

# Ensayos de biodegradación anaerobia de residuos acuo-oleosos. Influencia del porcentaje de inoculación

R. Rodríguez Cano, M. Pérez, L.I. Romero y D. Sales

Departamento de Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnologías del Medio Ambiente  
Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales. Universidad de Cádiz

## Summary

The proper characteristics of watery oily waste, derived from industrial process, can provoke serious problems in the sewage sludge treatment plant. This type of waste have been considered like *danger waste* by the legislation in force (*Law 10/1998, of 21 of april*) and must be treated properly to eliminate determined components before their thrown to urban collectors or any other final channels. The objective of this work has been to study the influence of inoculum percentage in thermophilic anaerobic biodegradation assays of the waste generated from a real installation. The results obtained will allow to study the viability of a biological unit coupling secuencial to the current treatment in the factory. The experimental results obtained show that the increasing of the inoculum percentage produces the increasing of the degradative efficiency. These results advise about the using of anaerobic technologies in order to keep big concentration of biomass into the system, as the systems with biomass internal retention do.

## Introducción

Las características propias de los residuos acuo-oleosos, derivados de los procesos industriales, hacen desaconsejable su vertido a los colectores públicos, debido a las distorsiones que provoca su presencia en el tratamiento microbiológico aerobio de la materia orgánica en las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas (EDAR) convencionales. Esta composición hace que el residuo haya sido catalogado como **residuo peligroso** por la legislación española (Ley de Residuos 10/1998).

La producción de estos residuos está muy diseminada pero, no obstante, pueden distinguirse dos categorías. Por una parte, existen grandes instalaciones industriales (sector metalúrgico), en las que se realiza el procesado de piezas metálicas utilizando emulsiones agua-aceite o taladrinas, con el doble objetivo de lubricar y refrigerar, durante las operaciones de mecanizado. En estos casos, se generan gran cantidad de residuos oleosos que no admiten su vertido directo a los colectores urbanos y las factorías deben contar con algún tipo de tratamiento para estos residuos. Por otra parte, los residuos de alto contenido graso, que se generan en pequeñas instalaciones, constituyen una segunda categoría, ya que su dispersión imposibilita un tratamiento previo en las factorías, por lo que suele procederse a su recogida selectiva y existen

empresas (generalmente públicas) que se encargan de su gestión integrada. Aunque los residuos generados en ambos casos no poseen exactamente las mismas características físico-químicas, tienen en común la presencia de una elevada cantidad de materia orgánica en forma de grasas y aceites. Por ello, los tratamientos generales aplicables en ambos casos, aunque presenten algunas particularidades, son muy similares.

Considerando específicamente el residuo que se genera en grandes instalaciones, cabe mencionar que las taladrinas son un tipo de productos que pertenecen al grupo de los denominados **fluidos de corte y mecanizado**, cuya principal utilidad es mejorar el mecanizado de las piezas metálicas, gracias a sus propiedades lubricantes y refrigerantes. Para mejorar su capacidad lubricante, la taladrina incluye cierta cantidad de aceite y, para aumentar su capacidad refrigerante, se incluye agua; además, incorporan otros aditivos: tensioactivos o emulgentes, inhibidores de la corrosión (aminas, boratos, nitritos, etc.), humectantes (alcoholes, fosfatos, etc.), biocidas (formoles, fenoles, etc.) y otros aditivos para operar a alta presión.

Actualmente, el tratamiento de este tipo de vertidos se acomete mediante una ruptura de la emulsión agua-aceite, por adición de agentes floculantes o por modificación del pH, lo que genera una importante cantidad de lodos, y un pos-

terior tratamiento de flotación para eliminar los sólidos en suspensión generados. Aunque la eficacia del tratamiento mencionado suele ser muy elevada, los efluentes líquidos resultantes del proceso pueden tener una composición que, a veces, puede impedir su descarga directa a los colectores.

Por todo ello, resulta especialmente indicado acometer tratamientos avanzados de estos vertidos, que permitan alcanzar un mayor grado de depuración en el efluente final, antes de su vertido a los colectores urbanos. Entre los tratamientos adecuados, pueden destacarse los de tipo microbiológico. No obstante, la implantación de estos tratamientos está condicionada por la biodegradabilidad del residuo por parte de los microorganismos responsables del proceso.

El **objetivo** perseguido con el presente trabajo experimental es determinar la biodegradabilidad anaerobia termofílica (55°C) de los residuos aceitosos procedentes de una factoría real, así como el efecto del porcentaje de inoculación sobre la velocidad y eficacia del proceso depurativo de las aguas residuales aceitosas seleccionadas. Los resultados obtenidos permitirán estudiar la viabilidad del acoplamiento secuencial de una unidad biológica al actual tratamiento físico-químico en la planta industrial.

## Material y métodos

Los vertidos utilizados han sido suministrados por la factoría Delphi Automotive Systems, S.A., ubicada en Puerto Real (Cádiz), dedicada al mecanizado de piezas metálicas para el sector de la automoción. En la mencionada instalación, se generan diversos tipos de residuos aceitosos que dependen, fundamentalmente, de la sistemática de trabajo empleada y del tipo de máquina que se utilice en cada momento. Además, la factoría dispone de una planta de tratamiento depurativo convencional (de carácter físico-químico) de los vertidos generados en la misma. Concretamente, en el presente estudio se ha utilizado el efluente del tratamiento

pH	DQO (gO <sub>2</sub> /L)	STS (g/L)	SVS (g/L)	STD (g/L)	SVD (g/L)	COT (Mg/L)
8,35	2,10	0,98	0,87	5,34	1,49	673,3

Tabla 1. Características del inóculo utilizado en los ensayos de biodegradación anaerobia

convencional físico-químico, aplicado sobre las aguas residuales aceitosas, procedentes de las diferentes líneas de producción de la factoría. Este residuo se denominará "residuo tratado".

