulo 3. HIPÓTESIS-----	33
Capítulo 4. OBJETIVOS DEL ESTUDIO -----	34
4.1 Objetivo general -----	34
4.2 Objetivos específicos-----	34
Capítulo 5. MATERIALES Y MÉTODOS-----	36
5.1 Métodos analíticos y experimentales-----	36

5.1.1 Sólidos suspendidos totales (SST)	36
5.1.2 Sólidos suspendidos volátiles (SSV)	36
5.1.3 Demanda química de oxígeno soluble (DQOs)	37
5.1.4 Tasa de actividad respiratoria (OUR)	38
5.1.5 Nitrógeno total (NT)	38
5.1.6 Determinación de proteínas solubles	39
5.1.7 Determinación de polisacáridos solubles	39
5.1.8 Productos microbianos solubles (PMS)	40
5.1.9 Cuantificación de ozono	40
5.1.10 Demanda bioquímica de oxígeno (DBO ₅):	41
5.1.11 Coliformes totales	41
5.1.12 Metales pesados	42
5.1.13 Observaciones microscópicas	42
5.1.14 Calidad de agua	42
5.1.15 Composición del agua residual urbana sintética	43
5.2 Diseño experimental	44
5.2.1 Diseño de ensayos en modalidad batch	44
5.2.2 Diseño de ensayos en modalidad continuo	46
5.3 Monitoreo de sistemas	48
5.4 Puesta en marcha y operación continua en estado estacionario de los sistemas LAC y BRM	51
5.4.1 Puesta en marcha del sistema LAC	51
5.4.2 Puesta en marcha del sistema BRM	54
Capítulo 6. RESULTADOS	55
6.1 Cinéticas de ozonización de lodo en batch	55

6.2 Sistemas continuos de tratamiento LAC y BRM en condiciones óptimas de operación	63
6.3.1 Degradación de SSV en LAO ₃ y LA+	68
6.3.2 Efecto en la calidad del agua tratada de la ozonización en LAO ₃ y LA+	71
6.4 Reducción en la producción de lodos en los sistemas LAO ₃ y LA+	76
Capítulo 7. DISCUSIONES	82
7.1 Cinéticas de ozonización de lodos en <i>batch</i>	82
7.2 Sistema continuo de tratamiento LAC y BRM en condiciones optimas de operación	88
7.3 Degradaciones obtenidas en sistema semicontinuo y calidad del agua	90
7.4 Reducción en la producción de lodos en los sistemas LAO ₃ y LA+	95
Capítulo 8. CONCLUSIONES	100
BIBLIOGRAFÍA	102
ANEXOS	108
11.1 Patentes relacionadas a ozonización, BRM y lodos activados	108
11.2 Procedimientos analíticos	111
11.2.1 Equipos y materiales	111
11.2.2 Sólidos suspendidos totales (SST)	112
11.2.3 Sólidos suspendidos volátiles (SSV)	113
11.2.4 Demanda química de oxígeno soluble (DQOs)	114
11.2.5 Nitrógeno total (NT)	117
11.2.6 Determinación de proteínas solubles	117
11.2.7 Determinación de polisacáridos solubles	120
11.2.8 Cuantificación de ozono	121
11.3 Problemas operacionales con la generación de espuma	123
11.4 Seguimiento de DQOs en experiencias <i>batch</i>	125

11.6 Optimización de ciclos de operación de sistema BRM -----	127
11.7 Productos microbianos solubles -----	128
11.8 Tasa de actividad respiratoria -----	131
MATERIAL ACOMPAÑANTE-----	132

ÍNDICE DE TABLAS E ILUSTRACIONES

Tabla 1: Composición promedio de las aguas residuales urbanas (Barrientos, 2009).	10
Tabla 2: Dosis y técnicas de aplicación de ozono reportadas.	25
Tabla 3: Composición del Agua Residual Urbana Sintética (DIN 38 412-L24, doble concentración) (Holler <i>et al.</i> , 2001).	43
Tabla 4: Monitoreo de parámetros químicos y biológicos de acuerdo a los puntos de muestreo indicados en ilustración 11.....	50
Tabla 5: Orden creciente de eficiencia de degradación de cinéticas con alimentación continua de ozono.....	57
Tabla 6: Orden creciente de eficiencia de degradación de cinéticas con alimentación intermitente de ozono.....	59
Tabla 7: Comparación entre eficiencias de alimentación de ozono en forma continua e intermitente.	60
Tabla 8: Parámetros operacionales de los sistemas LAC y BRM en estado estacionario.	67
Tabla 9: Comparación de degradación de purga de lodos en sistemas LAO ₃ y LA+.	69
Tabla 10: Comparación de parámetros químicos y biológicos antes y después de introducir ozonización a los sistemas LAC y BRM.	72
Tabla 11: Reducción de lodos generado por cada estrategia metabólica.	81
Ilustración 1: Diagrama de sistemas que implementan las distintas estrategias metabólicas.....	5
Ilustración 2: Diagrama del proceso de Lodos Activado Convencional (LAC) (Bureau of Water Supply and Wastewater Management, 2009).	9
Ilustración 3: Organización trófica de microorganismos que conforman el lodo activado.	11
Ilustración 4: Estructura de un flóculo (Adaptado de Nielsen <i>et al.</i> , 2012).	13

Ilustración 5: Esquema de reacción de Ozonización en medio acuoso y en presencia de solutos M (Staeheild <i>et al.</i> , 1985).	23
Ilustración 6: Iniciadores, Promotores e Inhibidores típicos presentes en aguas residuales (Staeheild <i>et al.</i> , 1985).....	24
Ilustración 7: Configuración de los MBR (Barrientos 2009).	27
Ilustración 8: Rangos de Filtración de Membranas (Visvanathan <i>et al.</i> , 2000).....	28
Ilustración 9: Sistema de ozonización <i>batch</i>	45
Ilustración 10: Sistemas de ozonización utilizados en LAO ₃ y LA+.....	48
Ilustración 11: Puntos de muestreo de biorreactores.	49
Ilustración 12: Fotografía de Sistema LAC y BRM.	51
Ilustración 13: Esquema de operación del sistema LAC.....	52
Ilustración 14: Esquema de operación del sistema BRM.	54
Ilustración 15: Esquema de variables para cinéticas <i>batch</i>	55
Ilustración 16: A) Cinéticas de degradación de SSV realizada con alimentación continua de ozono, dosis 0,01 ó 0,02 gO ₃ /h*[SSVo], y pH 7 u 11. B) Degradación de SSV (Δ SSV) obtenidos hasta los 30 minutos de duración de cada cinética con alimentación continua de ozono. C) Equivalencia de dosis de ozono para las cuatro cinéticas en distintas unidades.....	56
Ilustración 17: A) Cinéticas de degradación de SSV realizada con alimentación intermitente de ozono, dosis 0,003 ó 0,01 gO ₃ /h*[SSVo], y pH 7 u 11. B) Degradación de SSV (Δ SSV) obtenidos hasta los 30 minutos de duración de cada cinética con alimentación intermitente de ozono. C) Equivalencia de dosis de ozono para las cuatro cinéticas en distintas unidades.	58
Ilustración 18: Variación de SST, SSV y SSV/SST.....	61
Ilustración 19: Monitoreo X _{LM} y DQOe en el sistema LAC.....	64
Ilustración 20: Monitoreo X _{LM} y DQOe en el sistema BRM.	66
Ilustración 21: Efecto de Ozonización en los sistemas LAC y MBR.	70
Ilustración 22: Agua tratada con el sistema LAO ₃ a la izquierda y con el sistema LA+ a la derecha.....	73
Ilustración 23: Microfauna de los sistemas LAC y BRM (Rodríguez, 2009).	75
Ilustración 24: Condiciones previas y posteriores a la ozonización en ambos sistemas.	77

Ilustración 25: Comparación de efecto de dosis v/s pH.....	82
Ilustración 26: Composición de la envoltura de bacterias Gram positivo (A) y Gram negativo (B).....	86
Ilustración 27: Método de Lowry.....	118
Ilustración 28: Problemas operacionales con la generación de espuma.....	124
Ilustración 29: Evolución de DQOs en experiencias <i>batch</i>	125
Ilustración 30: Fenómeno de <i>bulking</i> en el sistema LAC1.....	126
Ilustración 31: Sistema LAC2 libre de <i>bulking</i>	127
Ilustración 32: Optimización de ciclo de retrolavados en sistema BRM.	128
Ilustración 33: Curvas de calibración de proteínas y carbohidratos.....	129
Ilustración 34: Evolución de PMS en sistema BRM y LA+.	130
Ilustración 35: Tasa de actividad respiratoria.	131

GLOSARIO

α : Fracción de recirculación

BRM: Biorreactor de Membrana

BSA: Bovine Serum Albumin, Albúmina de Suero Bovino

DQO: Demanda Química de Oxígeno

DQOs: Demanda Química de Oxígeno soluble

DQOs (i): Demanda Química de Oxígeno soluble en el afluente

DBO₅: Demanda Bioquímica de Oxígeno

EPS: Exopolisacáridos

LAC: Lodos Activados Convencional

LA+: Lodos Activados Plus

LAO₃: Lodos Activados Convencional con Ozonización

LPS: Lipopolisacáridos

MLSS: Sólidos Suspendedos Totales del Licor de Mezcla

MF: Microfiltración

NF: Nanofiltración

NT: Nitrógeno Total

OR: Osmosis reversa

OUR: Tasa de Actividad Respiratoria

OD: Oxígeno Disuelto

PMS: Productos Microbianos Solubles

PTAS: Planta de Tratamiento de Aguas Servidas

PLC: Automatizador

Px: Producción de lodos

Q: Flujo

Qi: Flujo afluente

Qe: Flujo efluente

Q_{LM} : Flujo Licor de mezcla

Qw: Flujo purgado

SISS: Superintendencia de Servicios Sanitarios

SS, SST: Sólidos Suspendidos Totales

SSTo: Sólidos Suspendidos Totales iniciales

SSTf: Sólidos Suspendidos Totales finales

SSV: Sólidos Suspendidos Volátiles, aproximación de biomasa

TRS: Tiempo de Residencia de Sólidos

TRH: Tiempo de Residencia Hidráulico

UF: Ultrafiltración

X: Biomasa

Xi: Biomasa afluente

Xe: Biomasa efluente

X_{LM} : Biomasa Licor de mezcla

Xw: Biomasa purgada

Yx/s: Rendimiento biomasa /sustrato

RESUMEN

Reducir la producción de purga de lodos y generar aguas potencialmente reutilizables en los tratamientos de plantas de aguas servidas es crucial en un escenario de escasez hídrica. En este contexto, el objetivo del presente trabajo es evaluar el efecto que produce la combinación de las estrategias lisis-crecimiento crítico (ozonización) y metabolismo de mantención (biorreactor de membrana), que definen la tecnología LA+, en términos de eficiencia en la minimización de la producción de lodos y en el mejoramiento de la calidad del agua tratada obtenida. La línea base se estableció con un sistema de lodos activados convencional (LAC) y se evaluaron los efectos de cada técnica metabólica por separado mediante ozonización (LAO₃) y un biorreactor de membrana (BRM).

Los resultados muestran que con dosis de 0,04 gO₃/gSSTo ó 0,01 gO₃/h*[SSVo] el sistema LA+ fue superior a los sistemas LAC, LAO₃ y BRM, cumpliendo con los límites establecidos por el DS90 en todos los parámetros evaluados respecto a la calidad del agua tratada generada y además obteniendo una producción de lodos de purga 75% menor que LAC, produciendo 0,22 gSSV/d v/s 0,88 gSSV/d.

STUDY OF THE EFFECTIVENESS OF A NEW TECHNOLOGICAL
CONFIGURATION OF WASTEWATER TREATMENT, ACTIVATED SLUDGE
PLUS (AS+): Combination of a membrane bioreactor and ozonation, developed
to reduce the sludge purge production and to improve the quality of treated
water

ASBTRACT

The reduction of excess sludge production and the generation of potentially reusable water in wastewater treatment plants is critical in a scenario where there is water scarcity.

In this context the aim of this work was to evaluate the effect produced by the combination of lysis-cryptic growth (ozonation) and maintenance metabolism (membrane bioreactor) strategies, both of them defining parts of the AS+ technology, in terms of efficiency in minimizing sludge production and improving the quality of obtained treated water. The baseline was established with a conventional activated sludge system (CAS) and the effects of each metabolic technique were evaluated separately during ozonation (ASO₃) and while using a membrane bioreactor (MBR).

The results showed that with a doses of 0,04 gO₃/gSSTo or 0,01 gO₃/h*[SSVo], the AS+ system was superior to CAS, ASO₃ and MBR systems, complying with the established limits for all parameters given by the DS 90 when evaluated for the quality of the generated treated water and also AS+ achieved a excess sludge production 75% lower than CAS, producing 0,22 gSSV/d v/s 0,88 gSSV/d.

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Producción en exceso de purgas de lodos en sistemas de lodos activados convencionales

El tratamiento biológico de aguas residuales consiste en la transformación de compuestos orgánicos disueltos y suspendidos en biomasa y gases (CO_2 , CH_4 , N_2 y SO_4^{2-} , entre otros). El proceso de lodos activados convencional (LAC) es la alternativa de tratamiento secundario más ampliamente usada en el mundo para tratar tanto aguas residuales domésticas como industriales. Su proceso comienza cuando el lodo activado entra en contacto con el agua residual y los organismos presentes descomponen rápidamente los desechos. Esta mezcla se conoce como licor de mezcla. Luego de un tiempo requerido de aireación y agitación, el licor de mezcla obtenido fluye a un clarificador, donde se produce la separación de la fracción más espesa (lodos) y el líquido clarificado sale del sistema como efluente. Finalmente, una fracción del lodo es recirculado al tanque de aireación para mantener una adecuada población de microorganismos y el lodo en exceso es

eliminado del sistema como purga. La disposición final de estos últimos da cuenta hasta de un 60% del costo total del tratamiento de las aguas y se realiza principalmente a través de traslados a rellenos sanitarios, digestión, uso como abono o incineración. Todos ellos deben ser realizados con restricciones debido al riesgo que las altas concentraciones de metales pesados, patógenos fecales, y contaminantes orgánicos persistentes significan para la salud (Yuansong *et al.*, 2003; Guangming *et al.*, 2009).

En Chile existen más de 260 sistemas de tratamiento de aguas servidas (PTAS) operando y autorizados por la Superintendencia de Servicios Sanitarios (SISS), los que atienden a más de once millones y medio de habitantes de todo el país. Además, la tecnología de tratamiento predominante corresponde a lodos activados, con casi un 60% respecto a la cantidad total de PTAS (www.siss.gob.cl). SISS sostiene que el exceso de generación de lodos en las plantas de tratamiento es una de las principales problemáticas, ya que existen quejas permanentes por parte de la comunidad, siendo un tema muy sensible. Así mismo, la empresa sanitaria ESVAL coincide con la visión de SISS y agrega que han buscado infructuosamente tecnologías para disminuir la generación de lodos debido a las complejidades que conlleva el manejo y disposición de este tipo de residuos en rellenos sanitarios.

1.2 Propósito del estudio

La forma ideal para solucionar los problemas asociados a la generación en exceso de lodos es reducir su generación en lugar de realizar tratamientos posteriores a los lodos ya producidos. Las técnicas para lograrlo han ganado la atención de investigadores en todo el mundo y una de las alternativas prometedoras es la ozonización del lodo. El ozono (O_3) es un oxidante fuerte capaz de destruir y solubilizar las membranas celulares de los microorganismos presentes en el lodo de recirculación, oxidándolos así a sustancias orgánicas que son metabolizadas al ser devueltos al reactor principal logrando una reducción total de biomasa. Su fundamento corresponde a la estrategia metabólica de lisis-crecimiento crítico (Dziurla *et al.*, 2005).

Otra tecnología avanzada para el tratamiento secundario de aguas residuales que también logra minimizar la producción de lodos son los biorreactores de membrana (BRM). Consisten en la combinación del proceso de lodos activados con una membrana de filtración microporosa que permite una separación sólido-líquido logrando reemplazar al clarificador secundario. Los balances de demanda química de oxígeno (DQO) en los BRM muestran que alrededor del 90% del DQO del afluente es oxidado a CO_2 , permitiendo que la concentración de sólidos en el reactor sea prácticamente

constante y sin producción de lodos en exceso que deban ser purgados (Sheng *et al.*, 2006). Esto es debido a que se favorece un metabolismo de mantención en la biomasa.

El propósito del presente estudio es evaluar si la tecnología LA+, basada en estrategias metabólicas de lisis-crecimiento críptico y metabolismo de mantención por la combinación de ozonización y BRM, logra una producción de lodos inferior y una calidad de agua tratada superior respecto a un sistema de lodos activados convencional.

1.3 Estrategia de evaluación de LA+

El proyecto propone evaluar el efecto que produce la combinación de las estrategias lisis-crecimiento críptico y metabolismo de mantención, que definen la tecnología LA+, en términos de eficiencia en la minimización de la producción de lodos y en el mejoramiento de la calidad del agua tratada obtenida usando un inóculo proveniente de una PTAS con tecnología LAC.

Esto se lleva a cabo comparando lo que ocurre con la producción de lodo y la calidad del agua tratada al implementar cada estrategia metabólica por separado y en conjunto, como se muestra en la

ilustración 1. Para esto, primero se evalúa un rango de dosis de ozonización en cinéticas de degradación de lodos en *batch* y se implementan a escala de laboratorio los sistemas continuos de tratamiento LAC y BRM que reflejen condiciones óptimas de operación. Luego, se obtiene el grado de degradación de biomasa (SSV) que se produce al aplicar ozono a estos dos sistemas y finalmente se determinan variaciones en la calidad del agua tratada producto de los diferentes tratamientos y la capacidad de reducción de producción de lodos de cada sistema.

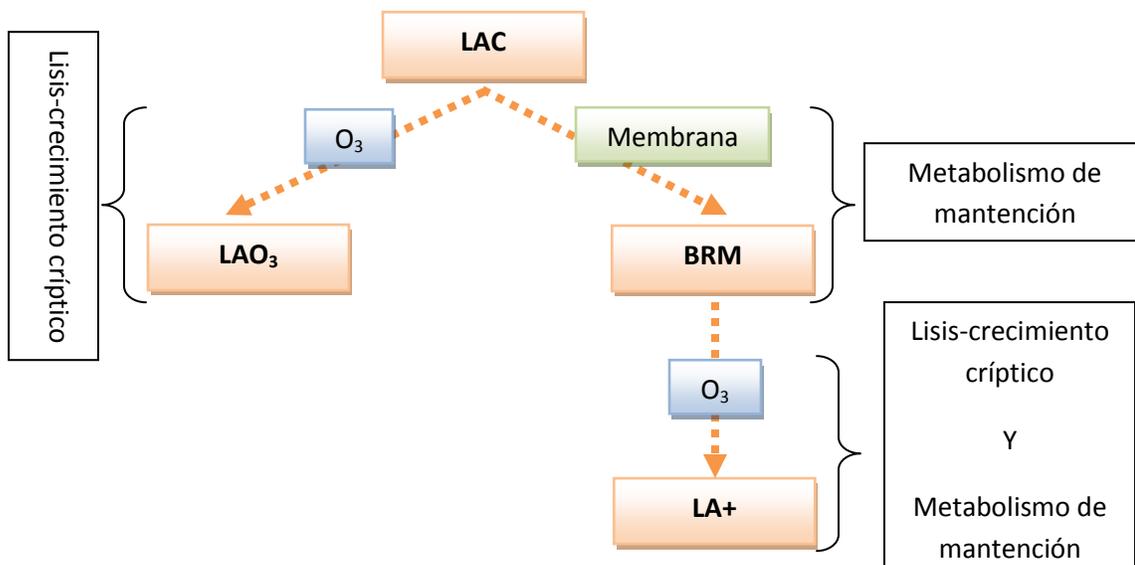


Ilustración 1: Diagrama de sistemas que implementan las distintas estrategias metabólicas.

Así, se espera evaluar el desempeño de la tecnología LA+ a nivel de laboratorio obteniendo los parámetros de diseño para el escalamiento piloto y para la evaluación técnico-económica.

1.4 Esquema de tesis

El presente documento está organizado en 8 capítulos que definen los pasos científicos a seguir para evaluar experimentalmente la solución propuesta al problema de generación excesiva de lodos de las PTAS.

Capítulo 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La creciente demanda de agua para todo tipo de actividades humanas genera un consecuente aumento en la necesidad de optimizar los actuales procesos de tratamiento de aguas residuales. Mejorar los sistemas actuales permitiría tratar mayores volúmenes de agua por área de instalación y elevar la calidad del efluente producido para que así pueda ser reutilizado como alternativa a la escasez del recurso hídrico.

En este capítulo se profundiza sobre los fundamentos teóricos de las cuatro tecnologías evaluadas que representan el efecto de aplicar las estrategias metabólicas de lisis-crecimiento críptico y metabolismo de mantención por separado y en conjunto respecto al proceso de lodos activados convencional.

2.1 Proceso de lodos activados convencional (LAC)

2.1.1 Descripción del proceso

El LAC es una de varias alternativas para realizar tratamiento secundario y es la más ampliamente usada en el mundo para tratar tanto aguas residuales domésticas como industriales. Esto es gracias a que su tratamiento es más intensivo que el logrado en un lecho fijo y además puede tratar hasta diez veces más agua residual por unidad de volumen del reactor (Yuansong *et al.*, 2003).

Un tratamiento biológico de aguas residuales se basa en la transformación de compuestos orgánicos disueltos y suspendidos, en biomasa y gases (CO_2 , CH_4 , N_2 y SO_4^{2-}). Su proceso comienza cuando el lodo activado entra en contacto con el agua residual y los microorganismos presentes descomponen rápidamente los desechos. Luego de un tiempo requerido de aireación y agitación, el licor de mezcla obtenido fluye a un

clarificador, donde los lodos sedimentan y el líquido sobrenadante es retirado como efluente. Finalmente una fracción del lodo es recirculado al tanque de aireación para mantener una adecuada población de microorganismos y el lodo en exceso es eliminado del sistema como purga. El diagrama de operación de este tratamiento de puede observar en la ilustración 2 (Bureau of Water Supply and Wastewater Management, 2009).

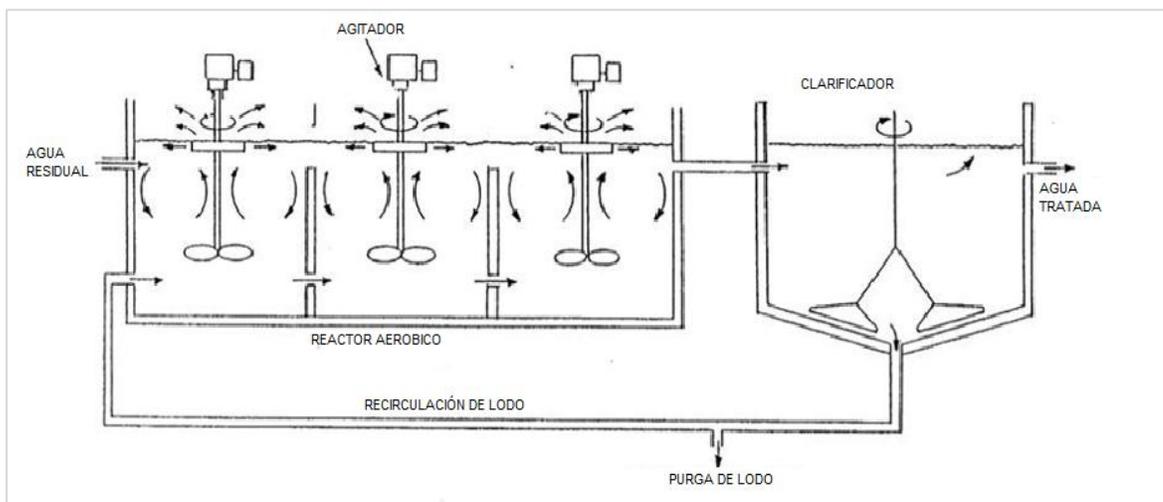


Ilustración 2: Diagrama del proceso de Lodos Activado Convencional (LAC) (Bureau of Water Supply and Wastewater Management, 2009).

La naturaleza de las aguas residuales depende del uso del agua de una comunidad, de las contribuciones industriales y comerciales, del clima y de los aportes realizados por aguas subterráneas. Aún así, es posible describir una composición promedio de aguas residuales urbanas, la cual se detalla en la tabla 1 (Barrientos, 2009).

<i>Constituyente</i>	<i>Concentración [mg/L]</i>
SST	330
SSV	200
DBO	180
DQO	550
NH ₃	30
Fósforo Total	7
Sulfatos	010
Cloruros	78
Calcio	110
Magnesio	100

Tabla 1: Composición promedio de las aguas residuales urbanas (Barrientos, 2009).

2.1.2 Base microbiológica

Normalmente se supone que el reactor aeróbico contiene lodo, pero lo correcto es especificar que ese lodo es realmente un conjunto de microorganismos que se encuentran activamente degradando los sustratos orgánicos provenientes de las aguas residuales. Más aún, estos

microorganismos están finamente organizados siguiendo una cadena trófica, en donde la base de la pirámide está compuesta por bacterias y la energía fluye verticalmente hacia protozoos, metazoos e incluso microcrustáceos, como se puede ver en la siguiente ilustración.

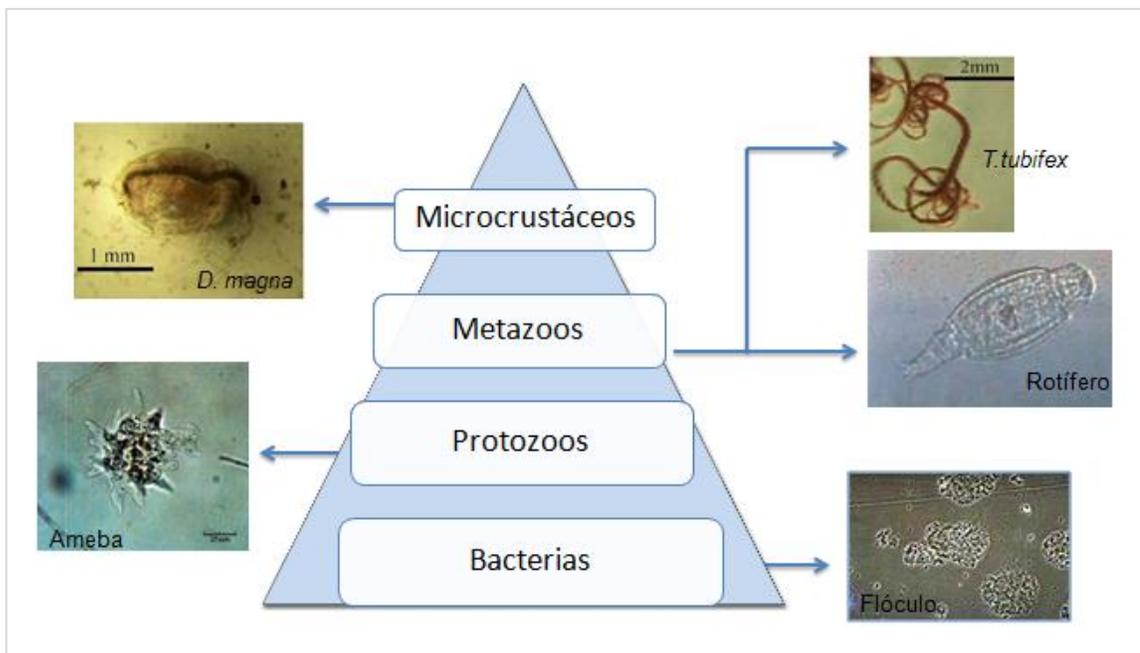


Ilustración 3: Organización trófica de microorganismos que conforman el lodo activado.

La biodiversidad del lodo varía de acuerdo al manejo operacional de cada planta de tratamiento y a la composición del agua residual. La abundancia de un determinado microorganismo sobre otro y el ecosistema que éstos constituyen es un indicador directo de la salud del sistema. Así,

microcrustáceos como *Daphnia magna* se encuentran en sistemas bien estabilizados utilizando organismos pequeños como fuente principal de alimento. Además, contribuyen a clarificar el efluente por lo que son un indicador de aguas tratadas de alta calidad. Otros ejemplos son protozoos y metazoos. Los protozoos son eucariontes unicelulares que se alimentan principalmente de bacterias libres y compuestos orgánicos solubles y son un indicador directo de toxicidad ya que son muy sensibles a las sustancias tóxicas y falta de oxígeno, un ejemplo son las amebas. Similarmente, los metazoos son organismos eucariontes pluricelulares que se alimentan de protozoos y bacterias libres dentro de los cuales se pueden encontrar rotíferos (bioindicadores de sistemas con oxígeno disuelto sobrante) y nemátodos (implican tiempos de retención celular altos), entre otros.

Finalmente, las bacterias constituyen la población mayoritaria y más importante en los sistemas de tratamiento de aguas residuales. Las distintas actividades bioquímicas de las bacterias como grupo, les permiten metabolizar la mayor parte de los compuestos orgánicos que se encuentran en las aguas residuales (Vilaseca, 2001). Además, se encuentran organizadas en estructuras llamadas flóculos, los cuales corresponden a biopelículas en suspensión debido a que son un consorcio de bacterias agrupadas gracias a exopolisacáridos (EPS) o sustancias poliméricas

extracelulares con propiedades adhesivas que permiten también la unión de compuestos orgánicos e inorgánicos. Así por ejemplo, el rol de los cationes (como Ca^{2+} y Mg^{2+}) es formar puentes de unión entre flóculos (Guangming *et al.*, 2009) y las macromoléculas orgánicas liberadas por los microorganismos, como sacáridos, ácidos orgánicos, ácidos nucleicos, proteínas y ácidos grasos, ayudando así a componer una estructura tridimensional holgada (Barrientos, 2009; Terence, 1998). En la ilustración 4 se muestra la estructura de un flóculo como unidad funcional y estructural de un lodo activado.

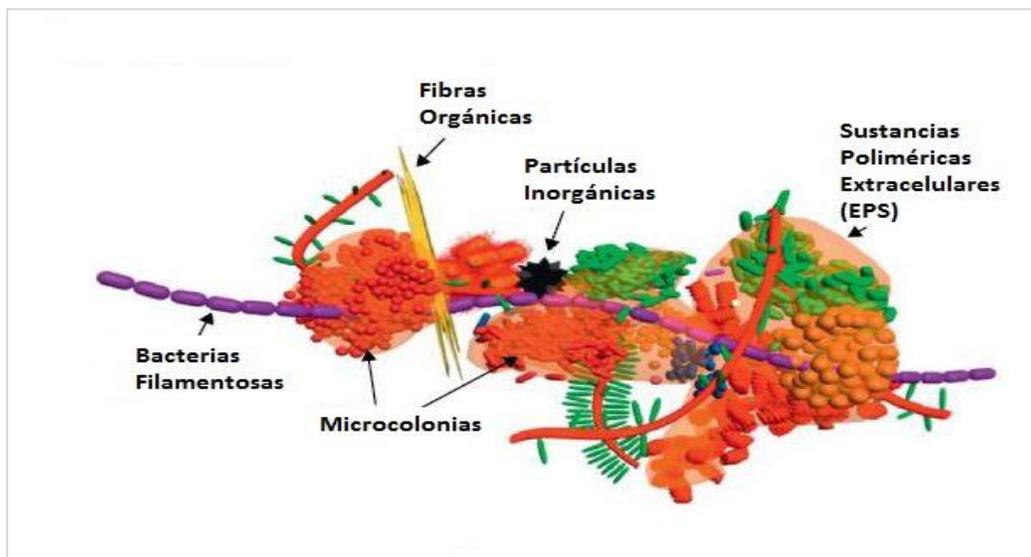


Ilustración 4: Estructura de un flóculo (Adaptado de Nielsen *et al.*, 2012).

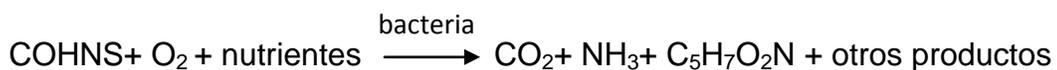
La organización en flóculos de las bacterias les otorga dos ventajas importantes: 1) protección frente a depredadores y 2) complemento de rutas bioquímicas especializadas de distintas especies favoreciendo la supervivencia de todas. Es por esto que un flóculo se puede considerar como la unidad funcional de los lodos activados (Vilaseca *et al.*, 2001).

En general, las bacterias que intervienen en el proceso incluyen géneros *Pseudomonas*, *Zoogloea*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Bdellovibrio*, *Mycobacterium* y las dos bacterias nitrificantes más comunes, *Nitrosomas* y *Nitrobacter* (Metcalf, 1998). Por otro lado, un importante grupo de microorganismos a tomar en cuenta son las bacterias coliformes, las cuales son habitantes comunes de los intestinos de los animales con sangre caliente y se utilizan como bioindicadores de microorganismos patógenos provenientes del aparato digestivo del hombre y otros animales porque son de fácil identificación y se encuentran en mayor número. En términos estadísticos la concentración puede y debe servir como parámetro para alertar sobre la existencia de contaminación fecal (Cortés, 2003).

Los coliformes provienen del agua residual y dentro del reactor su concentración disminuye por la población nativa del lodo activado. Así, la concentración final de coliformes que llega al agua tratada y al lodo generado para disposición determinan la calidad de ambos y los posibles reúsos que se le pueden dar (Gómez, 2007).

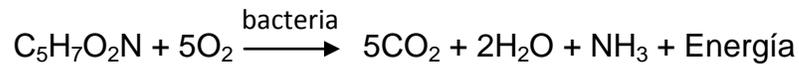
Las bacterias que conforman un lodo activado tienen un metabolismo heterótrofo aerobio, es decir, obtienen su fuente de carbono y electrones desde sustratos orgánicos y utilizan al oxígeno como aceptor final de la cadena transportadora de electrones. Dentro del reactor, se pueden distinguir dos etapas del proceso de acuerdo al origen de la fuente de carbono, las cuales son representadas en las siguientes ecuaciones:

1. Oxidación y Síntesis:



En esta primera etapa se oxida la materia orgánica (COHNS) en presencia de oxígeno generando como productos principales CO_2 , NH_3 y biomasa ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$: fracción orgánica de una célula).

2. Respiración Endógena:



En este caso, la materia orgánica proviene de biomasa muerta que es oxidada en presencia de oxígeno por los microorganismos vivos a modo de reserva, completando así la oxidación total de la materia orgánica degradable (Metcalf, 1998).

2.1.3 Manejo y disposición de lodos

La tecnología LAC produce lodos en exceso que deben ser eliminados. La disposición final de ellos da cuenta hasta de un 60% del costo total del tratamiento de las aguas (Yuansong *et al.*, 2003; Guangming *et al.*, 2009; Egemen *et al.*, 1999; Sang-Tian *et al.*, 2009). Los principales métodos que se utilizan para la disposición de los lodos en Estados Unidos, representando un 90% del total, son los traslados hacia rellenos sanitarios, digestión, uso como abono e incineración (Yuansong *et al.*, 2003). Éstos sin embargo se deben realizar con restricciones debido al riesgo que las altas concentraciones de metales pesados, patógenos fecales, y contaminantes

orgánicos persistentes significan para la salud (Yuansong *et al.*, 2003; Guangming *et al.*, 2009).

Chile no escapa de esta realidad mundial. En una reunión sostenida por Fundación Chile el 7 de Enero del 2011 con la unidad de fiscalización de SISS, se detectó que las sanitarias cumplen con las normativas vigentes para la descarga de sus efluentes. Sin embargo, al final del proceso de tratamiento de las aguas residuales se genera una gran cantidad de lodos, los cuales si bien poseen diferentes manejos, en general, se apilan en canchas de compostaje donde tienden a desestabilizarse generando malos olores, lo que a su vez atrae vectores que pueden causar problemas sanitarios y posibles enfermedades a la población circundante. Según SISS, ésta es una de las principales problemáticas ya que existen quejas permanentes por parte de la comunidad, siendo un tema muy sensible (Fundación Chile, 2011).

Así mismo, Fundación Chile se reunió con George Seal, gerente de operaciones de la empresa sanitaria ESVAL. En esta ocasión se manifestó que la principal problemática corresponde a la generación de lodos en las plantas de tratamiento de aguas residuales, lo que coincide con la visión de SISS, dado que han buscado infructuosamente tecnologías para disminuir la generación de lodos debido a las complejidades que conlleva el

manejo y disposición de este tipo de residuos en rellenos sanitarios. Los costos de traslado y disposición final bordean 1,2 UF/Ton húmeda y a nivel nacional equivalen a USD\$ 1,15 MM mensuales (Fundación Chile, 2011).

Cabe mencionar que en el país existen más de 260 sistemas de tratamiento de aguas servidas operando y autorizados por la SISS, los que atienden a más de once millones y medio de habitantes de todo Chile. Además, la tecnología de tratamiento predominante corresponde a Lodos Activados, con casi un 60% respecto a la cantidad total de PTAS (www.siss.gob.cl).

La necesidad de encontrar una mejora al sistema actual está clara, por lo que a continuación se evalúan los métodos de reducción de lodos disponibles.

2.2 Métodos de reducción de lodos

La forma más eficiente de solucionar los problemas asociados a la generación de lodos en exceso, es reducir su producción en lugar de realizar tratamientos posteriores a los lodos ya generados. El aumento en la producción de lodos es resultado de la reproducción de los microorganismos. El metabolismo microbiano libera una porción del carbono de los sustratos orgánicos en la respiración y asimila la otra porción como biomasa (Yuansong *et al.*, 2003). La clave, por lo tanto, está en reducir la producción de biomasa.

Existen diversas estrategias para lograr este objetivo, entre ellas: lisis-crecimiento crítico, metabolismo desacoplado, metabolismo de mantención y depredación de bacterias (Peng *et al.*, 2006). En el primer caso, cuando hay lisis celular, ésta contribuye autóctonamente a la carga orgánica, que al ser posteriormente metabolizada (y mineralizada) resulta en una disminución neta de biomasa. Por otro lado el metabolismo desacoplado se logra al desacoplar el anabolismo de la energía generada por catabolismo. Es

decir, al redireccionar toda la energía producida desde los sustratos a mecanismos distintos a la biosíntesis, lo cual en este caso ocurre por presencia de inhibidores como metales pesados, déficit de nutrientes y temperaturas anormales. Una estrategia parecida corresponde al metabolismo de mantención, en dónde se dirigen las actividades de los microorganismos a aquellas que las mantienen vivas y se desvían de la replicación celular. Esto se puede conseguir aumentando la concentración de biomasa y administrando sustrato en concentraciones limitantes. Finalmente, la última estrategia se basa en favorecer el crecimiento de depredadores de bacterias, lo cual se logra con un bajo tiempo de residencia de sólidos en una primera etapa (para que las bacterias crezcan en forma dispersa) y luego se pasa a un alto tiempo de retención celular para que se desarrollen metazoos y protozoos (Yuansong *et al.*, 2003).

De todas estas técnicas, la más prometedora es la de lisis-crecimiento crítico, que logra una reducción en la generación de lodos de purga desde 50% a 100% (Guangming *et al.*, 2009). Varios métodos ya han sido utilizados con el propósito de desintegrar el lodo: 1) tratamiento térmico entre 40°C y 80°C, 2) tratamiento químico usando ácidos o bases, 3) desintegración mecánica con ultrasonido y homogeneizadores, 4) congelamiento y descongelamiento, 5) hidrólisis biológica enzimática, 6)

procesos de oxidación avanzada con H_2O_2 u O_3 (Yuansong *et al.*, 2003). El último método destaca por sobre los otros debido a que además éste puede ser regulado para matar o lisar las células en forma directa con altas dosis, o para simplemente dañarlas, con bajas dosis. En este caso ocurren reacciones metabólicas de desacoplamiento, en donde la energía producida por catabolismo se dirige a funciones de mantenimiento y reparación, en vez de producción de biomasa (Dziurla *et al.*, 2005).

Dentro de las opciones para realizar oxidación, la ozonización parece ser uno de los tratamientos más efectivos para lograr la reducción de la biomasa. Además, mejora las características de sedimentación del lodo al disminuir la población de organismos filamentosos (Dziurla *et al.*, 2005; Kamiya *et al.*, 1998).

2.2.1 Mecanismo de ozonización

El mecanismo de acción de ozonización se fundamenta en la técnica de lisis-crecimiento crítico. Fue descrito el año 2003 como un proceso de descomposición secuencial del lodo que comienza con la desintegración de los flóculos, sigue con la solubilización de los productos liberados y finaliza con su mineralización (Kyung *et al.*, 2003). El año 2009 fue

descrito que el O_3 era muy efectivo realizando lisis celular, pero lo era en menor medida con los flóculos (Guangming *et al.*, 2009). El mismo año, Li-Bing concluyó que el O_3 primero destruye los flóculos llevando a la separación de pequeños agregados compactos, lo cual no afecta la viabilidad de las células, pero sí disminuye la actividad enzimática y posteriormente ataca las células bacterianas causando un descenso en su viabilidad.

La vida media del O_3 en agua neutra y a $18^\circ C$ es de 20 minutos (Yannuzzi, 1991). Químicamente, el O_3 en agua puede permanecer como O_3 y reaccionar directamente con un sustrato orgánico a través de una reacción lenta y selectiva a compuestos orgánicos no saturados y grupos amino, o puede ser descompuesto para formar radical hidroxilo, el cual a su vez reacciona inmediatamente con algún soluto mediante reacciones rápidas y no selectivas (Domenech, 2004).

El mecanismo de reacción de la ozonización (Ilustración 5) consta de tres etapas: 1) Iniciación, 2) Propagación y 3) Terminación. La primera comienza con la reacción entre OH^- y O_3 , que lleva a la formación de $^*O_2^-$ (anión superóxido) y HO_2^* (radical hidropéroxil) que están en equilibrio ácido base. Además, un soluto M puede reaccionar directamente con O_3 y consumirlo en una sola reacción o puede producir un $^*O_3^-$ (radical de ion de

ozono). En la etapa de propagación, $^*O_3^-$ se protona y forma HO_3^* que se descompone a radicales *OH para que estos reaccionen con solutos y regeneren HO_2^* o $^*O_2^-$. Finalmente, durante la terminación muchos sustratos como HCO_3^- o CO_3^{2-} reaccionan con *OH y forman radicales secundarios distintos a HO_2^* o $^*O_2^-$ que terminan con la cadena de reacciones (Sang *et al.*, 2009; Staehelld *et al.*, 1985; Gottshalk *et al.*, 2000).

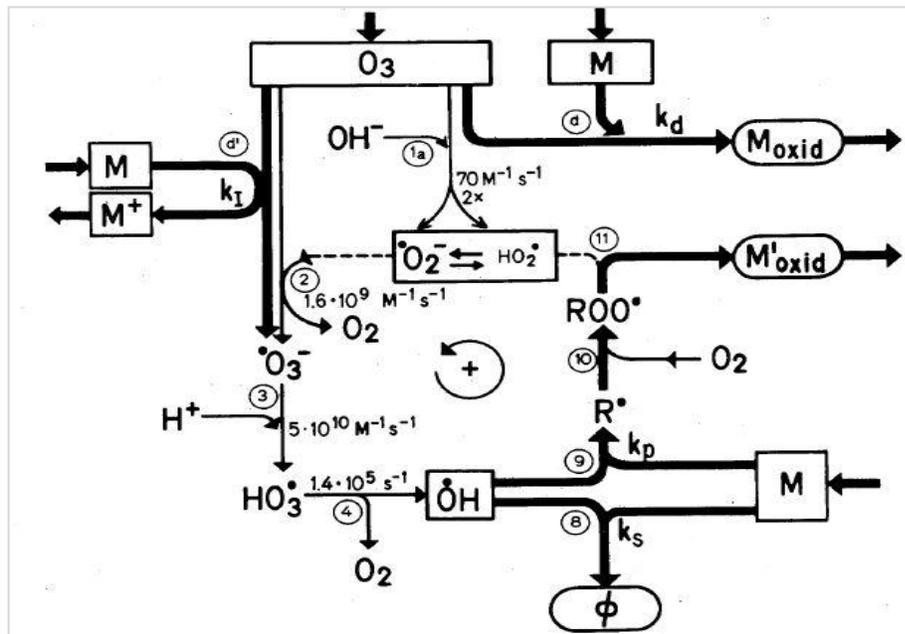


Ilustración 5: Esquema de reacción de Ozonización en medio acuoso y en presencia de solutos M (Staehelld *et al.*, 1985).

Muchos tipos de sustratos presentes en las aguas residuales cumplen funciones de promotores para la reacción en cadena de ozonización, así como también de inhibidores (Ilustración 6) (Staehelld *et al.*, 1985).

initiator	promoter	inhibitor ^c
OH ⁻	$R_2-C \begin{matrix} \nearrow H^b \\ \searrow OH \end{matrix}$	$CH_3-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O^- \end{matrix}$
H ₂ O ₂ /HO ₂ ⁻	aryl-(R)	alkyl-(R)
Fe ²⁺ ^a	formate	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻
humics	(humics)	(humics)
(TOC)	O ₃	(TOC)
etc.	etc.	etc.

^a Electron-transfer reaction (J. Hoigné and H. Bader, unpublished results). ^b Including polyalcohols and sugars. ^c Inhibitor corresponds with ·OH radical scavenger S.

Ilustración 6: Iniciadores, Promotores e Inhibidores típicos presentes en aguas residuales (Staehelld *et al.*, 1985).

Para el proceso de ozonización destacan los siguientes resultados reportados en la literatura:

Dosis	Degradación	Referencia
0,05 gO ₃ /gTSS, por 105 min	49% SST 46% SSV	Guangming <i>et al.</i> , 2009
0,03 gO ₃ /gMLSS*día (continua) equivalente a 0,8-3 mg/L de O ₃	50% SSV	Kamiya <i>et al.</i> , 1998
0,01 gO ₃ /gMLSS*día (intermitente) equivalente a 32 mg/L de O ₃	50% SSV	Kamiya <i>et al.</i> , 1998
0,02 gO ₃ / gTSS con microburbujas	Inactivación de 80% de los microorganismos	Li-Bing <i>et al.</i> , 2008

Tabla 2: Dosis y técnicas de aplicación de ozono reportadas.

De la tabla 2 cabe destacar que la mayor dosis fue aplicada por Guangming (0,05 gO₃/gTSS), la cual logra casi un 50% de degradación de SST en 105 minutos. Kamiya determina que la aplicación intermitente de ozono a una dosis mínima de 0,01 gO₃/gMLSS*día pero a mayor concentración ahorró 70% de este insumo al proceso. Finalmente Li-Bing demuestra que otra forma de optimizar el proceso de ozonización corresponde a la aplicación de O₃ a través de microburbujas (diámetro menor a varias decenas de micrómetros) ya que acelera la formación de radicales hidroxilos (Li-Bing *et al.*, 2007; Li-Bing *et al.*, 2008). Esta técnica además liberó más de dos veces más DQO y Nitrógeno Total, y ocho veces más Fósforo Total (Li-Bing *et al.*, 2008).

2.2.2 Biorreactor de membrana

Los BRM son una tecnología avanzada para el tratamiento secundario de aguas residuales que también logra minimizar la producción de lodos, la cual se fundamenta en el metabolismo de mantención descrito anteriormente. Consiste en la combinación del proceso de lodos activados con una membrana de filtración microporosa que permite una separación sólido-líquido, logrando reemplazar al clarificador secundario (Radjenovic *et al.*, 2008). Presenta la ventaja de poder dissociar y controlar por completo los tiempos de retención hidráulicos (TRH) y de sólidos (TRS) porque todo el lodo puede ser mantenido dentro del BRM haciendo el TRS lo suficientemente largo. Además, los balances de DQO en los MBR muestran que alrededor del 90% del DQO del afluente es oxidado a CO₂, permitiendo que la concentración de sólidos en el reactor sea prácticamente constante y casi sin producción de lodos en exceso que deban ser purgados (Sheng *et al.*, 2006).

De acuerdo a su configuración, los BRM pueden ser clasificados como de flujo externo o de membrana sumergida (Ilustración 7). En el primero, el módulo de la membrana se encuentra separado del biorreactor

principal, mientras que en el segundo caso el módulo se encuentra directamente sumergido en el reactor (Barrientos, 2009). Debido al considerable menor consumo de energía del modelo BRM con membrana sumergida ($0,3-0,6 \text{ kWhm}^{-3}$ v/s $4-12 \text{ kWhm}^{-3}$), su utilización es más común (Radjenovic *et al.*, 2008).

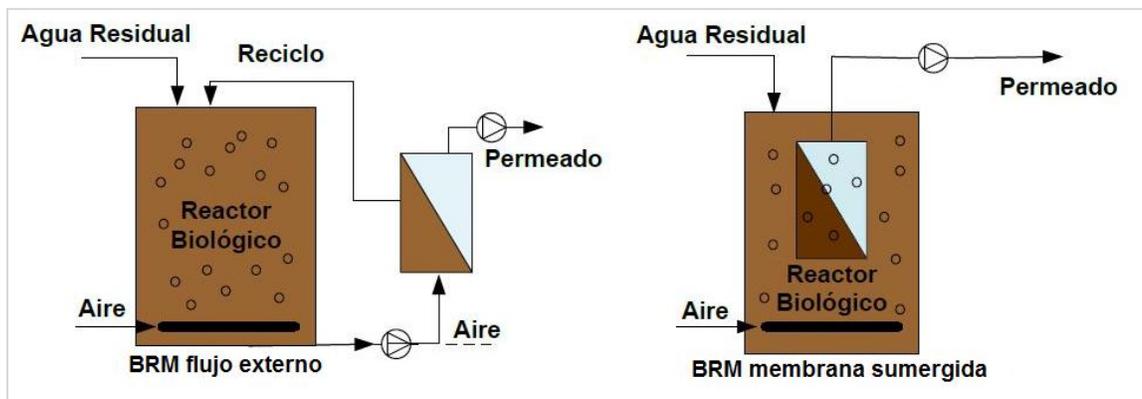


Ilustración 7: Configuración de los MBR (Barrientos 2009).

Los tipos de membrana más ampliamente usados que producen permeados y concentrados son los de microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y osmosis reversa (OR), con rangos de separación de 100-1000 nm, 5-100 nm, 1-5 nm y 0,1-1 nm, respectivamente (Ilustración 8) (Radjenovic *et al.*, 2008; Visvanathan *et al.*, 2000)

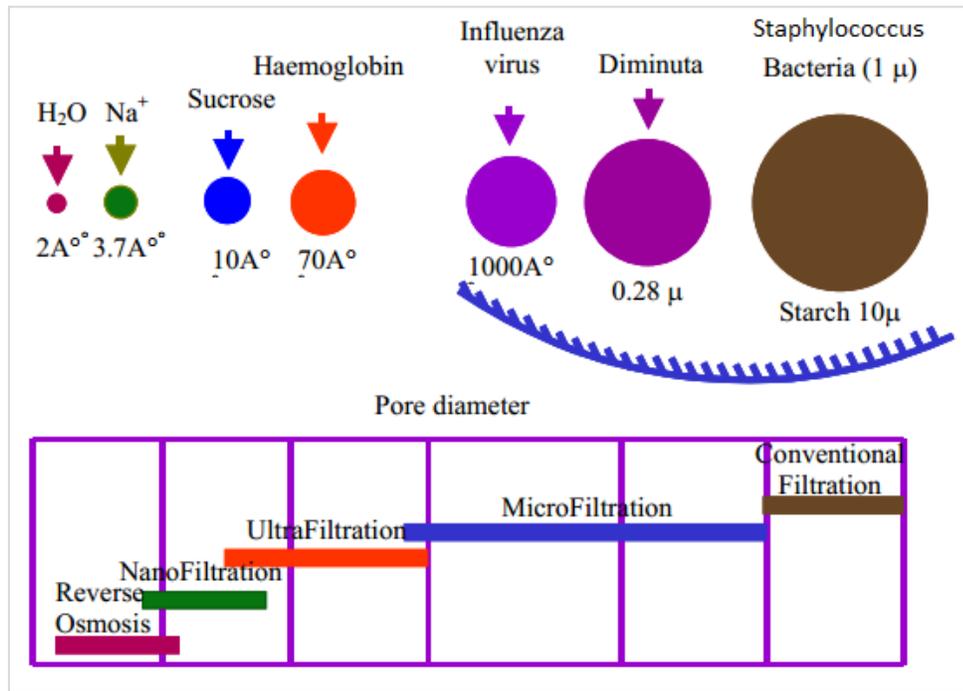


Ilustración 8: Rangos de Filtración de Membranas (Visvanathan et al., 2000).

Los BRM tienen un mayor costo operacional y además las membranas tienden a experimentar el fenómeno de *fouling* o colmatación. Esto sucede cuando hay bloqueo o adsorción de materiales en los poros o superficie de la membrana, causando una disminución en el flujo del permeado y en su calidad. Además, puede causar un daño a la membrana (Barrientos, 2009). Las principales causas de la colmatación son: 1) Adsorción de macromoléculas y coloides, 2) Crecimiento de biopelículas en la superficie de la membrana, 3) Precipitación de materia inorgánica y 4) Envejecimiento de la membrana (Radjenovic *et al.*, 2008).

Es generalmente aceptado que la colmatación producida por los sólidos suspendidos es muy menor al generado por el

sobrenadante, pero no se debe olvidar que la biomasa es en gran parte responsable de los productos solubles que se encuentran en la fase líquida. Entre los constituyentes del sobrenadante se encuentran los EPS (sustancias poliméricas extracelulares) que incluyen a varias macromoléculas presentes en las superficies celulares y sus inmediaciones, especialmente carbohidratos y proteínas. Éstos son producidos por los microorganismos con el fin de formar agregados, biopelículas (en este contexto los EPS se conocen como exopolisacáridos), flóculos y/o barreras protectoras.

Cuando los EPS se encuentran en la fase líquida debido al rompimiento de los flóculos, pasan a llamarse Productos Microbianos Solubles (PMS). Estos son de mayor variedad y su producción se ve influenciada por parámetros operacionales como la composición del sustrato, carga orgánica, Tiempo de Retención de Sólidos (TRS), entre otros. En general se ha observado que su generación es menor cuando la biomasa no debe pasar por situaciones de estrés, ya sea por falta de nutrientes y oxígeno, variaciones de temperatura u otros factores (Radjenovic *et al.*, 2008).

De acuerdo a las opciones de limpieza de una membrana con *fouling*, la colmatación puede ser de tres tipos: 1) Reversible;

cuando se puede remediar mediante métodos físicos, 2) Irreversible; cuando se puede remediar por medios químicos, y 3) Irrecuperable; cuando no hay mecanismo que permitan remediar la membrana. Una limpieza física se puede llevar a cabo a través de un contraflujo o con aireación burbujeante que usualmente no dura más de dos minutos y una química utiliza hipoclorito de sodio, ácidos o bases. Para evitar el *fouling* de membrana se les debe hacer una mantención regular con alguno de los dos mecanismos mencionados y también se puede aumentar la turbulencia o disminuir el flujo (Radjenovic *et al.*, 2008).

Actualmente se han reportado estudios que utilizan MBR y ozonización para la reducción en la producción de lodos en exceso. Kyung usó una dosis de O_3 de $0,1 \text{ gO}_3/\text{gSST}$ en donde se detectó una producción de $1,04 \text{ g/d}$ de lodo en el sistema control sin ozonización versus una producción de lodos despreciable cuando se incluía la ozonización. Más aún, la calidad del efluente al combinar ambos tratamientos fue mejor al presentar una mejor remoción de nutrientes (Kyung *et al.*, 2003). En otro estudio se observó que con una dosis de $0,16 \text{ gO}_3/\text{gMLSS}$ sumada a un BRM, se alcanza una excelente calidad del permeado y una bajísima producción de lodos. Además, realizaron un análisis económico en donde determinaron que el costo de usar ambas tecnologías fue de $\text{US}\$0,0115/\text{m}^3$ de agua residual (Sheng *et al.*, 2006).

Algunos autores creen, sin embargo, que debería haber un mínimo de purga de lodos para evitar la acumulación de sustancias que podrían causar un efecto tóxico en los microorganismos (Radjenovic *et al.*, 2008).

2.3 Proyecto lodos activados plus

LA+ busca en primer lugar minimizar la producción de lodos y así mismo generar aguas tratadas de alta calidad en plantas de tratamientos de aguas servidas. Para ello, esta tecnología combina las estrategias de lisis-crecimiento críptico y metabolismo de mantención a través del uso de las técnicas de Ozonización y BRM.

El disminuir la generación de lodos reduce los costos de acondicionamiento y disposición de éstos, incrementándose la vida útil de los vertederos en siete veces. Además, es un campo de investigación aún inexplorado en Chile, lo que genera una gran oportunidad para dar solución a la problemática de muchas sanitarias (Fundación Chile, 2011). La búsqueda de

patentes confirma que en Chile no hay tecnologías relacionadas a ozonización o BRM, y también se observa que en el resto del mundo hubo una primera aproximación al tratamiento de aguas residuales con ozono en 1979 y 1992, pero luego el tema no se reactivó hasta el año 2000, incorporando esta vez los BRM cerca del 2010 (detalle de patentes en anexo 11.1). Por lo tanto, si esta tecnología cumple con las expectativas podría transformar el actual escenario en Chile de tratamiento de aguas residuales.

En este contexto, el proyecto presentado a continuación pretende evaluar el desempeño de la tecnología LA+, a nivel de laboratorio obteniendo los parámetros de diseño para el escalamiento al piloto y para la evaluación técnico-económica respecto al proceso de lodos activados convencional.

Capítulo 3. HIPÓTESIS

Los antecedentes presentados permiten proponer la siguiente hipótesis:

“El combinar las estrategias metabólicas de lisis-crecimiento crítico y metabolismo de mantención, producto de la combinación de ozonización y BRM, produciría una reducción en la purga de lodos y una calidad de agua tratada superior respecto a la que se obtendría en un sistema de lodos activados convencional”

Capítulo 4. OBJETIVOS DEL ESTUDIO

4.1 Objetivo general

Evaluar el efecto que produce la combinación de las estrategias lisis-crecimiento crítico y metabolismo de mantención, que definen la tecnología LA+, en términos de eficiencia en la minimización de la producción de lodos y en el mejoramiento de la calidad del agua tratada obtenida.

4.2 Objetivos específicos

1. Evaluar un rango de dosis de ozonización en cinéticas de degradación de lodos en *batch*.
2. Implementar a escala de laboratorio los sistemas continuos de tratamiento LAC y BRM que reflejen condiciones óptimas de operación.
3. Obtener el grado de degradación de SSV que se produce al aplicar las estrategias de lisis-crecimiento crítico y metabolismo de mantención por separado y en conjunto.

4. Determinar variaciones en la calidad del agua tratada producto de los diferentes tratamientos.
5. Determinar el potencial de reducción de lodos de LA+.

Capítulo 5. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Métodos analíticos y experimentales

5.1.1 Sólidos suspendidos totales (SST)

Los sólidos suspendidos totales o el residuo no filtrable de una muestra de agua natural, industrial o doméstica, se definen como la porción de sólidos retenidos por un filtro con filtración al vacío que posteriormente se seca a 103 – 105°C hasta obtener un peso de muestra constante (24 h aproximadamente). Su cálculo en mg/L representa la cantidad de lodos presentes en la muestra (orgánicos e inorgánicos). El método utilizado para su cuantificación es el propuesto por la APPA, 1999. (Detalle de la metodología en anexo 11.2.2)

5.1.2 Sólidos suspendidos volátiles (SSV)

Los sólidos suspendidos volátiles se obtienen mediante la incineración en mufla de los sólidos suspendidos totales a 550°C por 4 h, la incineración produce que los sólidos orgánicos se volatilicen,

quedando solamente los sólidos suspendidos fijos (inorgánicos). La diferencia entre los sólidos suspendidos totales y los sólidos suspendidos fijos representa el valor de los sólidos suspendidos volátiles. La medida de los SSV representa un valor aproximado del contenido de materia orgánica presente en un volumen de muestra determinado y su cálculo en mg/L entrega una buena aproximación de la cantidad de microorganismos presentes en dicha muestra. El método utilizado para su cuantificación es el propuesto por la APPA, 1999. (Detalle de la metodología en anexo 11.2.3)

5.1.3 Demanda química de oxígeno soluble (DQOs)

La demanda química de oxígeno corresponde a la medida del oxígeno equivalente a la materia orgánica contenida en una muestra, que es susceptible a la oxidación por algún elemento químico fuertemente oxidante, como el dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en presencia de ácido sulfúrico (H_2SO_4). En el procedimiento de análisis, se ubican 2,5 mL de muestra (el filtrado de SST) en un tubo de reacción y se agregan 1,5 mL de solución digestora (de acuerdo al rango de DQO a medir) y 3,5 mL de solución catalítica. Luego, las muestras se posicionan en un digestor a $150^\circ C$ por 2 h y después que se enfrían, se titula su contenido con una solución estándar FAS

previamente estandarizada utilizando fenantrolina como indicador de viraje (Standard Methods, 1999). (Detalle de la metodología en anexo 11.2.3)

5.1.4 Tasa de actividad respiratoria (OUR)

Corresponde a la velocidad de oxígeno disuelto (OD) y equivale a una medida de actividad respiratoria de los microorganismos presentes en los lodos activados. Su medición se realiza llenando una botella de 500mL y cerrándola con una tapa adaptada a un electrodo de oxígeno, que debe quedar sumergido. Se registra la concentración de oxígeno cada ciertos intervalos de tiempo hasta obtener puntos representativos o hasta una concentración de 1,8 ppm y se grafica la concentración v/s tiempo, obteniendo el valor de OUR a partir de la pendiente de la recta (Metcalf, 1998).

5.1.5 Nitrógeno total (NT)

Se cuantifica el Nitrógeno Total de las muestras utilizando un kit de marca LaMotte que utiliza el colorímetro Smart 2.0, siguiendo las instrucciones del fabricante. (Detalle de la metodología en anexo 11.2.5)

5.1.6 Determinación de proteínas solubles

Se determina la concentración de proteínas basándose en el método de Lowry, el cual es una técnica colorimétrica de valoración cuantitativa de proteínas, detectándolas en un rango de 10 a 1000 mg/L. Se realiza una curva de calibración con albúmina de suero bovino (BSA, por su inglés Bovine Serum Albumin) en el rango de 30 a 300 mg/L y posteriormente se trabaja con 1 mL de muestra de acuerdo a lo descrito por Raunkjaer *et al.* La absorbancia se mide a 750 nm y se utiliza 1 mL de agua destilada reemplazando a la muestra como blanco (Raunkjaer *et al.*, 1994). (Detalle de la metodología en anexo 11.2.6)

5.1.7 Determinación de polisacáridos solubles

Se utiliza el método de antrona de acuerdo a Dimler y Col (Raunkjaer *et al.*, 1994; Rodríguez, 1987). La reacción de antrona constituye la base de un método conveniente para la determinación de hexosas, aldopentosas y ácidos hexourónicos, bien sea que estén libres o formando parte de un polisacárido. La curva de calibración se realiza con glucosa en el rango de 5 a 50 mg/L y se mide absorbancia a 640 nm. (Detalle de la metodología en anexo 11.2.7)

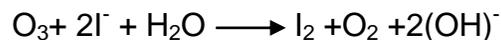
5.1.8 Productos microbianos solubles (PMS)

Se consideran a los productos microbianos solubles como la suma de proteínas y carbohidratos calculados a través del método de Lowry y Antrona respectivamente. Para poder sumarlos es necesario llevarlos a unidades equivalentes, por lo que cada curva de calibración deber tener su equivalencia en DQO, siendo finalmente éste valor el que se suma.

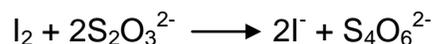
5.1.9 Cuantificación de ozono

Para determinar la concentración de ozono en solución se utiliza una técnica volumétrica redox (International ozone association, 1996).

En una trampa de KI se captura el O₃ gaseoso que no reacciona en la columna de contacto y se produce la siguiente reacción:



El Iodo generado es titulado directamente con el anión tiosulfato, el cuál es previamente estandarizado.



Detalle de la metodología en anexo 11.2.8.

5.1.10 Demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅):

Análisis llevado a cabo en laboratorio externo de acuerdo a NCh 2313/05 Of 84.

5.1.11 Coliformes totales

Análisis llevado a cabo en laboratorio externo de acuerdo a NCh 1620/1 Of 84.

Brevemente, los coliformes totales comprenden todos los bacilos Gram negativos, aerobios o anaerobios facultativos, no esporulados, que: a) en la técnica de filtración por membrana, produzcan colonias con un brillo verde dorado metálico dentro de las 24 ± 2 h de incubación a $35 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ en medio m-Endo, o b) en la técnica de tubos múltiples, fermenten la lactosa con producción de gas a $35 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ dentro de 48 h.

5.1.12 Metales pesados

Análisis llevado a cabo en laboratorio externo para cuantificar Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cr total, Cu^{2+} y Ni^{2+} de acuerdo a NCh 2313/25 Of 97, la cual exige la determinación de metales por espectroscopía de emisión de plasma - Método de plasma acoplado inductivamente (I.C.P.).

5.1.13 Observaciones microscópicas

Estas fueron realizadas de muestras de los reactores y lodo ozonizado *en fresco* utilizando un microscopio marca Leica con filtro para contraste de fase.

5.1.14 Calidad de agua

Los parámetros para evaluar la calidad del agua obtenida después de ser tratada por la tecnología LA+ serán: DBO_5 , metales pesados, coliformes totales y Nitrógeno total. Éstos se obtendrán por los métodos ya descritos y posteriormente serán comparados con los límites establecidos en el Decreto Supremo 90 y la Norma chilena 409/1.

5.1.15 Composición del agua residual urbana sintética

Se preparó de siguiendo la composición que se presenta a continuación. (Holler et al., 2001).

<i>Sustrato</i>	<i>Concentración (mg/L)</i>
Peptona de Caseína	320
Extracto de Carne	220
Urea	60
K ₂ HPO ₄	56
NaCl	14
CaCl*2H ₂ O	8
MgSO ₄ *7H ₂ O	4

Tabla 3: Composición del Agua Residual Urbana Sintética (DIN 38 412-L24, doble concentración) (Holler et al., 2001).

5.2 Diseño experimental

5.2.1 Diseño de ensayos en modalidad batch

Se realizaron cinéticas de degradación con lodos provenientes de la línea de recirculación y unidad de deshidratación de la planta de tratamiento de aguas servidas Selar (Servicios Sanitarios Larapinta). Éste fue mantenido en el laboratorio en un reactor con alimentación diaria de glucosa en base a una relación $X/S=0,1$, aireación constante, pH 7-8 y 20°C.

Como unidad de contacto ozono-lodo, se empleó una columna de vidrio de 9 cm de diámetro y 1,2 metros de altura. Para la difusión del ozono dentro de la columna se instaló en la parte inferior de ella un burbujeador microporoso de cerámica y con el objetivo de mejorar la mezcla dentro de la columna se estableció una recirculación desde una salida en la parte superior de la columna hacia una entrada en la parte inferior. El flujo fue impulsado por una bomba peristáltica. Finalmente, en la parte superior de la columna se dispuso una salida de gas que fue conducida a una trampa de yoduro de potasio que retiene el ozono que no reacciona en la columna.

Para la producción del ozono requerido se empleó un equipo generador de ozono, el cual fue calibrado previo a su uso por la metodología de cuantificación de ozono descrita. El equipo generador se alimentó de oxígeno puro para producir ozono.

El sistema es *batch* desde el punto de vista del lodo, y continuo o intermitente de acuerdo al flujo de ozono. La descripción del sistema completo se puede observar en la siguiente ilustración.



Ilustración 9: Sistema de ozonización *batch*.

5.2.2 Diseño de ensayos en modalidad continuo

Este objetivo contempla la construcción, montaje y operación de dos sistemas en forma paralela. Uno simula una planta de LAC con un reactor aeróbico de 26 L de volumen de trabajo sumado a un sedimentador de 9 L. El otro corresponde a un BRM con un volumen de trabajo de 50 L que contiene una membrana plana de ultrafiltración con una superficie de filtración de $0,3 \text{ m}^2$ y un tamaño de poro de $0,04 \text{ }\mu\text{m}$. Los volúmenes de ambos reactores fueron establecidos en base al tamaño de los difusores de aireación y al de la membrana. Ambos fueron alimentados simultáneamente con medio sintético ya detallado. Las condiciones de operación fueron determinadas a través de balances de masas y optimizadas experimentalmente hasta alcanzar los estados estacionarios respectivos realizando seguimiento de SSV y DQOs.

Con los sistemas LAC y BRM en estado estacionario se incorpora la etapa de ozonización, la cual convierte a los sistemas en LAO_3 y $\text{LA}+$, respectivamente. Esta ozonización se realiza en una columna de contacto ozono-lodo en modalidad *batch* al volumen de purga diaria generado. Una vez ozonizado, el lodo es devuelto a los respectivos reactores que se mantienen funcionando en forma continua, por lo tanto la modalidad de los sistemas completos es semi-continua.

La columna de contacto utilizada en esta etapa fue diseñada especialmente de acuerdo a las observaciones obtenidas de las experiencias *batch*. Para esto, la parte superior de la columna tiene un mayor diámetro que la inferior con el objetivo de que el líquido disminuya su velocidad ascendente al tener que mantener un mismo flujo. Además, se agregó una salida con ángulo recto para no perder gas al realizar muestreo en ese punto y una placa plana difusora microporosa en el ingreso del ozono. Por otro lado, la tapa de la columna tiene una trampa de vidrio que tiene el objetivo de romper las burbujas que lleguen a ella.

También se abordaron las experiencias en la nueva columna mediante dos estrategias: 1) Bloqueo de la espuma generada (con un hisopo) y 2) Recuperación de la espuma perdida (a través de una trampa de espuma). En estos ensayos se operó el proceso de ozonización utilizando las dosis establecidas en los ensayos *batch*. Sin embargo, también se evaluaron dosis mayores con el propósito de aumentar el porcentaje de degradación. El diseño utilizado se muestra en la ilustración 10.



Ilustración 10: Sistemas de ozonización utilizados en LAO₃ y LA+.

5.3 Monitoreo de sistemas

Los parámetros a comparar antes y después de incluir la ozonización son: Tasa de actividad respiratoria (OUR); Demanda química de oxígeno soluble (DQOs), Nitrógeno Total (NT), Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅), Coliformes totales y Metales pesados (Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cr total, Cu²⁺ y Ni²⁺). Éstos se cuantifican en el medio de alimentación y efluentes de ambos sistemas y se comparan con los límites establecidos en el Decreto

Supremo 90 y la Norma chilena 409/1, exceptuando OUR que se analiza a partir de los reactores. Adicionalmente, durante el período de ozonización se monitorea DQOs, SSV en ambos sistemas y Productos microbianos solubles (PMS) en LA+.

Los puntos de muestreo de cada parámetro, periodicidad de la medición y metodología aplicada se resume a continuación.

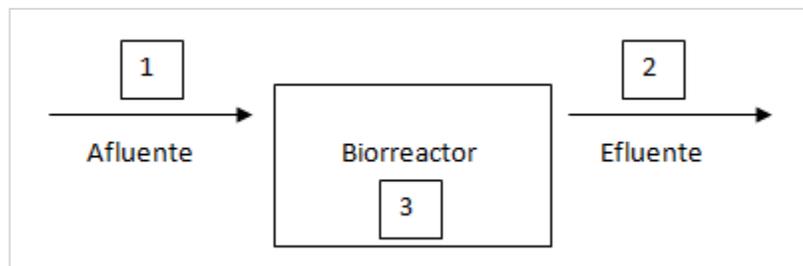


Ilustración 11: Puntos de muestreo de biorreactores.

	1	2	3	Periodicidad	Metodología
DQOs	x	x	x	Diario	Standard Methods, 1999
DBO ₅	x	x		Antes y después de periodo de O ₃	NCh 2313/05 Of 84
Metales pesados	x	x		Antes y después de periodo de O ₃	NCh 2313/25 Of 97
Coliformes Totales		x		Antes y después de periodo de O ₃	NCh 1620/1 Of 84
SSV			x	Diario	APPA, 1999
PMS			x	Semanal	Raunkjaer <i>et al.</i> , 1994; Rodríguez, 1987
OUR			x	Antes y después de periodo de O _{3l}	Metcalf, 1998
NT	x	x		Antes y después de periodo de O _{3l}	kit LaMotte

Tabla 4: Monitoreo de parámetros químicos y biológicos de acuerdo a los puntos de muestreo indicados en ilustración 11.

5.4 Puesta en marcha y operación continua en estado estacionario de los sistemas LAC y BRM

Los sistemas LAC y BRM montados en el laboratorio se muestran en la siguiente imagen de izquierda a derecha, respectivamente.

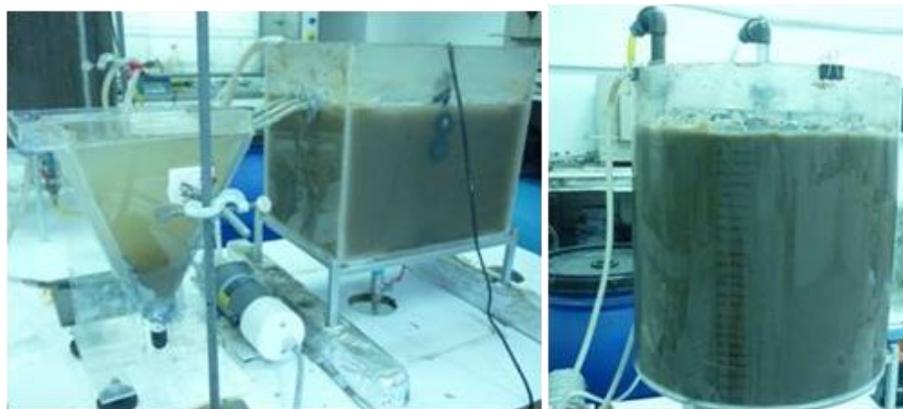


Ilustración 12: Fotografía de Sistema LAC y BRM.

5.4.1 Puesta en marcha del sistema LAC

La puesta en marcha se realizó siguiendo inicialmente los parámetros establecidos a través de balances de masa y balance de DQO. Esto se detalla a continuación.

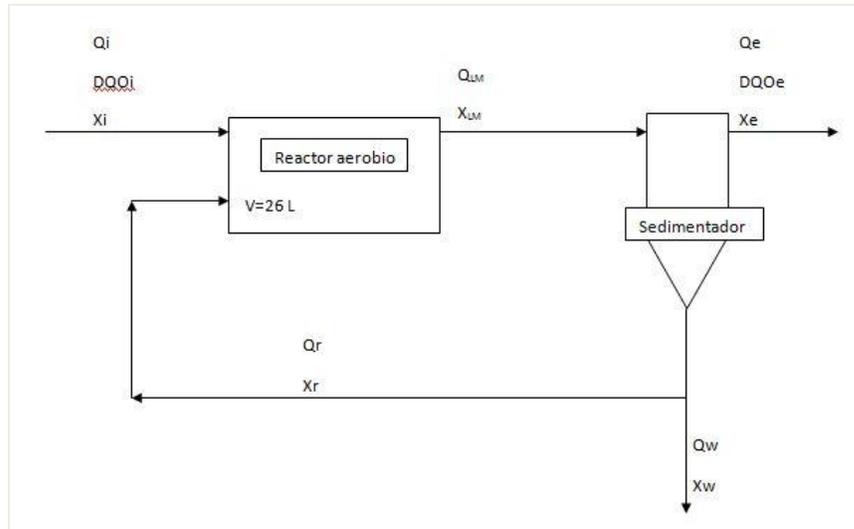


Ilustración 13: Esquema de operación del sistema LAC.

Se consideró una eficiencia de remoción de DQO de un 95%, así como una biomasa de entrada o de afluente (X_i) y de salida o de efluente (X_e) despreciable. Además de esto, dos parámetros fueron fijados: el flujo de afluente (Q_i) en 2,4 L/h y la fracción de recirculación $\alpha = 0,82$ (Metcalf, 1998)

Lo primero que es posible calcular es el tiempo de residencia hidráulico (TRH) a través de $TRH = V_{\text{reactor}}/Q_i$, lo que arroja un valor de 10,83 h.

El flujo de recirculación (Q_r) se obtiene multiplicando Q_i por α y el flujo del licor de mezcla (Q_{LM}) corresponde a la suma de Q_i y Q_r . Finalmente, el flujo del efluente (Q_e) se obtiene a partir del siguiente balance de DQO global:

$$Q_e \cdot DQO_e = Q_i \cdot DQO_i \cdot (1 - 0,95)$$

La biomasa del reactor (X_{LM}) es un parámetro que se mantendrá constante en el valor deseado una vez que se alcance el estado estacionario, mientras que la biomasa del lodo de recirculación (X_r) y de purga (X_w) se obtienen desde un balance de masa en el reactor aerobio:

$$\text{Con } X_r = X_w$$

$$\text{Acumulación} = \text{Biomasa de Entrada} - \text{Biomasa de Salida}$$

$$0 = (X_r \cdot Q_r) - (X_{LM} \cdot Q_{LM})$$

Despejando X_r ,

$$X_r = (X_{LM} \cdot Q_{LM}) / Q_r$$

El flujo de lodo a purgar (Q_w) se calcula a partir de un balance de masa global que considera un rendimiento $Y_{x/s}$ de 0,4

$$Q_w \cdot X_w = (Q_i \cdot DQO_i - Q_e \cdot DQO_e) \cdot Y_{x/s}$$

En dónde $(Q_i \cdot DQO_i - Q_e \cdot DQO_e)$ representa el DQO consumido.

5.4.2 Puesta en marcha del sistema BRM

La puesta en marcha para el sistema BRM sigue el mismo método que LAC pero considerando que el volumen del reactor es de 50 L, $Q_i = 4,8$ L/h, $Y_{x/s}$ de 0,04 y que no existe recirculación, como se representa en el diagrama de la siguiente ilustración.

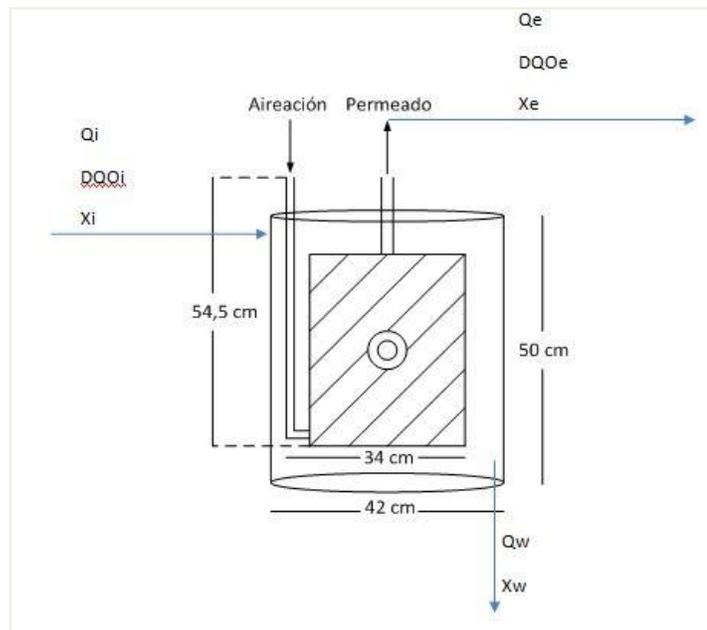


Ilustración 14: Esquema de operación del sistema BRM.

Capítulo 6. RESULTADOS

6.1 Cinéticas de ozonización de lodo en *batch*

Se realizó un set de ensayos *batch* con el objetivo de evaluar bajo qué condiciones se obtenía la mejor relación entre porcentaje de degradación de lodos y dosis de ozono. Se estudiaron tres variables distintas: pH, dosis de ozonización y alimentación de ozono (continua o intermitente), cuya esquematización se muestra en la ilustración 15. Se operó con tiempos de reacción entre 30 minutos y tres horas como tiempo máximo. El indicador de respuesta a los estudios fue la degradación de biomasa observada como la diferencia entre la concentración inicial de SSV y la obtenida a un tiempo determinado de reacción.

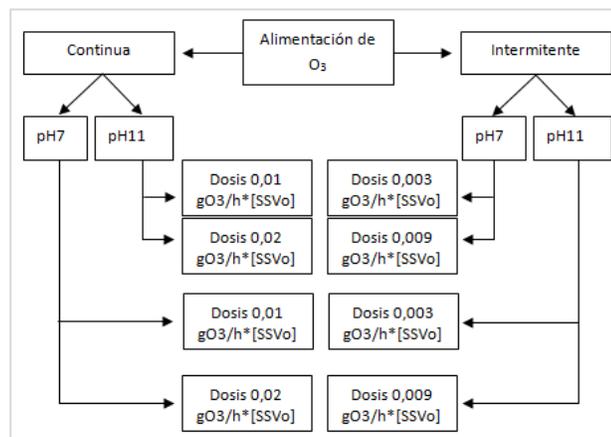
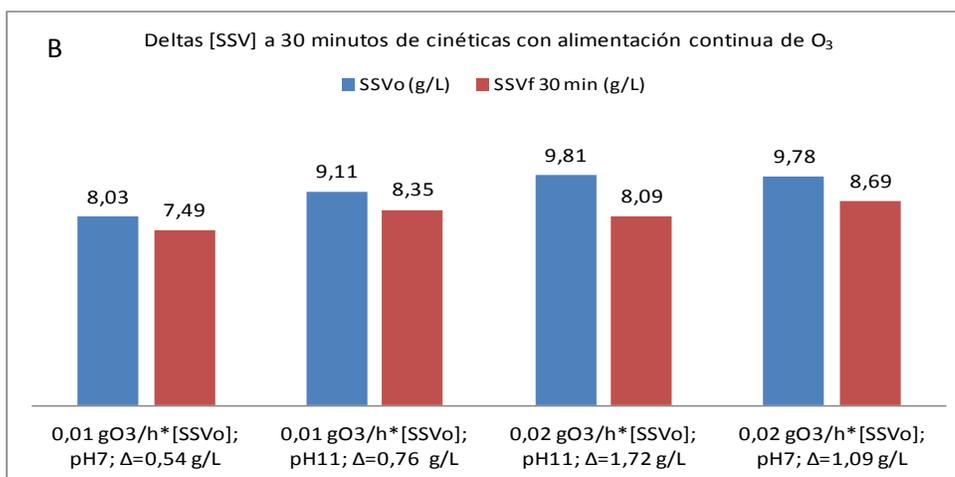
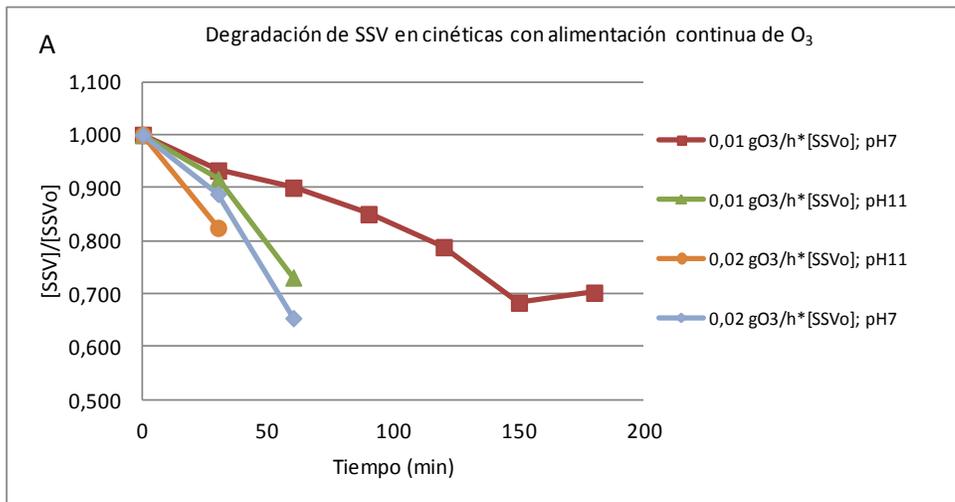


Ilustración 15: Esquema de variables para cinéticas *batch*.

A continuación se muestran los resultados obtenidos al utilizar alimentación continua de ozono.



C

pH	Dosis de O ₃ (gO ₃ /h* [SSVo])	Dosis de O ₃ (gO ₃ /h* gSSTo)	Dosis de O ₃ al tiempo total (gO ₃ /gSSTo)	Dosis de O ₃ 30 min (gO ₃ /gSSTo)
7	0,01	0,01	0,02	0.003
11	0,01	0,01	0,01	0.003
11	0,02	0,01	0,01	0.007
7	0,02	0,02	0,02	0.008

Ilustración 16: A) Cinéticas de degradación de SSV realizada con alimentación continua de ozono, dosis 0,01 ó 0,02 gO₃/h* [SSVo], y pH 7 u 11. B) Degradación de SSV (Δ SSV) obtenidos hasta los 30 minutos de duración de cada cinética con alimentación continua de ozono. C) Equivalencia de dosis de ozono para las cuatro cinéticas en distintas unidades.

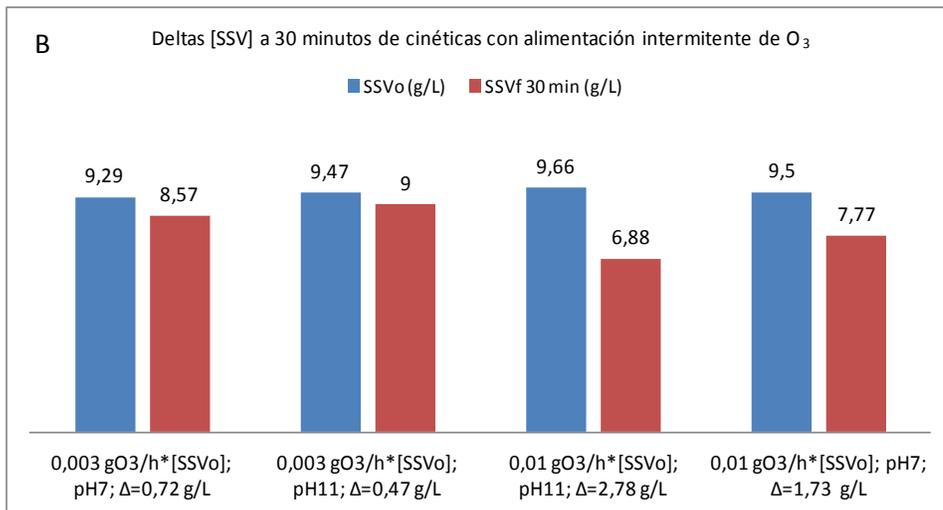
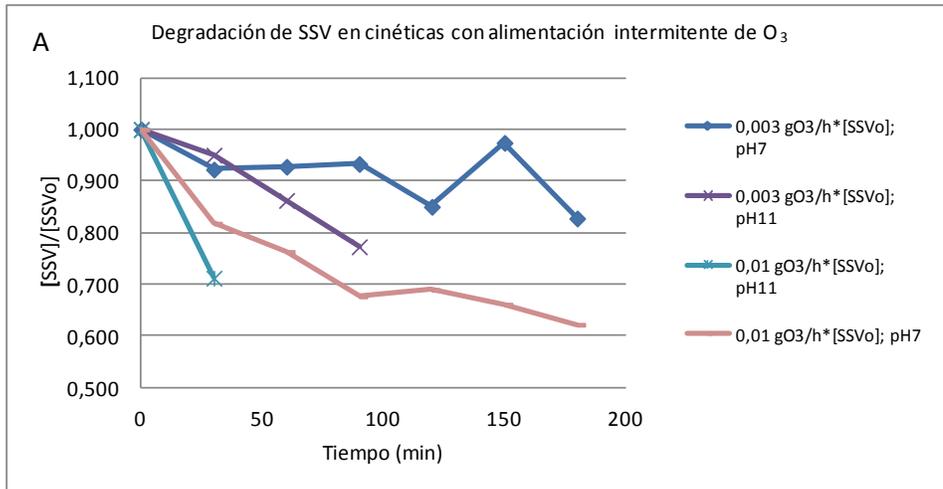
La ilustración 16 muestra las cinéticas de degradación, la disminución de [SSV] en gráfico de barras y la conversión de cada dosis en tres unidades de cuantificación distintas: $gO_3/gSSTo$ (ampliamente utilizada en la literatura), $gO_3/h \cdot gSSTo$ (misma que la anterior pero normalizada además por el tiempo de reacción) y $gO_3/h \cdot [SSVo]$ (unidad que considera SSV en vez de SST y que también normaliza el tiempo y volumen de reacción). Al mirar los resultados con la última unidad mencionada se puede explicar por qué algunas cinéticas degradan más que otras y al ordenarlas de menor a mayor degradación se obtiene lo siguiente:

Alimentación continua de Ozono							
$gO_3/h \cdot [SSVo]$	0,01+ pH7	<	0,01+ pH11	<	0,02+ pH7	<	0,02+ pH11
gSSV/L degradados	0,54		0,76		1,09		1,72

Tabla 5: Orden creciente de eficiencia de degradación de cinéticas con alimentación continua de ozono.

De esta tabla se puede observar que respecto a la condición basal de pH 7 y dosis de $0,01 gO_3/h \cdot [SSVo]$, la dosis de O_3 tiene un efecto más importante que el pH y que al combinar dosis de O_3 más altas y pH más básicos sus efectos son aditivos.

Los resultados con alimentación de ozono en forma intermitente son los siguientes:



C

pH	Dosis de O ₃ (gO ₃ /h*[SSVo])	Dosis de O ₃ (gO ₃ /h*[SSVo])	Dosis de O ₃ al tiempo total (gO ₃ /gSSTo)	Dosis de O ₃ 30 min (gO ₃ /gSSTo)
7	0,003	0,003	0,008	0,003
11	0,003	0,003	0,004	0,003
11	0,009	0,008	0,004	0,008
7	0,009	0,008	0,024	0,008

Ilustración 17: A) Cinéticas de degradación de SSV realizada con alimentación intermitente de ozono, dosis 0,003 ó 0,01 gO₃/h*[SSVo], y pH 7 u 11. B) Degradación de SSV (Δ SSV) obtenidos hasta los 30 minutos de duración de cada cinética con alimentación intermitente de ozono. C) Equivalencia de dosis de ozono para las cuatro cinéticas en distintas unidades.

En la ilustración 17 es válido el mismo análisis sobre las unidades de medición de dosis usadas por lo que al compararlas directamente en $\text{gO}_3/\text{h}^*[\text{SSVo}]$ se observa lo siguiente:

Alimentación intermitente de Ozono							
$\text{gO}_3/\text{h}^*[\text{SSVo}]$	0,003+ pH11	<	0,003+ pH7	<	0,01+ pH7	<	0,01+ pH11
gSSV/L degradados	0,47		0,72		1,73		2,78

Tabla 6: Orden creciente de eficiencia de degradación de cinéticas con alimentación intermitente de ozono.

La modalidad de alimentación de ozono al sistema en forma intermitente permitió disminuir las dosis obtenidas en continuo a la mitad. Además, el efecto degradativo de la dosis por sobre el pH se observa más claramente porque a la menor dosis el efecto del cambio de pH es mínimo e inverso al esperado. Así mismo, el efecto aditivo entre dosis y pH altos también se observa mejor, logrando la mayor degradación con estas condiciones.

Para comparar la modalidad de alimentación de ozono se debe poner atención en las experiencias que mantienen la misma dosis y pH como se ve en la siguiente tabla. Aquí se observa que la

degradación de biomasa es más de tres veces mayor alimentando el ozono en forma intermitente que en forma continua.

Alimentación continua de Ozono							
gO ₃ /h*[SSVo]	0,01+ pH7	<	0,01+ pH11	<	0,02+ pH7	<	0,02+ pH11
gSSV/L degradados	0,54		0,76		1,09		1,72
Alimentación intermitente de Ozono							
gO ₃ /h*[SSVo]	0,003+ pH11	<	0,003+ pH7	<	0,01+ pH7	<	0,01+ pH11
gSSV/L degradados	0,47		0,72		1,73		2,78

Tabla 7: Comparación entre eficiencias de alimentación de ozono en forma continua e intermitente.

Por otro lado, es importante también hacer notar la razón por la cual las experiencias realizadas tienen tiempos de duración distintos. Esto se debe a que reacciones que degradan más en un menor tiempo producen una alta generación de espuma como resultado de la liberación de proteínas (la que a su vez es resultado de la lisis celular) que bajan la tensión superficial del agua. La espuma generada causa problemas operacionales, como la obstrucción de mangueras que impiden finalizar las cinéticas (Anexo 11.3). Por lo tanto, si bien combinaciones de dosis mayores, alimentación intermitente y pH básicos podrían lograr mejores velocidades de degradación, se debe manejar la espuma y además evaluar el impacto económico que un ajuste previo de pH causaría a mayor escala.

A continuación se presenta la comparación entre la degradación de SST, SSV y la razón SSV/SST (que indica la proporción de biomasa respecto a los sólidos suspendidos totales) en tres cinéticas distintas: 1) Mejor cinética de degradación con alimentación continua, 2) Mejor cinética de degradación con alimentación intermitente y 3) Cinética operacionalmente viable.

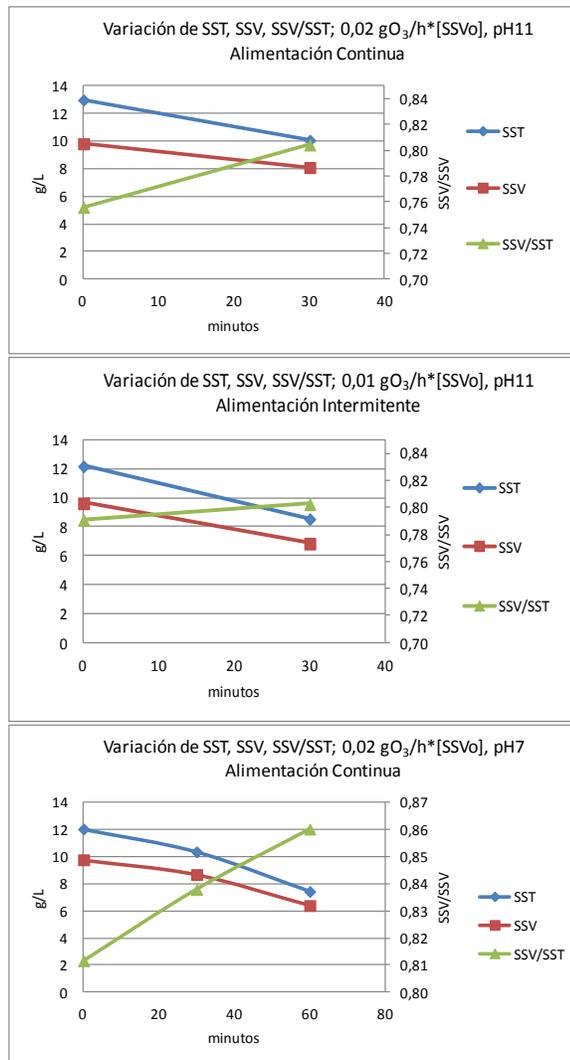


Ilustración 18: Variación de SST, SSV y SSV/SST.

Debido a que SSV/SST aumenta al final de las cinéticas y que por ende hay mayor proporción de biomasa respecto a los sólidos totales, es posible observar que existe preferencia por parte del ozono para reaccionar con la parte inorgánica del lodo frente a la orgánica.

Los gráficos correspondientes al seguimiento de DQOs se encuentran en anexo 11.4. En ellos se observa el mismo comportamiento entre la relación de dosis y pH que en las cinéticas de degradación de SSV.

Como resultado de los ensayos *batch* se diseñó una nueva columna de contacto que minimizara los problemas con la espuma y se determinó $0,02 \text{ gO}_3/\text{gSSTo}$ ó $\text{gO}_3/\text{h}^*[\text{SSVo}]$ como dosis que será usada en los ensayos que integran la ozonización a las configuraciones de tratamiento LAC y BRM con el objetivo de establecer el desempeño de las tecnologías LAO_3 y $\text{LA}+$, respectivamente.

6.2 Sistemas continuos de tratamiento LAC y BRM en condiciones óptimas de operación

Para lograr la obtención de los parámetros óptimos de ambos sistemas en estado estacionario, es necesario purgar la cantidad calculada de lodo y variarla de acuerdo al monitoreo paralelo de la evolución de X_{LM} y DQO_e hasta que éstos se mantengan constantes en el tiempo.

Los siguientes gráficos muestran el seguimiento de X_{LM} y DQO_e en el tiempo del sistema LAC hasta alcanzar estado estacionario.

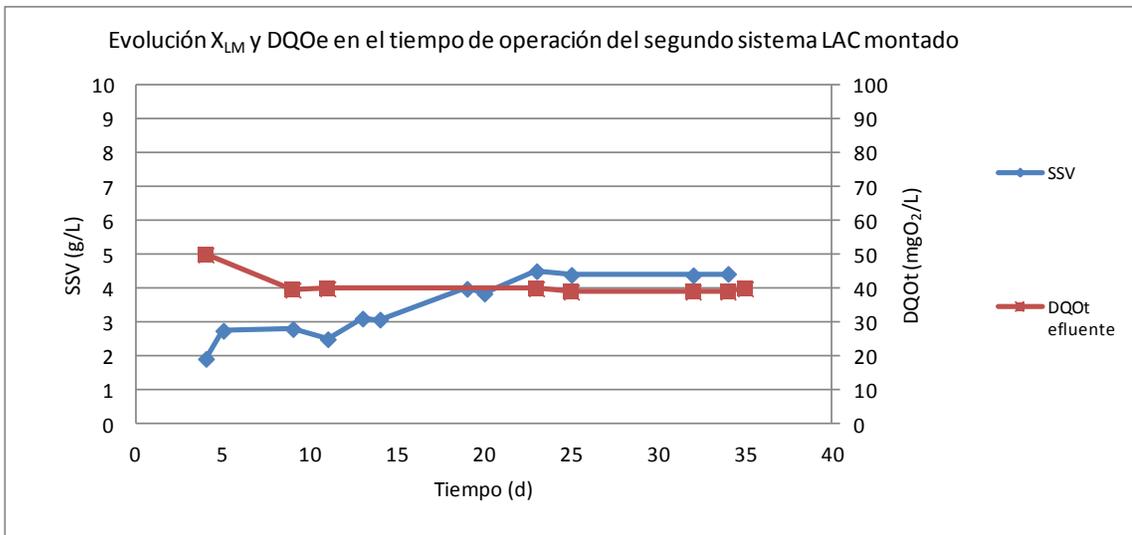
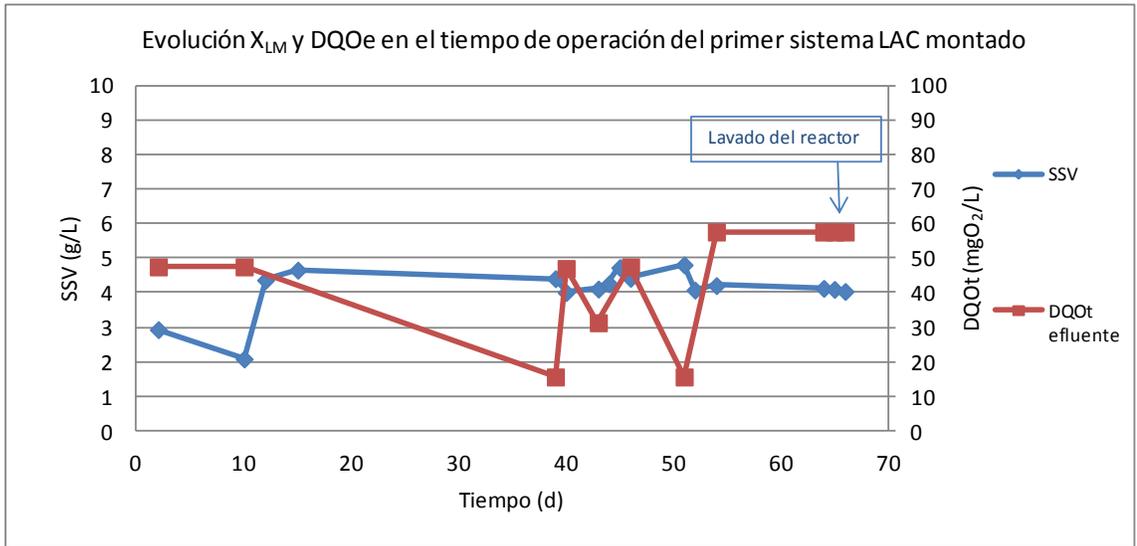


Ilustración 19: Monitoreo X_{LM} y DQOe en el sistema LAC.

El gráfico superior de la ilustración 19 corresponde al primer sistema LAC montado y operado, el cuál fue abortado a pesar de haber alcanzado estado estacionario porque en la última semana de operación se produjo el fenómeno conocido como *bulking*. Es decir, crecimiento de microorganismos filamentosos que impiden una correcta sedimentación de los lodos y por lo tanto se pierden por arrastre del agua tratada que sale del sistema (ver fotografías en anexo 11.5). En el gráfico inferior se muestra el segundo sistema LAC montado hasta alcanzar estado estacionario. Éste debió comenzar desde cero con una nueva inoculación y fue monitoreado microscópicamente para determinar con anticipación un posible crecimiento de microorganismos filamentosos.

En la siguiente ilustración se muestra el seguimiento de X_{LM} y DQO_e en el tiempo del sistema BRM hasta alcanzar estado estacionario.

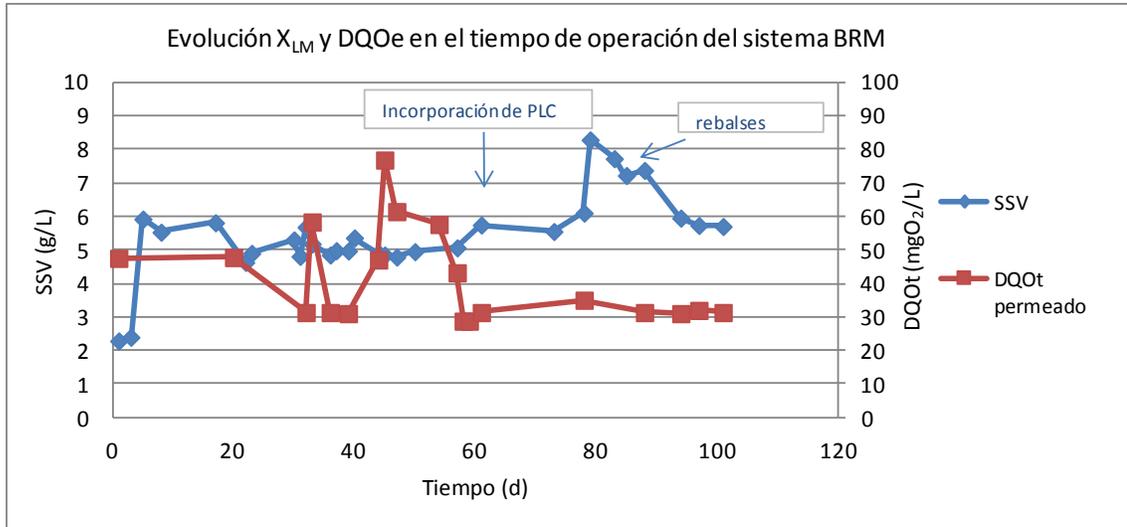


Ilustración 20: Monitoreo X_{LM} y DQOe en el sistema BRM.

Acá es importante destacar por un lado la incorporación de un sistema PLC (automatizador) que permitió implementar un funcionamiento autónomo de la membrana de ultrafiltración con ciclos de “permeado-reposo-retrolavado” utilizando la misma agua tratada generada y por otro la optimización de los tiempos de los ciclos recomendados por el proveedor de la membrana (ver detalle en anexo 11.6). Con el PLC en funcionamiento hubo un rápido aumento de biomasa y posteriormente se muestra que hubo un rápido descenso de ella debido a 2 rebalses del sistema. La medida correctora fue el cambio de membrana, ya que la primera estaba colmatada previa instalación de PLC.

En la siguiente tabla se presenta un resumen de los parámetros operacionales de trabajo obtenidos para ambos sistemas al alcanzar estado estacionario.

Variable	LAC	BRM
Volumen de Trabajo, L	26	50
Flujo de alimentación, L/d	2,4	4,8
Carga orgánica, g/L*d	1,2	1,2
Tiempo de retención hidráulico (TRH), d	0,45	0,43
Tiempo de retención de sólidos (TRS), d	133,56	384,62
Flujo de purga (Qw), mL/d	100	130
Rendimiento biomasa, sustrato (Yx/s), Kg/Kg	0,7	0,3
Temperatura, C°	20	20
pH	7,5 ± 5	7,5 ± 5
Flux, L/h*m ²		16
Oxígeno Disuelto (OD), mg/L	≥ 2	≥ 2

Tabla 8: Parámetros operacionales de los sistemas LAC y BRM en estado estacionario.

6.3 Sistemas LAO₃ y LA+, desempeños biológicos, químicos y operacionales antes y después de incorporar ozonización

Con ambos sistemas operando en estado estacionario (LAC estableciendo la línea base y BRM reflejando la eficiencia de la técnica de metabolismo de mantención en la reducción de lodos y calidad de agua tratada) se dio paso a la incorporación de la ozonización transformando a LAC en LAO₃ y BRM en LA+ para evaluar el aporte de la técnica de lisis-crecimiento crítico por sí sola y en conjunto con la de metabolismo de mantención, respectivamente.

6.3.1 Degradación de SSV en LAO₃ y LA+

El tiempo de reacción fue de 2 horas y la dosis de ozono utilizada inicialmente fue 0,02 gO₃/gSSTo ó 0.003-0.005 gO₃/h*[SSVo]. Para estas cinéticas, los valores de dosis en gO₃/gSSTo y gO₃/gSSTo no son equivalentes ni cercanas porque el volumen de reacción es de 350 mL (menor a 1L) y por lo tanto los gramos totales a reaccionar son distintos a la concentración de SSTo.

Los porcentajes de degradación obtenidos durante el periodo de ozonización a dosis crecientes de ozono se muestran en la siguiente tabla.

Dosis de ozono						Degradación obtenida SSV (%)	
gO ₃ /gSSTo		gO ₃ /h*gSSTo		gO ₃ /h* [SSVo]		LAO ₃	LA+
LAO ₃	LA+	LAO ₃	LA+	LAO ₃	LA+		
0.02	0.01	0.01	0.01	0.003	0.005	18	43
0.02	0.01	0.01	0.01	0.004	0.005	11	61
-	0.02	-	0.01	-	0.004	-	28
-	0.03	-	0.01	-	0.007	-	16
0.06	0.07	0.03	0.04	0.01	0.017	10	15
0.09	0.12	0.04	0.06	0.016	0.028	12	20

Tabla 9: Comparación de degradación de purga de lodos en sistemas LAO₃ y LA+.

El sistema LAO₃ fue ozonizado por 19 días durante los cuales la dosis promedio utilizada fue 0,048 gO₃/gSSTo ó 0,008 gO₃/h*[SSVo], mientras que la degradación de SSV promedio obtenida fue 12,8% con [SSVo]=9,2 g/L y el DQOs promedio devuelto al reactor fue de 126,3 mO₂/L.

El sistema LA+ fue ozonizado por 22 días durante los cuales la dosis promedio utilizada fue 0,043 gO₃/gSSTo ó 0,011 gO₃/h*[SSVo], mientras que la degradación de SSV promedio obtenida fue

30,5% con $[SSV_0]=5,5$ g/L y el DQOs promedio devuelto al reactor fue de 556 mO_2/L .

La variación de SSV durante y después de la ozonización tanto en LAO_3 como $LA+$ se destacan en los siguientes gráficos.

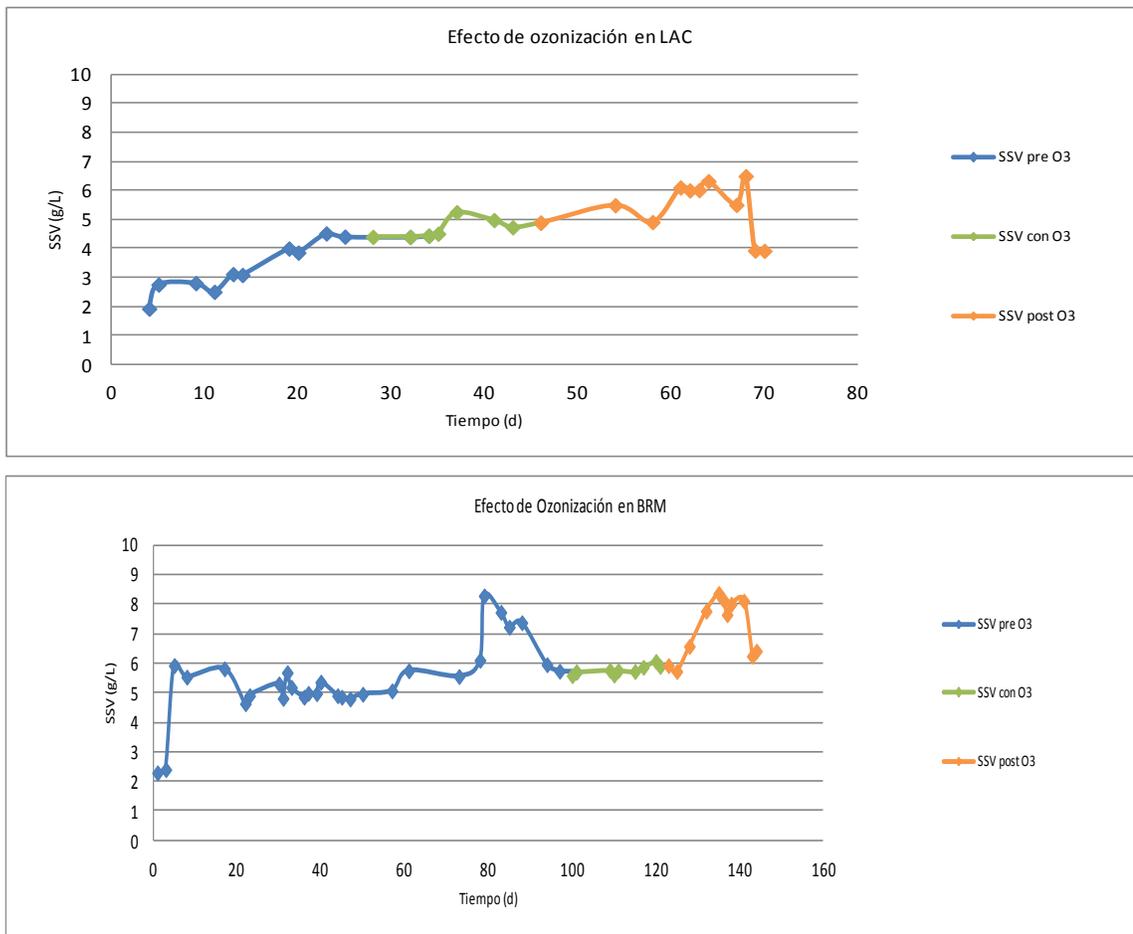


Ilustración 21: Efecto de Ozonización en los sistemas LAC y MBR.

Esta ilustración muestra que no hay un aumento de SSV significativo durante el período de ozonización, a pesar de no haber realizado purgas de los sistemas. Sin embargo, una vez que se detiene el período de ozonización, se genera un aumento considerable de biomasa. Esto implica que devolver lodo ozonizado a los reactores produce un mecanismo de control del rendimiento biomasa-sustrato $Y_{x/s}$.

6.3.2 Efecto en la calidad del agua tratada de la ozonización en LAO_3 y $LA+$

A continuación se muestra una tabla resumen que señala todos los parámetros químicos y biológicos (que tienen un impacto en la calidad del agua tratada) a comparar en los reactores, antes y después de incluir la ozonización.

Parámetros de comparación		DS90	Medio de Alimentación	Condición pre-ozonización		Condición post-ozonización	
				LAC	BRM	LAO ₃	LA+
Medidos en el Reactor	Tasa de Actividad Respiratoria(OUR: mgO ₂ /L*h)	-	-	26.04	22.32	38.34	26.82
	PMS (mgO ₂ :DQO/L)	-	-	-	191.5±74.8	-	258.7±55.7
Medidos en agua de entrada y salida de los sistemas	Demanda Bioquímica de oxígeno (DBO ₅ : mgO ₂ /L)	35	258	65	2.61	68.5	1.7
	Demanda Química de Oxígeno (DQO: mgO ₂ /L)	-	550	39	31.44	34.75	35.48
	Nitrógeno Total (mg/L)	50	30	17.5	20	42	25
	Coliformes Totales (NMP/100mL)	1000	-	> 1.6x10 ²	1.1x10 ¹	1.6x10 ⁴	2
	Metales Pesados (mg/L; *=límite de detección):						
	Cd	0.01	-	< 0.001*	< 0.001*	< 0.001*	< 0.001*
	Zn	3	-	0.04	0.03	0.04	0.07
	Pb	0.05	-	< 0.03*	< 0.03*	< 0.03*	< 0.03*
	Cr	0.05	-	< 0.01*	< 0.01*	< 0.01*	< 0.01*
Cu	1	-	< 0.01*	0.01	< 0.01*	0.01	
Ni	0.2	-	< 0.01*	< 0.01*	< 0.01*	< 0.01*	

Tabla 10: Comparación de parámetros químicos y biológicos antes y después de introducir ozonización a los sistemas LAC y BRM.

En general se observa que el sistema LA+ fue superior que LAO₃ al mantener los parámetros químicos y biológicos en regla con la normativa.

Los gráficos correspondientes a PMS y OUR se muestran en el anexo 11.7 y 11.8, respectivamente. Los PMS no se

incrementaron significativamente en LA+, pero siempre se mantuvieron con valores altos sin provocar colmatación de la membrana que no pudiera ser revertida con cada ciclo optimizado de “permeado-reposo-retrolavado”. Por otro lado OUR aumento, indicando que no se produjo un efecto de toxicidad en los reactores.

Visualmente, el agua tratada obtenida de ambos sistemas se puede observar en la siguiente imagen.



Ilustración 22: Agua tratada con el sistema LAO_3 a la izquierda y con el sistema LA+ a la derecha.

En la ilustración 22 se observa claramente que la membrana de ultrafiltración retiene más flóculos en suspensión que el sedimentador convencional utilizado en LAO₃.

Además, es importante destacar que el seguimiento microscópico permitió identificar especies que reflejaron el estado de los reactores de acuerdo a su estabilidad y aumento de carga orgánica. A continuación se presentan algunos ejemplos que pueden ser vistos con mayor detalle en el video que contiene el material acompañante.

LAC		
<p>Pre O₃,</p> <p>Nemátodos</p> <p>indican alto TRS</p>		
<p>Post O₃,</p> <p>sésil bacterívoro</p> <p>asociado a</p> <p>choques de</p> <p>carga orgánica</p> <p>en el reactor</p>		

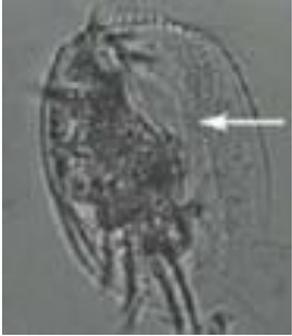
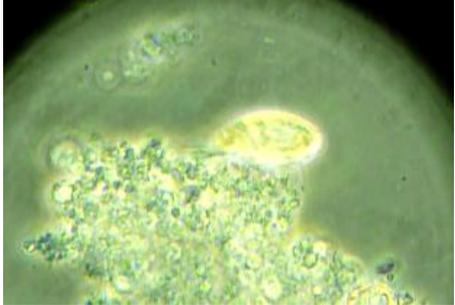
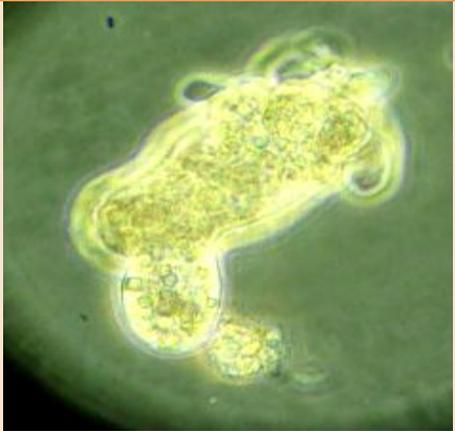
BRM		
<p>Pre O₃,</p> <p>Reptante</p> <p>bacterívoro</p> <p>aguas residuales</p> <p>poco cargadas</p>		
<p>Post O₃,</p> <p>Ameba desnuda</p> <p>asociado a</p> <p>inestabilidad en</p> <p>la carga</p> <p>orgánica del</p> <p>reactor</p>	<p>GBS</p>  <p>c</p>	

Ilustración 23: Microfauna de los sistemas LAC y BRM (Rodríguez, 2009).

6.4 Reducción en la producción de lodos en los sistemas LAO₃ y LA+

Se debe recordar que durante el período de ozonización no hubo purga de lodos de ninguno de los sistemas, pues todo el volumen fue ozonizado y posteriormente devuelto a los reactores.

Esquemáticamente, los factores importantes a tomar en cuenta para calcular el efecto de la ozonización en la purga mediante comparación de masa total en cada sistema pre y post O₃ son:

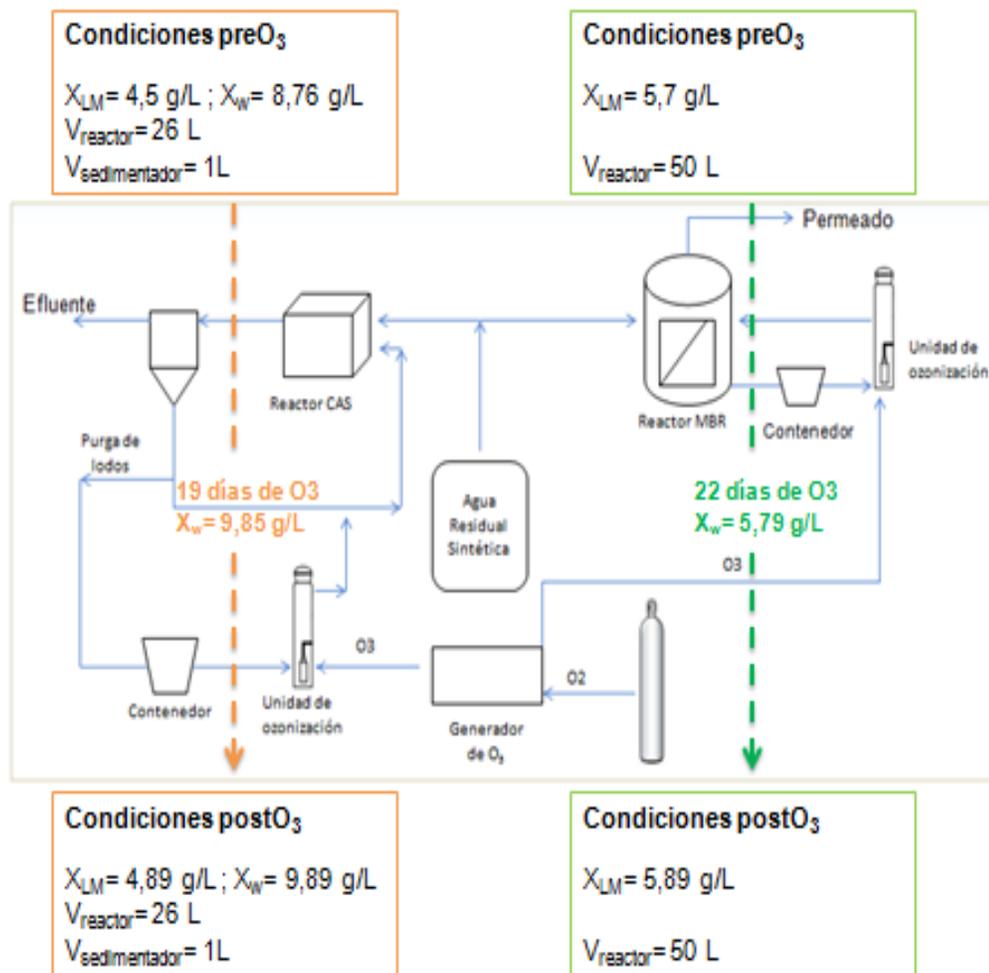


Ilustración 24: Condiciones previas y posteriores a la ozonización en ambos sistemas.

Para LAO₃:

1. Gramos iniciales totales de biomasa

$$(X_{LM} * V_{\text{reactor}}) + (X_w * V_{\text{sedimentador}}) = (4,5 * 26) + (8,76 * 1) = \mathbf{125,76 \text{ g}}$$

2. Gramos finales totales de biomasa

$$(X_{LM} * V_{\text{reactor}}) + (X_w * V_{\text{sedimentador}}) = (4,89 * 26) + (9,89 * 1) = \mathbf{137,03 \text{ g}}$$

3. Exceso de gramos de biomasa producidos

$$2 - 1 = 137.03 \text{ g} - 125.76 \text{ g} = \mathbf{11,27 \text{ g}}$$

4. Conversión de gramos en exceso a mL en exceso que se debieron haber purgado con $X_w = 9,85 \text{ g/L}$

$$9,85 \text{ g} \longrightarrow 1000 \text{ mL}$$

$$11,27 \text{ g} \longrightarrow X \text{ mL}$$

$$\mathbf{X = 1144,16 \text{ mL}}$$

5. Considerando los el tiempo de ozonización=19 días

$$\text{Purga diaria} = 1144,16 \text{ mL} / 19 \text{ días} = \mathbf{60,22 \text{ mL/d}}$$

Para LA+ considerando la razón 1:2:

1. Gramos iniciales totales de biomasa

$$(X_{LM} * V_{\text{reactor}}) = (5,7 * 26) = \mathbf{148,2 \text{ g}}$$

2. Gramos finales totales de biomasa

$$(X_{LM} * V_{\text{reactor}}) = (5,89 * 26) = \mathbf{153,14 \text{ g}}$$

3. Exceso de gramos de biomasa producidos

$$2 - 1 = 148,2 \text{ g} - 153,14 \text{ g} = \mathbf{4,94 \text{ g}}$$

4. Conversión de gramos en exceso a mL en exceso que se debieron haber purgado con $X_w = 5,79 \text{ g/L}$

$$5,79 \text{ g} \longrightarrow 1000 \text{ mL}$$

$$4,94 \text{ g} \longrightarrow X \text{ mL}$$

$$\mathbf{X = 853,2 \text{ mL}}$$

5. Considerando los el tiempo de ozonización=22 días

$$\text{Purga diaria} = 853,2 \text{ mL} / 22 \text{ días} = \mathbf{38,78 \text{ mL/d}}$$

Con los flujos de purga determinados, es posible calcular tres parámetros adicionales que dan información sobre el efecto de la ozonización en la producción de biomasa en los reactores aeróbicos de ambos

sistemas: Rendimiento biomasa sustrato Yx/s , Producción de lodos de purga Px y Tiempo de retención celular TRS. Las ecuaciones utilizadas se presentan a continuación.

1. $Yx/s^1 = Qw \cdot Xw / (Qi \cdot DQOi - Qe \cdot DQOe)$ [Kg biomasa/Kg DQO consumido]

2. $Px = Qw \cdot Xw$ [g biomasa/d]

3. $TRS = (V_{\text{reactor}} \cdot X_{LM}) / (Qw \cdot Xw)$ [d]

Debido a que ambos reactores fueron operados con la misma carga orgánica, es decir que recibieron la misma cantidad de sustrato por volumen de trabajo, los resultados entre ambos sistemas son comparables. Además, se debe recordar que LA+ tiene el doble de volumen que LAO₃, por lo que los cálculos se realizan considerando un volumen de 26 L para el reactor con membranas.

¹ Yx/s es despejado a partir del balance global de masa presentado en la puesta en marcha.

Aislando el efecto de cada estrategia metabólica y combinándolas frente a la línea base representada por LAC, se observan los resultados presentados en la siguiente tabla.

	Línea base, LAC	Lisis-crecimiento críptico, LAO ₃	% cambio respecto a Línea base	Metabolismo de mantención, BRM	% cambio respecto a Línea base	Metabolismo de mantención y Lisis-crecimiento críptico, LA+	% cambio respecto a Línea base
Purga, (mL/d)	100	60,22	-39,78%	65	-35%	38,8	-61,20%
Y _{x/s} , (Kg/Kg)	0,7	0,48	-31,43%	0,3	-57,14%	0,18	-74%
P _x , (g/d)	0,88	0,6	-31,82%	0,37	-58%	0,22	-75,00%
TRS, (d)	133,56	213,47	59,90%	384,62	188%	670,42	402,00%

Tabla 11: Reducción de lodos generado por cada estrategia metabólica.

Considerando todos los parámetros calculados, se observa que la efectividad en la reducción de lodos de la técnica de lisis-crecimiento críptico por sí sola es levemente menor que la de metabolismo por mantención por sí sola. Además los mejores resultados efectivamente se obtienen combinando ambas técnicas.

Capítulo 7. DISCUSIONES

7.1 Cinéticas de ozonización de lodos en *batch*

Las cinéticas de ozonización evaluaron la influencia de tres factores: dosis de ozono, alimentación de ozono y pH, considerando como condiciones bases: alimentación continua, pH7 y 0,01 gO₃/h*[SSVo] (0,003 gO₃/h*[SSVo] en forma intermitente). Se observó que al alimentar en forma continua o intermitente, la dosis de ozono marca un efecto mayor que el pH. Sin embargo, cuando las dosis más altas se combinan con un pH básico, 11 en este caso, los efectos son aditivos. Esto se puede ver con detalle en la siguiente ilustración.

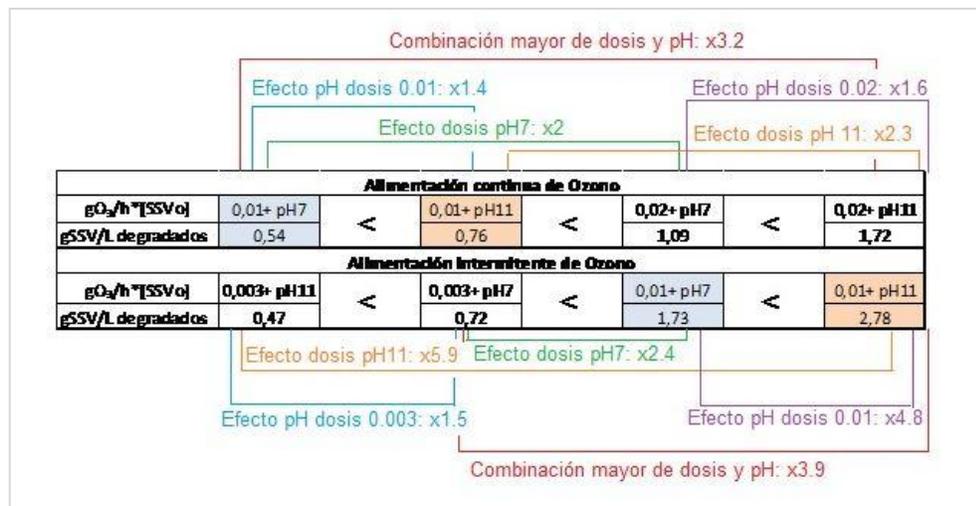


Ilustración 25: Comparación de efecto de dosis v/s pH.

Si tomamos como ejemplo la alimentación continua, se ve que subiendo sólo la dosis de ozono, la degradación aumenta al doble, subiendo sólo el pH, la degradación aumenta 1,4 veces. En cambio, subiendo ambos parámetros la degradación aumenta 3,2 veces. Esto podría ser explicado por la reacción directa del ozono, en donde éste reacciona selectivamente con compuestos no saturados y grupos aminos, además esto es favorecido en medios levemente ácidos. Esta reacción, sin embargo, no es rápida y por esta razón es que el efecto del pH se hace notorio en presencia de mayores dosis de ozono. Esto se debe a que pH básicos favorecen la vía radicalaria del ozono porque el ozono reacciona con aniones hidróxidos disponibles en el medio y genera radicales hidroxilos que oxidan sustratos en forma no selectiva y lo hace 10^9 más rápido que el ozono (Domenech, 2004; Rodríguez, 2003).

También se pudo determinar que al comparar la degradación a la misma dosis y pH, pero con distinta alimentación, la modalidad intermitente degrada tres veces más biomasa que en forma continua (específicamente 3,2 veces más a pH 7 y 3,6 veces más a pH 11). Esto también se podría explicar por la reacción radicalaria porque ésta puede continuar cíclicamente mientras no encuentre inhibidores y además, sin tener un input constante de ozono, los radicales no tendrían competencia por sustratos y

podrían continuar su reacción cíclica. Por otro lado, aplicar ozono en forma continua satura al sistema y parte del ozono sale de la columna sin reaccionar, lo cual se minimiza al hacerlo en forma intermitente.

La razón SSV/SST indica la proporción de biomasa respecto a los sólidos suspendidos totales. Su seguimiento mostró que la degradación de SSV no fue del todo predominante porque esta razón aumentó a lo largo de las cinéticas, es decir que parte importante de la fracción inorgánica también fue disminuida. En la experiencia con alimentación continua, $0.02 \text{ gO}_3/\text{h} \cdot [\text{SSVo}]$ y pH 7, la razón SSV/SST pasó de 81% a 84%. En la misma situación pero con pH 11, ésta cambió de 75% a 80%. Sin embargo, con la combinación más eficiente de alimentación, dosis y pH, esto es alimentación intermitente, dosis de $0.01 \text{ gO}_3/\text{h} \cdot [\text{SSVo}]$ y pH 11, la degradación de ambas fracciones fue mucho más similar porque la razón comenzó en 78% y terminó casi en 80%.

La fracción orgánica de los lodos está representada principalmente por biomasa y ésta a su vez por bacterias, por lo que se debe tomar en cuenta cuál es su estructura para conocer su susceptibilidad a reaccionar con el ozono. Para las bacterias Gram positivo corresponde a una

gruesa pared celular compuesta por peptidoglicán (capas de polisacáridos enlazados por puentes peptídicos y estabilizados por ácidos teicoicos y lipoteicoicos) y para las Gram negativo esta capa es más delgada pero tienen una membrana celular externa adicional con lipopolisacáridos (LPS). En estos polímeros se pueden encontrar dobles enlaces C=O y P=O que pueden ser blanco del ozono como se puede observar a continuación.

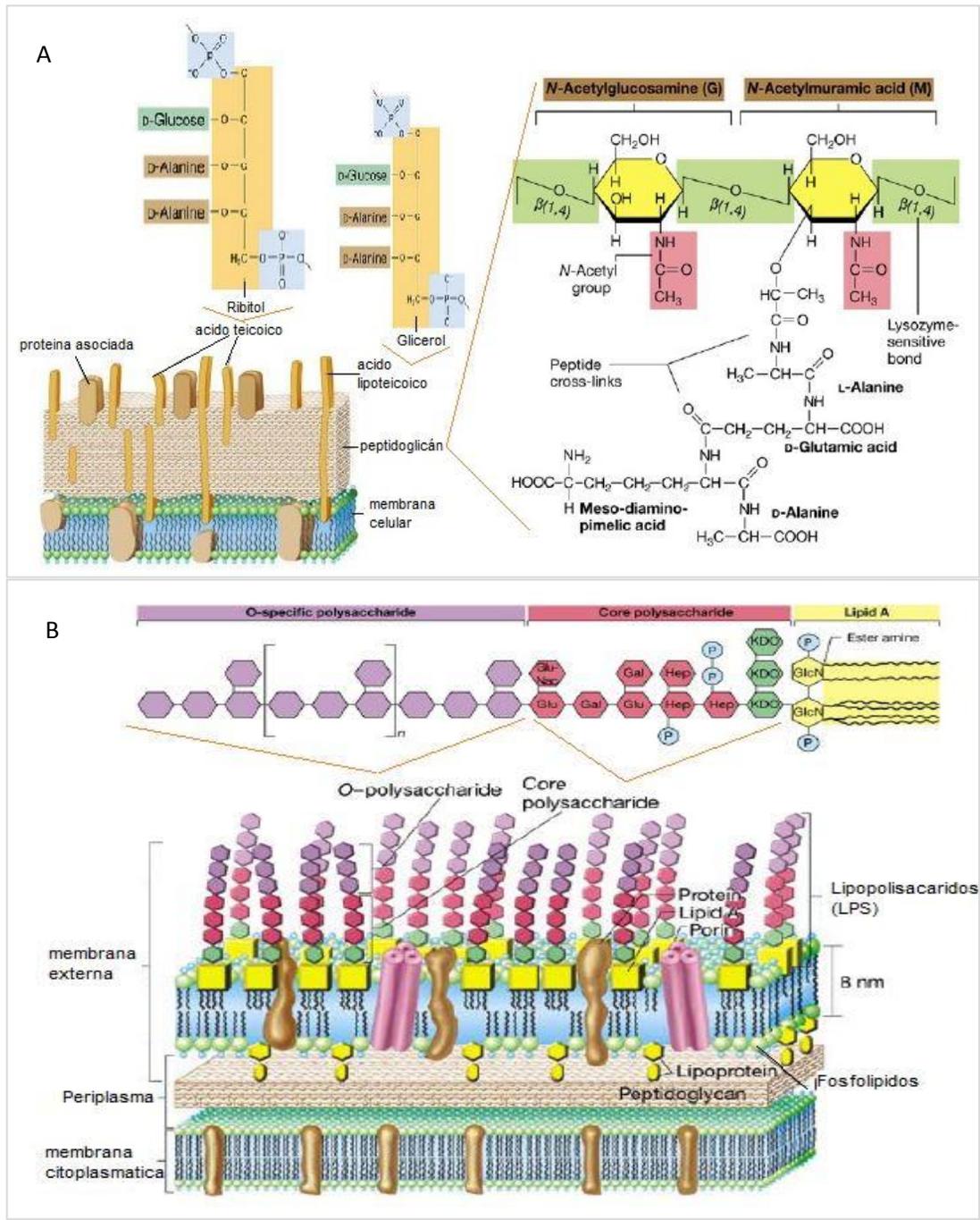


Ilustración 26: Composición de la envoltura de bacterias Gram positivo (A) y Gram negativo (B).

Así mismo, el ozono es un poderoso oxidante para especies inorgánicas reducidas y reacciona en forma directa con ellas. Se utiliza principalmente para tratar Fe^{2+} y Mn^{2+} logrando formar sus óxidos insolubles (Perdigón, 2014).



Se puede entonces decir que en las cinéticas donde predominó la degradación de la fracción inorgánica, también hubo predominancia de la reacción directa del ozono.

Finalmente, respecto a las condiciones experimentales escogidas para trabajar en el objetivo específico tres, se privilegió utilizar las que fueran más viables operacionalmente, escalablemente y que a su vez mostraran poder de degradación.

7.2 Sistema continuo de tratamiento LAC y BRM en condiciones optimas de operación

En esta etapa del estudio ambos reactores fueron operados de acuerdo a lo establecido en los balances de masa y alimentados con agua residual sintética urbana.

En el primer sistema LAC se alcanzó estado estacionario con una concentración de SSV=4 g/L pero fue abortado debido al rápido crecimiento de microorganismos filamentosos que impiden una correcta sedimentación de los lodos y por lo tanto se pierden por arrastre del agua tratada que sale del sistema. Este fenómeno conocido como *bulking* provocó el lavado completo del sistema en un día, pero el sedimentador mostró problemas de sedimentación crecientes durante una semana. Las plantas de tratamiento de aguas residuales se enfrentan normalmente a este problema y lo manejan con hipoclorito de sodio. Se produce por diversos factores: baja oxigenación baja carga orgánica, grasas, etc. La razón para el presente caso de estudio fue contaminación con un reactor contiguo que mantenía lodo sin alimentación.

El segundo sistema LAC fue inoculado y operado con las mismas condiciones que ya habían logrado llevar al primero a estado

estacionario, por lo que este proceso fue mucho más rápido. El control de microorganismos filamentosos se llevó a cabo microscópicamente.

Los problemas que puedan ocurrir en un sedimentador a causa de microorganismos filamentosos no es una preocupación en un BRM debido a que la membrana lo reemplaza por completo, pero hay otros cuidados que se deben tener presentes, como la colmatación de la membrana. Si ésta se obstruye causa finalmente el rebalse del sistema. Una correcta mantención de ella es necesaria para evitar inconvenientes. Generalmente la mantención se realiza con retrolavados químicos y físicos, pero en este estudio fue comprobado que con una optimización correcta de los ciclos de retrolavados con la misma agua tratada, los procesos químicos de lavado no son necesarios, traduciéndose en un ahorro de insumos y reutilización de los recursos.

Respecto a los parámetros operacionales obtenidos después de alcanzar el estado estacionario, LAC y BRM mantienen una razón de 1:2 en cuanto a volumen de trabajo y flujo de alimentación, por lo que su carga orgánica y TRH son iguales. Sin embargo, como ambos purgan una cantidad distinta de lodo, el TRS e Y_x/s son distintos.

Llama la atención que el tiempo de retención de sólidos de LAC sea tan alto, pero esto sólo se debe a que la purga necesaria en la práctica fue siete veces menor al calculado en los balances de masas. Esto probablemente está influenciado por el medio de alimentación, el cual sólo simula una afluyente real. Por otro lado, se trabajó con una concentración de SSV de 2 g/L más alta a una planta de tratamiento real.

7.3 Degradaciones obtenidas en sistema semicontinuo y calidad del agua

La incorporación de ozono a los sistemas LAC y BRM se realizó en una nueva columna diseñada para superar los problemas de espuma. Lamentablemente, no fue cien por ciento efectiva y se tomaron dos nuevas medidas correctoras: 1) bloquear la espuma producida o 2) recuperarla. La primera opción se hizo con un hisopo instalado en la parte superior de la columna y la segunda con una trampa de lodos ubicada entre la columna y la trampa de KI. Las dos estrategias utilizadas fueron buenas aproximaciones para manejar el problema de la espuma y ninguna destacó por sobre la otra, por lo que ambas pueden ser optimizadas. En el primer caso, además de bloquear la espuma es necesario utilizar algún sistema que libere el lodo que queda atrapado en el

hisopo. En el segundo, se debe mejorar el diseño de la trampa de lodos y minimizar las longitudes de las conexiones usadas.

La dosis de trabajo de ozono inicial fue la escogida en el primer objetivo específico, pero también se utilizaron dosis mayores con el propósito de obtener mayores porcentajes de degradación. Se observó que al ozonizar los lodos de ambos sistemas disminuye el porcentaje de degradación en las distintas cinéticas a pesar que la dosis aumente (en cualquier unidad de medición). De hecho, al ordenar temporalmente las cinéticas (ver la tabla 9) este efecto es más notorio, por lo que es posible pensar que el lodo ya ozonizado y devuelto a los reactores en continuo está ejerciendo un efecto de resistencia traspasable al resto de la biomasa para las siguientes ozonizaciones. Esto puede ocurrir por el desarrollo de una respuesta microbiológica frente a un estrés oxidativo, a la liberación de compuestos químicos inhibidores del ciclo de reacción de ozonización, o la combinación de ambos.

También es importante destacar que los porcentajes de degradación de los lodos provenientes de LAO₃ y de LA+ son muy distintos bajo las mismas condiciones de ozonización, siendo el

sistema BRM el que siempre tiene mayores porcentajes de degradación. Esto se puede deber principalmente a dos razones: 1) [SSVo] y 2) tamaño de flóculos de los lodos de ambos reactores. En el primer caso, la concentración inicial de SSV del sistema LAO₃ fue de 9,2 g/L, mientras que la del sistema LA+ fue de 5,5 g/L. Estos valores son considerados en la unidad de dosis gO₃/h*[SSVo], en donde ambos tipos de lodos recibieron 0,01 gO₃/h*[SSVo] en promedio durante el tiempo de ozonización. Sin embargo, el acceso del ozono a cada flóculo podría ser más difícil si el lodo está más concentrado. En el segundo caso, se observó microscópicamente que el tamaño de los flóculos del lodo del LA+ es aproximadamente 5 veces más pequeño respecto al del lodo del LAO₃, lo que permitiría un acceso más rápido para el ozono o los radicales. Estas dos razones aventajan al lodo del LA+ para ser degradado.

Respecto a los resultados presentados en la tabla 10, los valores de OUR de LAC y BRM en la etapa de pre-ozonización (26 y 22 mgO₂/L*h respectivamente) son muy cercanos a los que presentan la mayoría de los procesos de lodos activados convencional (30 mgO₂/L*h) (Van Haandel *et al.*, 2007) y en la etapa post-ozonización LAO₃ sube a 38 y LA+ a 27 mgO₂/L*h. Debido a que la tasa de actividad respiratoria es una medida indirecta de la toxicidad del medio, se puede decir que la aplicación

de ozono no tuvo un efecto perjudicial en los reactores y que, por el contrario, la biomasa presente en ellos respondió bien al exceso de carga orgánica recibida.

Los valores de PMS no tuvieron cambios significativos causados por efecto de la ozonización ya que antes de incorporar la oxidación del lodo su valor promedio era de 192 ± 75 $\text{mgO}_2\text{DQO/L}$ y posteriormente fue de 259 ± 56 $\text{mgO}_2\text{DQO/L}$. Sin embargo, éstos sí fueron más altos que lo reportado en estudios anteriores (100-150 $\text{mgO}_2\text{DQO/L}$) (Barrientos, 2009). Cabe destacar que bajo estas condiciones la membrana de UF se colmataba rápidamente, hasta que su ciclo de retrolavado con agua tratada fue optimizado.

El nitrógeno total cuantificado en el agua tratada aumentó producto de la ozonización en ambos sistemas, de 17 mg/L a 42 mg/L en LAO_3 y de 20 mg/L a 25 mg/L en LA+ . Es decir que LA+ fue más eficiente removiendo nitrógeno.

Los valores de DQOs se mantuvieron prácticamente constantes en ambos sistemas con alrededor de $30 \text{ mgO}_2/\text{L}$, a pesar de incorporar el proceso de ozonización, lo que implica una remoción de 95% de la carga orgánica. Sin embargo, poco se puede decir respecto a los resultados de DBO_5 y de coliformes totales. Para el primero se tienen valores que doblan los de DQOs en el caso LAC y LAO_3 , mientras que los de BRM y LA+ se encuentran muy cercanos al límite de detección. Para el segundo, la población de coliformes aumentó en LAO_3 desde 10^2 a 10^4 cel/mL, lo que no es algo esperado dado que éstos sólo provenían del lodo traído de la planta de tratamiento de aguas residuales usado como inóculo. Sólo se puede presumir que efectivamente esta población creció y que no fue contenida ni por la biomasa autóctona del lodo ni por la ozonización, o, que los resultados son falsos positivos de la metodología aplicada.

Al evaluar la evolución de los SSV durante el período de ozonización se puede observar que su crecimiento fue mínimo y que una vez terminado este período, su concentración aumentó notoriamente. Es decir que el devolver lodo ozonizado tiene un efecto de control de Y_x/s .

Finalmente, al hacer una comparación de los parámetros evaluados respecto a lo establecido por el DS90, los únicos valores que se encuentran fuera de lo establecido por la norma son los de DBO_5 y coliformes totales de LAO_3 , los cuales ya se discutieron. Adicionalmente se puede observar que $\text{LA}+$, además de cumplir todos los parámetros evaluados, es más eficientemente que LAO_3 , comprobando así que la calidad del agua tratada generada por $\text{LA}+$ es superior que la de LAO_3 .

7.4 Reducción en la producción de lodos en los sistemas LAO_3 y $\text{LA}+$

Durante el período de ozonización no hubo purga de lodos en ninguno de los dos sistemas ya que todo ese volumen fue ozonizado y posteriormente devuelto a los reactores con los distintos porcentajes de degradación obtenidos.

La dosis promedio utilizada en ambos sistemas fue $0,04 \text{ gO}_3/\text{gSSTo}$ ó $0,01 \text{ gO}_3/\text{h}^*[\text{SSVo}]$, la cual se encuentra en el rango inferior de las dosis reportadas en bibliografía de $0,1 \text{ gO}_3/\text{gSST}$ (Kyung *et al.*, 2003) y

0,16 gO₃/gMLSS (Sheng *et al.*, 2006) para BRM y de 0,05 gO₃/gTSS (Guangming *et al.*, 2009) para un LAC.

Analizando cada técnica metabólica por separado respecto a la línea base establecida y teniendo en cuenta la relación de 1:2 entre LAC y BRM, la estrategia de lisis-crecimiento crítico causada por la ozonización en LAO₃ obtuvo casi un 40% de reducción en la purga de lodos versus 35% de la técnica de metabolismo de mantención de BRM, por lo que se encuentran muy parejas. Sin embargo, al considerar los Y_x/s y P_x respectivos, BRM es mejor que LAO₃ porque disminuye cada uno dos veces más. Con estos resultados, la decisión final de escoger una técnica o la otra pasa principalmente por un balance económico entre inversión y ahorro a causa de la menor producción de lodos, además de la calidad del agua tratada que se desee obtener.

Por otro lado, combinando ambas técnicas metabólicas en la tecnología LA+ efectivamente se produjo una mejor disminución de purgas de lodos logrando un 61,2% menos y además un 74% y 75% de reducción en Y_x/s y P_x respectivamente, comprobando también esta parte de la hipótesis.

Tomando en cuenta el gasto de ozono, porcentaje de degradación de lodos y reducción de lodos obtenidos en LAO₃ y LA+, con dosis de 0,04 gO₃/gSSTo ó 0,01 gO₃/h*[SSVo], el sistema LAO₃ tuvo una degradación de SSV promedio de 12,8% lo que se tradujo en un 39,8% de reducción de purga de lodo, mientras que el sistema LA+ tuvo una degradación de SSV promedio de 30,5% y 61.2% de reducción de purga de lodo. Esto implica que la misma cantidad de ozono produce un mayor descenso en la generación de purga en LA+ que en LAO₃. Si a esto se le suma la considerablemente mejor calidad del agua tratada generada por la tecnología LA+ frente a LAO₃, Lodos Activados Plus representa una verdadera solución para un Chile del futuro que sea normativamente más riguroso respecto a las exigencias que deberían cumplir las aguas tratadas que serán devueltas a causas naturales.

Con el objetivo de mejorar aún más los resultados obtenidos, se propone realizar las etapas de ozonización en forma continua a los reactores, con un ajuste previo de pH básico y alimentación intermitente de ozono en distintos puntos del camino. Esto se puede realizar a una escala banco/piloto debido al volumen de purga de lodos, pero para realizar pruebas a escala de laboratorio se debe mantener una ozonización *batch*, por lo que la optimización de la columna de contacto es necesaria. Ésta puede tener un

bulbo ubicado unos 5 cm arriba del nivel del lodo que reciba lodo recirculado de la parte inferior de la columna y que lo inyecte a modo de lluvia para que rompa la espuma que se va generando. Como medida de contención a activar en caso de que el bulbo no sea suficiente, se puede instalar un embudo con el vástago conectado a la tapa de la columna. El embudo debe estar perforado para que la fase gaseosa pueda circular a través de él y en caso de que la espuma alcance este nivel, ésta pueda ser succionada y recirculada a la parte inferior de la columna. Como medida final a activar en caso de que el embudo no solucione el problema, se puede optimizar el diseño de la trampa de lodos. Las observaciones indicaron que la espuma arrastra un lodo denso y sin humedad que las bombas de recirculación no logran arrastrar porque éste quedaba adherido a las paredes del matraz. Es por esto que si la trampa fuera la unión de dos embudos de tal forma que un vástago recibiera el lodo y el otro se conectara a una manguera para recircularlo a la columna, el lodo/espuma sería más fácilmente arrastrable.

Finalmente, se aconseja utilizar agua residual real para obtener un lodo más representativo de la realidad debido a que se observó que su constitución es clave al momento de reaccionar con el ozono. Así como realizar una operación continua de al menos tres meses de duración para

observar resultados más escalables a largo plazo monitoreando constantemente NT y DBO₅.

Capítulo 8. CONCLUSIONES

Se logró establecer una unidad de medición de dosis de ozono independiente del volumen y tiempo de reacción.

Los mejores resultados se obtuvieron con alimentación intermitente de ozono, dosis de $0,01 \text{ gO}_3/\text{h}^*[\text{SSVo}]$ y pH 11 logrando un 28,7% de degradación de SSV a un tiempo de 30 minutos.

Se escogió alimentación continua de dosis $0,02 \text{ gO}_3/\text{h}^*[\text{SSVo}]$ y pH 7, la cual logró un 11,15% de degradación en 30 minutos y 30% en 2 horas.

Los parámetros operacionales en estado estacionario de los sistemas LAC y BRM se alejaron de un sistema real.

La dosis promedio utilizada fue de $0,04 \text{ gO}_3/\text{gSSTo}$ ó $0,01 \text{ gO}_3/\text{h}^*[\text{SSVo}]$, la cual se encuentra en el rango inferior de las dosis reportadas en bibliografía de $0,1 \text{ gO}_3/\text{gSST}$ (Kyung et al., 2003) y $0,16 \text{ gO}_3/\text{gMLSS}$ (Sheng et al., 2006) para BRM y de $0,05 \text{ gO}_3/\text{gTSS}$ (Guangming et al., 2009) para un LAC.

La degradación del lodo del sistema LA+ fue siempre más eficiente que el del sistema LAO₃ y los valores de SSV se mantuvieron prácticamente constantes en ambos reactores durante todo este periodo a pesar de no realizarse purga.

Se observó que el proceso de ozonización no afectó en forma negativa a los sistemas LAO₃ y LA+ desde el punto de vista de OUR y PMS.

Se comprueba la hipótesis, el sistema LA+ fue superior a los sistemas LAC, LAO₃ y BRM cumpliendo con los límites establecidos por el DS90 en todos los parámetros evaluados y además obteniendo una producción de lodos de purga Px 75% menor que LAC, produciendo 0,22 gSSV/d v/s 0,88 gSSV/d.

BIBLIOGRAFÍA

APPA Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington: American public health association, 20^a ed, 1999.

Barrientos Díaz Rodrigo. Tesis: Cinética de síntesis de Productos Microbianos Solubles (PMS) utilizando mezclas de sustratos simples en cultivos tipo lodos activos. Universidad de Santiago de Chile, 2009.

Bureau of Water Supply and Wastewater Management, Department of Environmental Protection. Wastewater Treatment Plant Operator Training, 2009.

Chemical Oxygen Demand (COD), Standard Methods of The Examination of Water and Wastewater, 20^a ed, 1999.

Cortés-Lara María del C.. Importancia de los coliformes fecales como indicadores de contaminación en la Franja Litoral de Bahía de Banderas, Jalisco-Nayarit. Rev Biomed vol 14, pp121-123, 2003.

Dziurla M.A., M. Salhi, P. Leroy, E. Paul, Ph. Ginestet, J.C. Block. Variations of respiratory activity and glutathione in activated sludges exposed to low ozone doses. Water Research vol39 pp 2591–2598, 2005.

División de Normas del Instituto Nacional de Normalización. Norma Chilena Oficial 2313/05 Of.84: Normas Oficiales para la calidad del agua.

División de Normas del Instituto Nacional de Normalización. Norma Chilena Oficial 409/1 Of.84: Normas Oficiales para la calidad del agua.

División de Normas del Instituto Nacional de Normalización. Norma Chilena Oficial 2313/25 Of 97: Normas Oficiales para la calidad del agua.

División de Normas del Instituto Nacional de Normalización. Norma Chilena Oficial 1620/1 Of.84: Normas Oficiales para la calidad del agua.

Domenech Xavier, Wilson F. Jardim, Marta Litter. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la red CYTED VIII-G. Capítulo 1: Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, pp 3-7, 2004.

Egemen E., J. Corpening, J. Padilla, R. Brennan and N. Nirmalakhandan. Evaluation of ozonation and cryptic growth for biosolids management in wastewater treatment. *War SCI Tech.* vol39 pp 155-158, 1999.

Fundación Chile. Ming Jiao Tong: Alianza para la innovación en torno al desarrollo y optimización de tecnologías de tratamientos de aguas residuales. Informe Final, 2011.

Gómez-Moreno, R., Cárdenas-Guzmán, M., Campos-Pinilla. Comportamiento de coliformes fecales como indicadores bacterianos de contaminación fecal en diferentes mezclas de biosólido y estériles utilizados para la restauración ecológica de la cantera soratama. ISSN: 0122-7483, 2007.

Gottshalk C., J. A. Libra, A. Saupe. Ozonation of Water and Wastewater: A practical guide to understanding ozone and its applications. Editorial Wiley-VCH, pp11-15, 2000.

Guangming Zhang, Jing Yang, Huanzhi Liu, Jie Zhang. Sludge ozonation: Disintegration, supernatant changes and mechanisms. *Bioresource Technology* vol100 pp 1505-1509, 2009.

Guideline for Measurement of Ozone Concentration in the Process Gas from an Ozone Generator. Ozone Science & Engineering from International Ozone Association, 1996.

Guimaraes José Roberto, Ibañez Jorge, Litter Marta I., Pizarro Ramón. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la red CYTED VIII-G. Capítulo 15: Desinfección de agua, pp 305, 2004.

Holler Stefan, Walter Trösch. Treatment of urban wastewater in a membrane bioreactor at high organic loading rates. *Journal of Biotechnology* vol92 pp 95–101, 2001.

Kamiya T. and J. Hirotsuji. New combined system of biological process and intermittent ozonation for advances wastewater treatment. *Waf. Sci. Tech.* vol38 pp145-153, 1998.

Kyung-Guen Song, Youn-Kyoo Choung, Kyu-Hong Ahn, Jinwoo Cho, Hojoon Yun. Performance of membrane bioreactor system with sludge ozonation process for minimization of excess sludge production. *Desalination* vol157 pp 353-359, 2003.

Li-Bing Chu, Xin-Hui Xing, An-Feng Yu, Yu-Nan Zhou, Xu-Lin Sun, Benjamin Jurcik. Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles. *Chemosphere* vol68 pp 1854–1860, 2007.

Li-Bing Chu, Sang-Tian Yan, Xin-Hui Xing, An-Feng Yu, Xu-Lin Sun, Benjamin Jurcik. Enhanced sludge solubilization by microbubble ozonation. *Chemosphere* vol72 pp 205–212, 2008.

Li-Bing Chu, Jianlong Wang, Bo Wang, Xin-Hui Xing, Sangtian Yan, Xulin Sun, Benjamin Jurcik. Changes in biomass activity and characteristics of activated sludge exposed to low ozone dose. *Chemosphere* vol77 pp 269–272, 2009.

Metcalf y Eddy, Inc. Ingeniería de Aguas Residuales: Tratamiento, Vertido y Reutilización. 3ª Ed. Editorial McGraw-Hill, 1998.

Ministerio Secretaría General de la Presidencia. Decreto Supremo 90: Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales. D.S. N° 90 de 2000.

Peng Liang, Xia Huang, Yi Qian, Yuansong Wei, Guoji Ding. Determination and comparison of sludge reduction rates caused by microfaunas predation. *Bioresource Technology* vol97 pp 854–861, 2006.

Perdigon Melon Jose Antonio. Ozonización. Optimización de parámetros de proceso para depuración de aguas residuales. Universidad de Alcalá, 2014.

Radjenovic Jelena, Matosic Marin, Mijatovi Ivan, Petrovi Mira, Barceló Damià. Membrane Bioreactor (MBR) as an AdvancedWastewater Treatment Technology. *Hdb Env Chem* vol5 pp37–101, 2008.

Raunkjaer K., Hvitved - Jacobsen T. and Nielsen P. H. Measurement of pools of protein, carbohydrate and lipid in domestic wastewater. *Wat. Res.* vol28. pp. 251-262, 1994.

Rodríguez Juan Antonio. Manual de prácticas de bioquímica. 4ª ed. 1987.

Rodríguez.Francisco Javier Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización, Ediciones Díaz de Santos pp 19-21., 2003.

Rodríguez Eva María, Microbiología de Fangos Activos, Grupo Bioindicación Sevilla, 2009.

Sang-Tian Yana, Li-Bing Chub, Xin-Hui Xinga, An-Feng Yua, Xu-Lin Sunc, Benjamin Jurcick. Analysis of the mechanism of sludge ozonation by a combination of biological and chemical approaches. *Water Research* vol43 pp195–203, 2009.

Staehele Johannes, Hoignd Jurg. Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactionst. *Environ. Sci. Technol.* vol79 pp1206-1213, 1985.

Sheng-bing Hea, Gang Xueb, Bao-zhen Wang. Activated sludge ozonation to reduce sludge production in membrane bioreactor (MBR). *Journal of Hazardous Materials* pp 406–411, 2006.

Terence L. Marsh, Wen-Tso Liu, Larry J. Forney and Hans Cheng. Beginning a molecular analysis of the Eukaryal community in activated sludge. *Wat. SCI. Tech.* vol37 pp 455-460, 1998.

Van Haandel Adrianus, Jeroen van der Lubbe. Handbook Biological Waste Water Treatment - Design and Optimisation of Activated Sludge Systems. Apendice 1: Determination of the Oxygen Uptake Rate. pp 501, 2007.

Vilaseca M. Observación microscópica de fangos activados en los tratamientos de depuración biológica. *Boletín Intexter (U.P.C)* N° 119 pp67-72, 2001.

Visvanathan, R. Ben Aim. Membrane Bioreactor Applications in Wastewater Treatment. Urban Environmental Engineering and Management Program, Asian Institute of Technology, Pathumthani, Thailand. Institut Nationale Sciences Appliquees, Toulouse, France, 2004.

www.siss.gob.cl SuperIntendencia de Servicios Sanitarios, Gobierno de Chile.

Yannuzzi Hernán. Adaptación de Ozone in Water Treatment – Cooperative research Report 1991.

Yuansong Wei, Renze T. Van Houten, Arjan R. Borger, Dick H. Eikelboom, Yaobo Fan. Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment. *Water Research* vol37 pp 4453–4467, 2003.

ANEXOS

11.1 Patentes relacionadas a ozonización, BRM y lodos activados

Número de Publicación	Título	Año	Base de Datos
42917	Método y Reactor de tratamiento de aguas residuales a través de celdas de aireación que contienen lodos activados, en el cual se realiza una aireación, sedimentación y clarificación del agua residual, disponiendo de un control del caudal de entrada de agua residual a tratar, el que aísla la primera celda de aireación en caso necesario.	1996	INAPI (Instituto Nacional de Propiedad Industrial, Chile)
8268174	Wastewater treatment method and system with ozonation for microconstituent removal	2012	Oficina Norteamericana de patentes
8273247	Water reclamation without biosludge reproduction.	2012	Oficina Norteamericana de patentes
7695622	System and method for eliminating sludge via ozonation	2010	Oficina Norteamericana de patentes
RE40565	Method and device for purifying waste water comprising an additional sludge	2008	Oficina Norteamericana

	treatment by ozonation		de patentes
7311833	Zero excess sludge membrane bioreactor	2007	Oficina Norteamericana de patentes
6849430	PCR-based monitoring in wastewater biotreatment systems	2005	Oficina Norteamericana de patentes
5147563	Sewage sludge treatment with gas injection	1992	Oficina Norteamericana de patentes
4132637	Ozone disinfection in waste water treatment with recycling of ozonation off gas	1979	Oficina Norteamericana de patentes
4178239	Biological intermediate sewage treatment with ozone pretreatment	1979	Oficina Norteamericana de patentes
081977	Method and system for sludge ozonation in a wastewater system	2013	WIPI (Organización Mundial de Propiedad Intelectual, OMPI)
2496527	Waste sludge digestion process by sequential intermittent ozone dosing	2012	WIPI (Organización Mundial de Propiedad Intelectual, OMPI)
0100911	Wastewater treatment method and system with ozonation for microconstituent removal	2011	WIPI (Organización Mundial de Propiedad Intelectual, OMPI)

042769	Ozonation of wastewater for reduction of sludge or foam and bulking control	2008	WIPI (Organización Mundial de Propiedad Intelectual, OMPI)
7309432	System and method for eliminating sludge via ozonation	2007	WIPI (Organización Mundial de Propiedad Intelectual, OMPI)
0086661	Method for reducing sludge of a biological ozone treatment system	2006	WIPI (Organización Mundial de Propiedad Intelectual, OMPI)
149977	Method and device for treating organic sewage	2001	WIPI (Organización Mundial de Propiedad Intelectual, OMPI)
024698	Biological treatment of wastewater and device therefor	2000	WIPI (Organización Mundial de Propiedad Intelectual, OMPI)

11.2 Procedimientos analíticos

11.2.1 Equipos y materiales

- Electrodo de oxígeno (HANNA, modelo HI9146).
- Bomba de vacío (Vacuubrand, modelo ME4NT38L/min).
- Estufa (SHELLAB).
- Mufla (QUIMIS).
- Digestor (Scientifica, modelo ECO16).
- pHmetro (Thermo, modelo Orion 4STAR).
- Bombas peristáltica (Easyload).
- Agitador mecánico (QUIMIS, modelo Q-221).
- Compresor (ABAFE, modelo 5,5*300: 5.5 HP y 300 L de capacidad de almacenamiento de aire).
- Generador de ozono (Pacific Ozone, modelo 623).
- Espectrofotómetro (Spectroquant Pharo 300).
- Balanza Analítica (Boeco).
- Balanza Técnica (Jadever, modelo LPWN-150).
- Campana de extracción.
- Membrana plana de UF (BIO-CEL de 0.3 m² de membrana activa).
- Difusor (Supratec).

- Balón de oxígeno (Indura).
- Desecadora.
- Material de vidrio e insumos necesarios.

11.2.2 Sólidos suspendidos totales (SST)

Procedimiento

1. Masar el filtro a utilizar y el portafiltro que será llevado a la estufa utilizando la balanza analítica.
2. Montar el equipo de filtración al vacío y extraer una alícuota de muestra a filtrar de un volumen conocido (10-15 mL).
3. Una vez filtrada la muestra, poner el filtro con los sólidos en el portafiltro y llevar a estufa a 105°C por 24 h.
4. Sacar la muestra de la estufa y enfriar en una desecadora.
5. Masar la muestra en la balanza analítica.
6. Calcular con

$$\text{SST (mg/L)} = (A-B) \cdot 1000/V$$

Dónde:

A: masa de la muestra extraída de la estufa en mg.

B: masa de filtro y portafiltro en mg.

V: volumen de la muestra filtrada en mL.

11.2.3 Sólidos suspendidos volátiles (SSV)

Procedimiento

1. Retirar el filtro con los sólidos del portafiltro de aluminio y ponerlo en un crisol de porcelana.
2. Masar el crisol de porcelana con el filtro utilizando la balanza analítica.
3. Llevar el crisol a mufla por 4 h a 550°C.
4. Dejar enfriar el crisol en una desecadora.
5. Una vez que el crisol se ha enfriado, masar utilizando la balanza analítica.
6. Calcular con

$$\text{SSV (mg/L)} = (A-B) \cdot 1000/V$$

Dónde:

A: masa de la muestra extraída de la mufla en mg.

B: masa de filtro y crisol antes de ir a la mufla en mg.

V: volumen de la muestra filtrada en mL.

11.2.4 Demanda química de oxígeno soluble (DQOs)

Solución digestora de dicromato de potasio (0,0167 M)

Agregar a 500 mL de agua destilada:

- 4,913 g de $K_2Cr_2O_7$ previamente secado a $103^\circ C$ durante 2 h.
- 167 mL de H_2SO_4 (concentrado).
- 33,3 g de $HgSO_4$.
- Disolver los reactivos y dejar enfriar a temperatura ambiente.
- Diluir a 1000 mL en matraz de aforo.

Solución catalítica de ácido sulfúrico

- Adicionar 300 mL de H_2SO_4 concentrado a un matraz de aforo de 1000 mL.
- 10,12 g de Ag_2SO_4 e introducirlos en el matraz de aforo que contiene H_2SO_4 .
- Agitar levemente la solución formada.

- Aforar a 1000mL el matraz agregando H_2SO_4 concentrado y homogenizar hasta completa disolución de Ag_2SO_4 . Dejar reposar por 1 o 2 d.

Solución indicadora de fenantrolina

- Adicionar 1,485g de 1,10 fenantrolina monohidratada y 0,695g de sulfato de hierro heptahidratado, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en 50mL de agua destilada.
- Diluir a 100mL con agua destilada en matraz de aforo.

Solución estándar de sulfato ferroso amoniacal (FAS) (0,12M)

- Disolver 39,2g de FAS en agua destilada.
- Adicionar 20mL de H_2SO_4 concentrado.
- Enfriar y aforar con agua destilada en matraz de aforo a 1000mL.
- Homogeneizar solución.

Estandarización de FAS

- Adicionar 5mL de solución digestora a un matraz Erlenmeyer.
- Adicionar 10mL de agua destilada.
- Adicionar 1 o 2 gotas del indicador de fenantrolina.

- Titular la solución y calcular la concentración de FAS mediante la siguiente ecuación.

$$M=(C*0.1)/D$$

Dónde:

M: Molaridad de FAS.

C: Volumen de solución digestora adicionado en mL.

D: Volumen de FAS gastado en la titulación en mL.

Cálculo de DQO

$$DQO (mgO_2/L) = (A-B)*M*8000/V$$

Dónde:

A: Volumen de FAS gastado en la titulación del blanco en mL.

B: Volumen de FAS gastado en la titulación de la muestra en mL.

M: Molaridad de FAS.

V: Volumen de muestra usado (2,5 mL).

11.2.5 Nitrógeno total (NT)

Se basa en la cuantificación del nitrógeno total Kjendahl, que da cuenta del nitrógeno orgánico en sus diversas formas más el ión NH_4^+ , por lo que es reflejo de la cantidad de nitrógeno total nitrificado a nitrito NO_2^- y nitrato NO_3^- y posteriormente desnitrificado a nitrógeno gaseoso.

11.2.6 Determinación de proteínas solubles

En una primera etapa, los iones Cu^{2+} en medio alcalino se unen a las proteínas formando complejos con los átomos de nitrógeno de los enlaces peptídicos. Estos complejos Cu^{2+} -proteína tienen un color azul claro. Además, provocan el desdoblamiento de la estructura tridimensional de la proteína, exponiéndose los residuos de tirosina que van a participar en la segunda etapa de la reacción.

Luego se produce la reducción del reactivo de Folin-Ciocalteu por los grupos fenólicos de los residuos de tirosina presentes en la mayoría de las proteínas, actuando el cobre como catalizador. El principal constituyente del reactivo de Folin-Ciocalteu es el ácido fosfomolibdotúngstico, de color amarillo, que al ser reducido por los grupos fenólicos da lugar a un complejo de color azul intenso.

Estos dos pasos se muestran en la siguiente

ilustración.

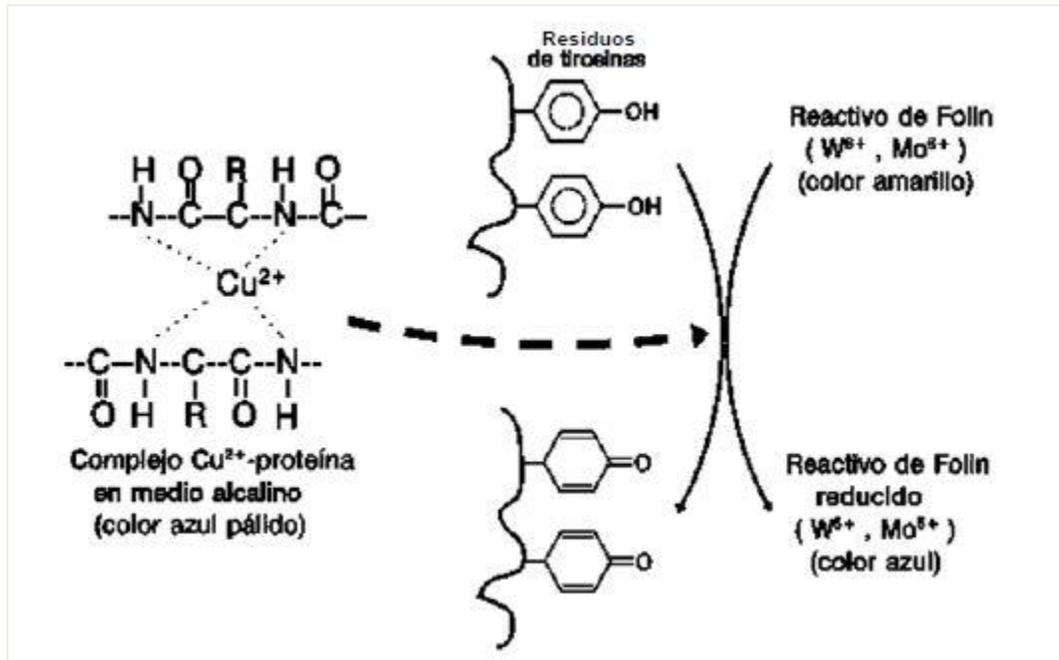


Ilustración 27: Método de Lowry.

Procedimiento

Reactivo A:

- Masar 2 g de Na_2CO_3 y 0,02 g de tártaro de NaK.
- Disolver en solución de NaOH 0,1 N (aproximadamente 40 mL).
- Aforar solución a 100 mL con NaOH y homogeneizar.

Reactivo B:

- Masar 0,5 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.
- Disolver en agua destilada (el agua destilada debe contener 1 gota de H_2SO_4 concentrado).
- Aforar con agua solución a 100 mL y homogeneizar.

Reactivo C:

- Mezclar en un recipiente 50 mL de reactivo A y 1 mL de reactivo B. Esta mezcla debe prepararse al momento de ejecutar el análisis.
- Reactivo de Folin Ciocalteu: Diluir el reactivo en proporción 1: 2, de acuerdo al volumen determinado para almacenamiento.

Con los reactivos preparados, se siguen las siguientes etapas:

1. Agregar alícuota de 1 mL de muestra en un tubo de reacción.
2. Preparar una solución blanco para cada batería de muestras, para ello adicionar 1 mL de agua destilada a un tubo de reacción.
3. Adicionar 3 mL de reactivo C.

4. Cerrar tubo de reacción y agitar fuertemente.
5. Mantener tubo de reacción en oscuridad por 10 min.
6. Adicionar 0,3 mL de reactivo Folin Ciocalteu dilución 1:2.
7. Mantener tubos de reacción en oscuridad por 30 min.
8. Medir absorbancia de cada muestra a una longitud de onda de 750 nm.

11.2.7 Determinación de polisacáridos solubles

Durante el procedimiento se utilizan 2 mL de muestra que se enfría en un baño de hielo con agua por 10 min, luego se le adicionan 4 mL del reactivo de antrona (debe aparecer una capa inferior amarilla y una superior blanca lechosa) y se vuelven al baño con hielo por 5 min. Enseguida se agita vigorosamente hasta obtener un color amarillo homogéneo y se regresa al baño. Una vez que se tengan todos los tubos agitados se traspasa a uno con agua que se encuentre hirviendo y se dejan por 10 min. Finalmente, se enfrían en un baño de agua con hielo por 5 min y se mide su absorbancia a 640 nm utilizando 2 mL de agua destilada reemplazando a la muestra como blanco.

Reactivo de antrona

- Disolver 0,2 g de reactivo antrona en 100 mL de ácido sulfúrico concentrado.
- Dejar reposar la solución generada por 4 h.

11.2.8 Cuantificación de ozono

Estandarización de tiosulfato

En un matraz erlenmeyer de 250 mL se agregan 0,05 g de KIO_3 a 50 mL de agua destilada con agitación constante seguido de 50 mL más de agua. Luego se agregan 10 mL de HCl 0,1 N. El Iodo formado es titulado con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aproximadamente 0,1 N hasta que la solución quede transparente. Finalmente la normalidad de tiosulfato titulante es = 2/mL consumidos de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Concentración de Ozono

Una vez que se detiene el burbujeo en la trampa de KI al 2%, se adicionan 10 mL de H₂SO₄ 2N para que el pH final sea menor a 2 y así todo el I⁻ se convierta a I₂. Luego se titula con el tiosulfato recientemente estandarizado. Finalmente, para calcular la masa de ozono se sigue:

$$\text{O}_3 \text{ mg} = 24 * \text{mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{consumidos} * \text{Normalidad Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

Considerando el tiempo de burbujeo y el flujo de aireación (mL/min), es posible obtener el volumen de gas administrado. Dividiendo la masa de ozono calculada con ese volumen se obtiene la concentración de ozono.

11.3 Problemas operacionales con la generación de espuma

Durante la reacción de ozonización normalmente se observa generación de espuma producto de lisis celular. Sin embargo, cuando se usan altas dosis de ozono y/o pH básicos, la cantidad de espuma es muchas veces mayor, lo que a pesar de ser una buena señal causa problemas operacionales como obstrucción de mangueras que aumentan la presión del sistema y pérdida de lodo. Esto último es debido a que la mezcla aire/oxígeno asciende a lo largo de la columna, la espuma formada va arrastrando lodo que va quedando impregnado en las paredes de la columna y luego por arrastre del gas ascendente el lodo sale de la columna y cae en la trampa de ozono. Este fenómeno provoca que las mediciones de concentración de lodo en la columna que se obtienen no sean representativas de una degradación, sino más bien de una dilución, por lo que las cinéticas deben ser detenidas.



Ilustración 28: Problemas operacionales con la generación de espuma.

11.4 Seguimiento de DQOs en experiencias *batch*

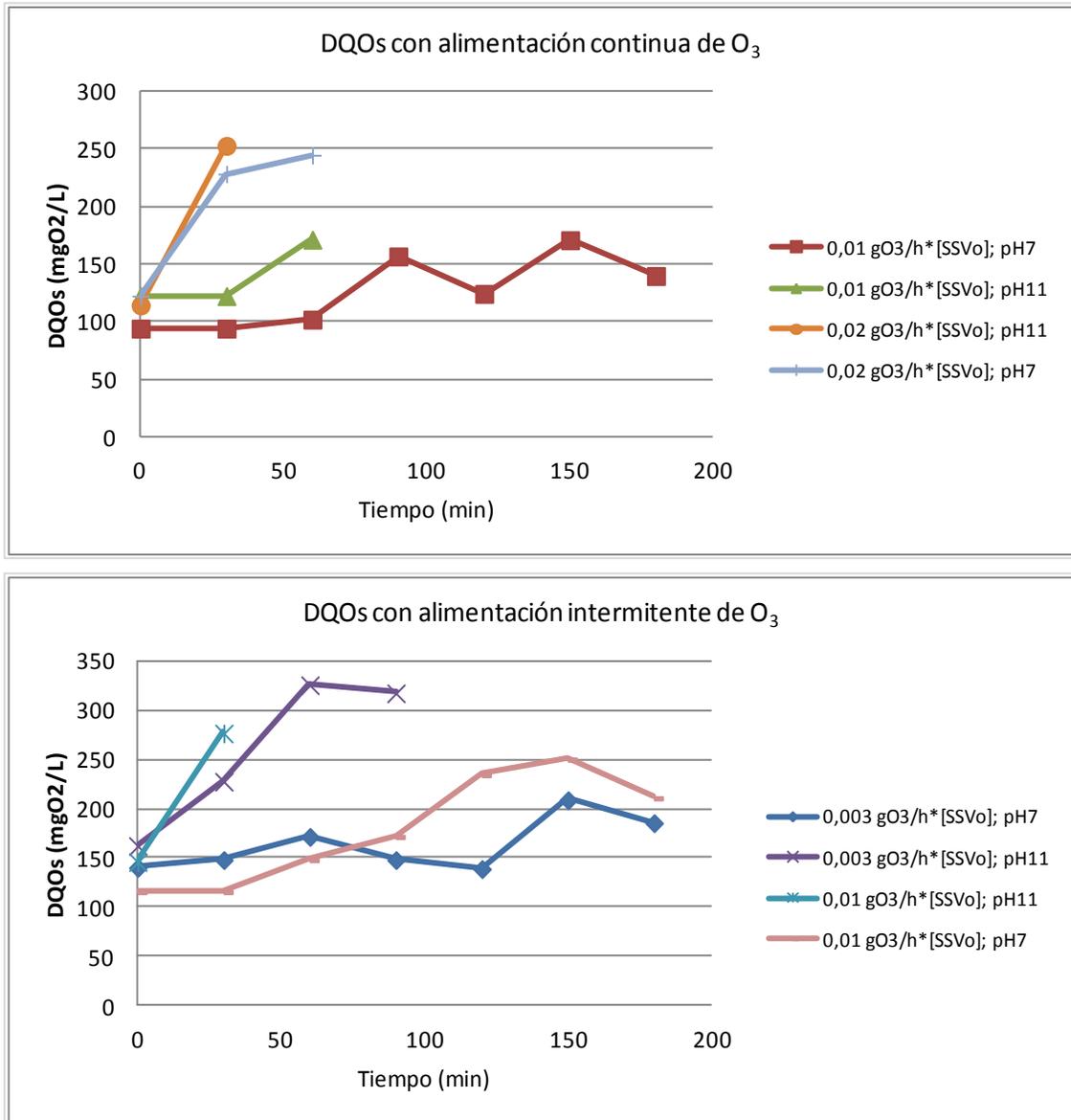


Ilustración 29: Evolución de DQOs en experiencias *batch*.

11.5 Fenómeno de *bulking* en sistema LAC inicial

Cerca del día 70 de operación, el lodo del sedimentador comenzó a presentar problemas para sedimentar y en el transcurso de una semana se produjo un rápido crecimiento de microorganismos filamentosos. Esto se conoce como *bulking* y es un problema bastante común en las plantas de tratamiento a escala real. Su origen puede deberse a una gran variedad de causas y sus consecuencias son el arrastre de biomasa por el efluente del sistema. Esto produce que finalmente el reactor sea lavado, es decir, se pierda la biomasa del reactor. La presencia de microorganismos filamentosos fue comprobada microscópicament a través de microscopía de contraste de fases.

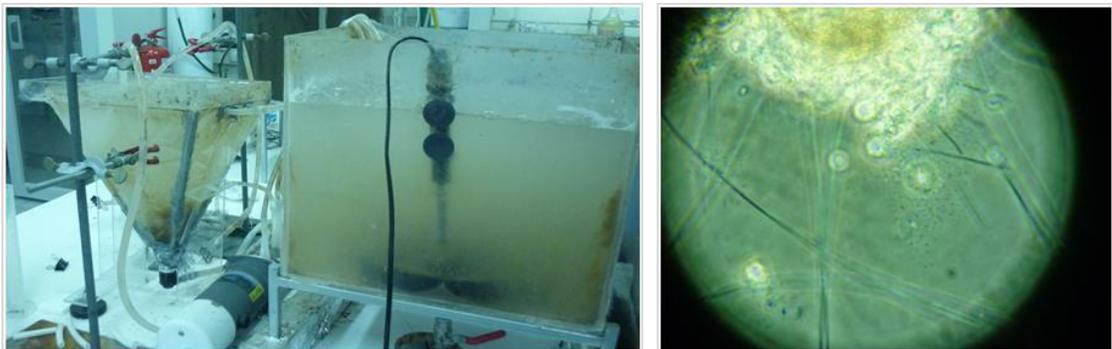


Ilustración 30: Fenómeno de *bulking* en el sistema LAC1.

Frente a este problema y a su rápida evolución, el reactor debió ser inoculado nuevamente y operar bajo las mismas condiciones. Este reactor se encuentra microbiológicamente sano, sin microorganismos filamentosos.

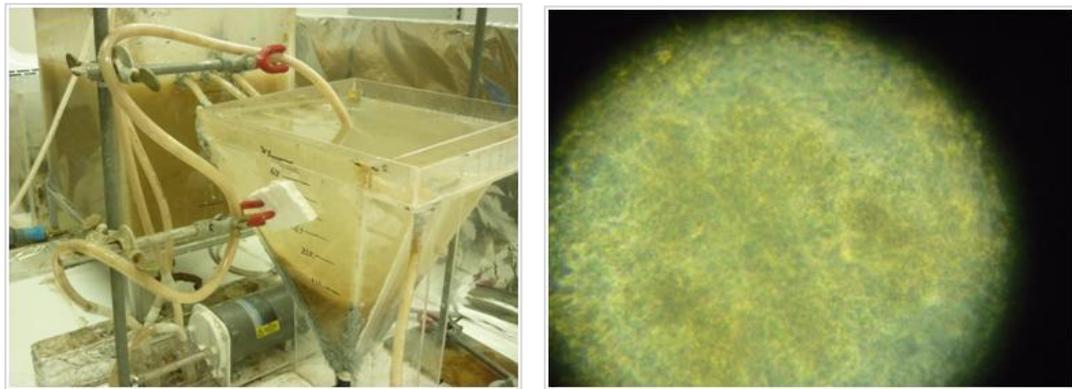


Ilustración 31: Sistema LAC2 libre de *bulking*.

11.6 Optimización de ciclos de operación de sistema BRM

El cambio realizado corresponde al aumento en el tiempo de la etapa 3 de retrolavado desde treinta segundos a un minuto y medio. Esto fue necesario porque la membrana se colmata después de cada etapa 1 que ejecuta y el retrolavado de treinta segundos no era capaz de limpiarla por completo. Esto se ve reflejado en la disminución (con colmatación de la membrana) y aumento (membrana limpia) del flujo de permeado. La principal consecuencia de tener membranas colmatadas es

que se desregula el equilibrio entre el flujo de entrada y salida del sistema, por lo que el reactor se rebalsa.

Con el cambio realizado en el tiempo de retrolavado el problema a fue solucionado y no volvió a ocurrir.

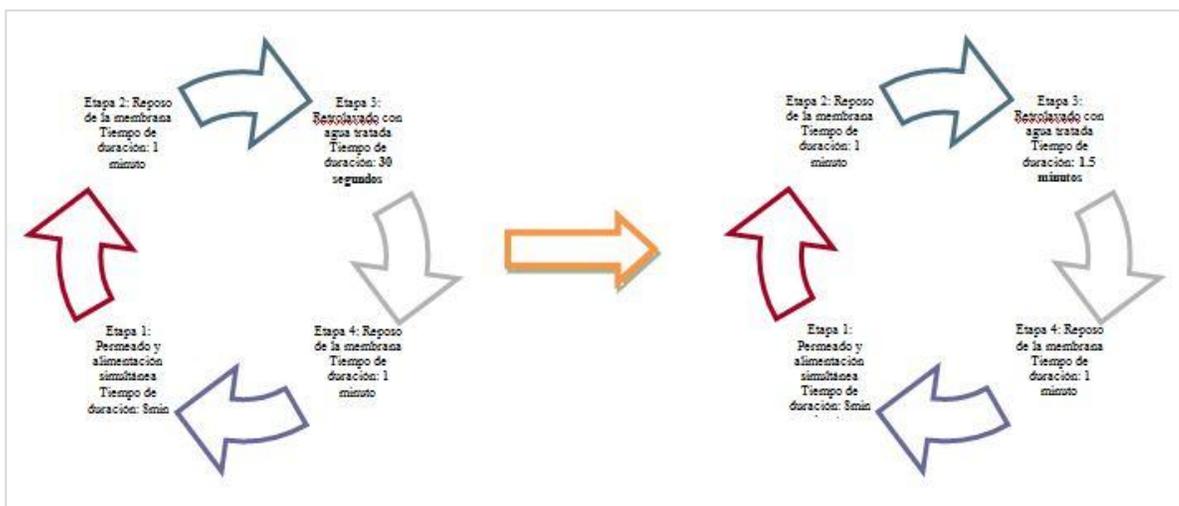


Ilustración 32: Optimización de ciclo de retrolavados en sistema BRM.

11.7 Productos microbianos solubles

A continuación se presentan los gráficos correspondientes a las curvas de calibración

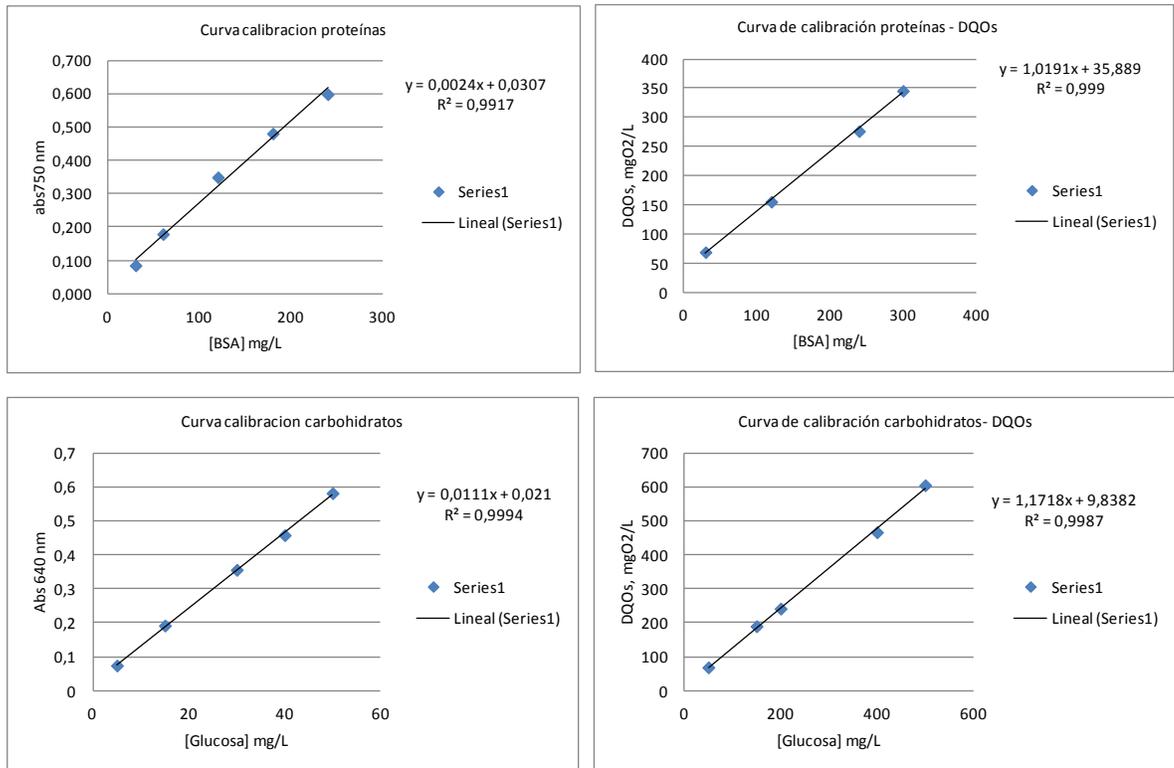


Ilustración 33: Curvas de calibración de proteínas y carbohidratos.

Los dos gráficos superiores muestran la curva de calibración para la cuantificación de proteínas, la izquierda corresponde a la obtenida con el método de Lowry y las soluciones estándar de BSA. Y la de la derecha muestra la correlación entre las concentraciones de BSA y DQOs.

Los gráficos inferiores son los equivalentes para la cuantificación de carbohidratos con el método de Antrona. La conversión

a DQOs se hace para poder sumar los valores de proteínas y carbohidratos, y así ese resultado es el que representa a los productos microbianos solubles (PMS).

La evolución de los PMS en las distintas etapas del reactor BBR se observan a continuación:

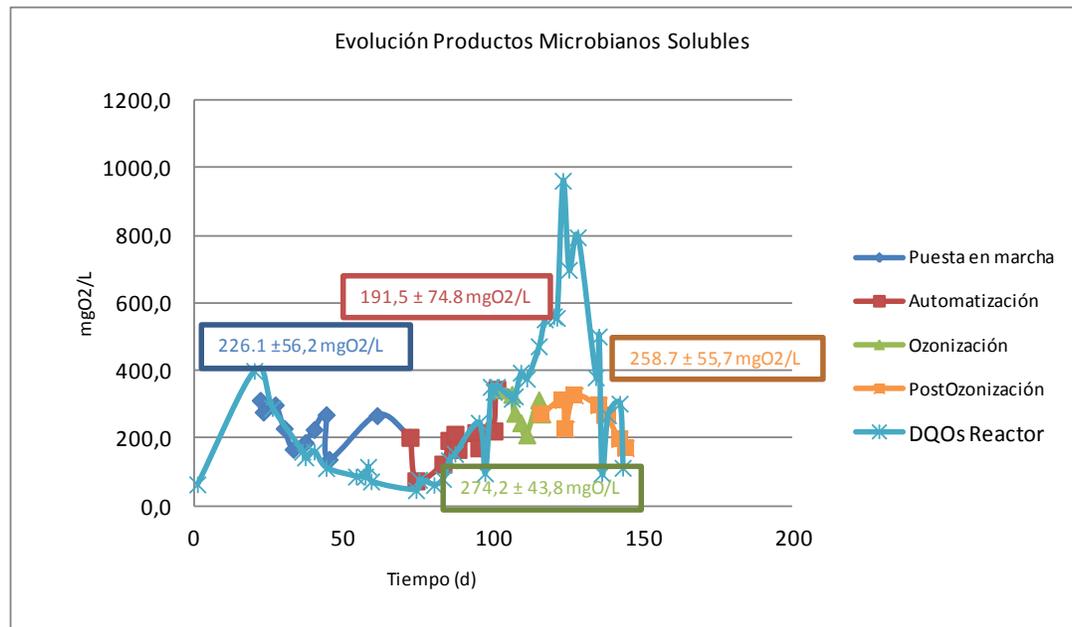


Ilustración 34: Evolución de PMS en sistema BRM y LA+.

11.8 Tasa de actividad respiratoria

Se presentan dos gráficos a modo de ejemplo del procedimiento utilizado para la cuantificación de la tasa de actividad respiratoria, uno para cada sistema. A partir de la pendiente de cada recta se obtiene el valor en $\text{mgO}_2/\text{L}\cdot\text{s}$, y se debe transformar a $\text{mgO}_2/\text{L}\cdot\text{h}$.

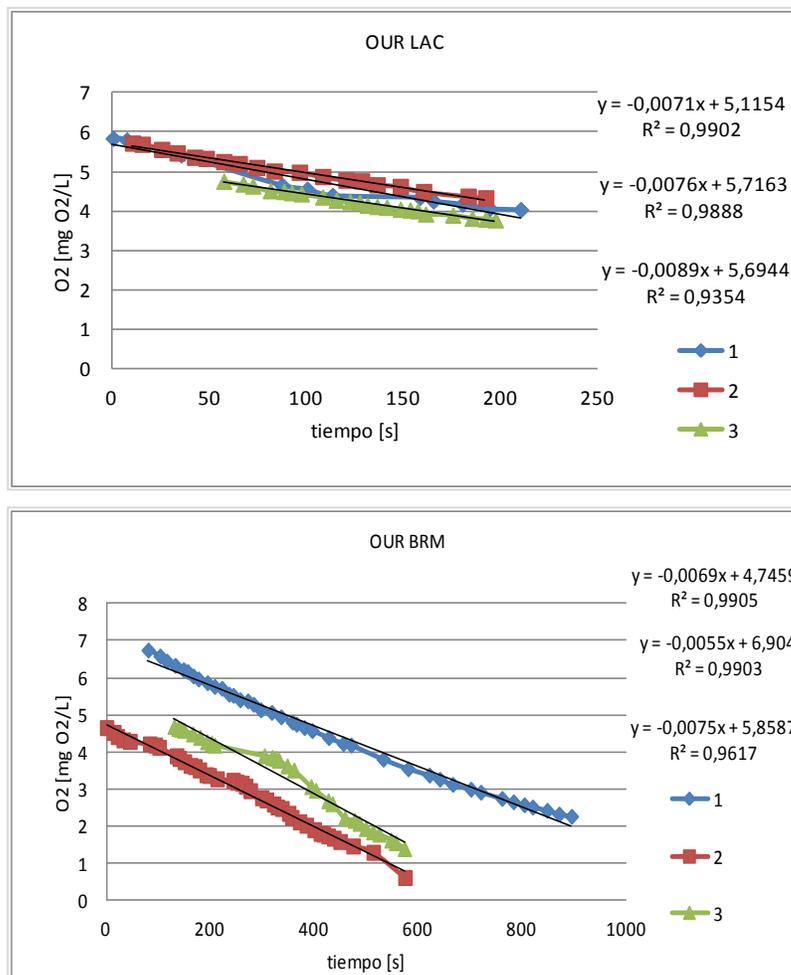


Ilustración 35: Tasa de actividad respiratoria.

MATERIAL ACOMPAÑANTE

Ver CD adjunto, el cual contiene videos de observaciones microscópicas realizadas con contraste de fase de los microorganismos presentes en los lodos de LA+, LAC y LAO₃. Éstos se usan como bioindicadores del estado de cada sistema.