## Metodología y condiciones de operación

Los ensayos fueron realizados en régimen discontinuo y condiciones termofílicas (55°C de temperatura), utilizando como inóculo biomasa sin aclimatar, procedente de la centrifugación del efluente de un reactor anaerobio termofílico monoetapa, que operaba en régimen semicontinuo con vinazas de vino a un THR de 8 días. Las características del mismo se muestran en la **Tabla 1**.

Se realizaron ensayos utilizando diferentes porcentajes de inoculación: 10, 25, 50, 70 y 100%. Estos ensayos corresponden a los reactores **R10T, R25T, R50T, R70T y RIT** o blanco de inóculo. Los ensayos se mantuvieron y caracterizaron durante 50 días, con el objetivo de obtener información sobre el máximo grado de biodegradación anaerobia de este tipo de residuo, en las condiciones seleccionadas.

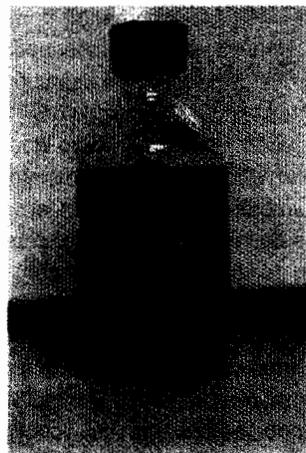


Figura 1. Reactor utilizado en los ensayos de biodegradación

La metodología común de preparación y seguimiento de la batería de ensayos se describe a continuación: la biomasa, procedente de la centrifugación del efluente del reactor de inoculación, se resuspende en el residuo a estudiar hasta alcanzar una concentración de biomasa definida. A partir de esta disolución madre, se toman las cantidades correspondientes al porcentaje de inoculación seleccionado en cada ensayo y, finalmente, cada reactor se completa con el volumen de residuo necesario para alcanzar el volumen final de 500 mL. Esta sistemática permite reducir la cantidad de materia biodegradable asociada al inóculo.

## Equipos utilizados

Los reactores ensayo utilizados (**Figura 1**) consisten en unos frascos de vidrio con un volumen total de 550 ml (500 ml de volumen útil), dotados con tapones de rosca y sellados con septum de silicona, que permiten un cierre hermético del vial.

## Técnicas analíticas

Para el seguimiento del proceso de biodegradación se caracterizó periódicamente el efluente líquido extraído de los viales así como el biogás generado. Los parámetros analíticos determinados fueron los siguientes: pH, sólidos totales en suspensión (STS), sólidos volátiles en suspensión (SVS), demanda química de oxígeno (DQO) de la fracción líquida, carbono orgánico total (COT) de la fracción líquida, ácidos grasos volátiles (AGV), composición del biogás producido (%H<sub>2</sub>, %O<sub>2</sub>, %N<sub>2</sub>, %CH<sub>4</sub>, %CO<sub>2</sub>) y volumen de biogás generado.

Las determinaciones analíticas se realizaron siguiendo los procedimientos de los métodos normalizados para el análisis de aguas residuales y potables de la APHA-AWWA-WPFC.

pH	DQO filt. (mgO <sub>2</sub> /L)	COT (mg/L)	STS (g/L)	SVS (g/L)	STD (g/L)	SVD (g/L)
7,61	1264	226,5	0,11	0,06	2,28	0,25

Tabla 2. Características del residuo utilizado en los ensayos de biodegradación anaerobia

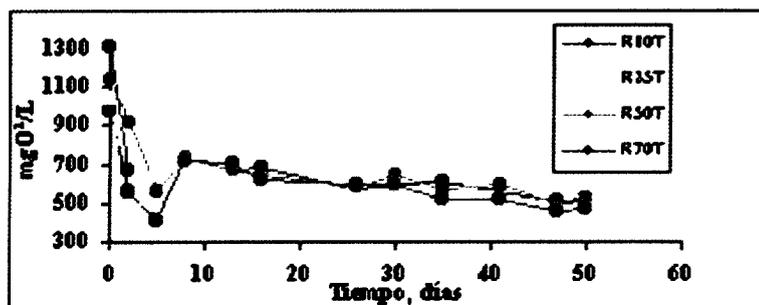


Figura 2. Evolución temporal de la demanda química de oxígeno en los ensayos de biodegradación anaerobia realizados con residuo acuo-oleoso

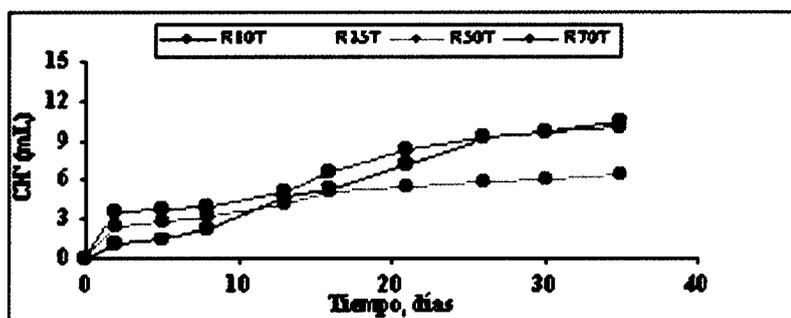


Figura 3. Evolución temporal del metano generado en los ensayos de biodegradación realizados

## Resultados y discusión

Inicialmente se realiza una caracterización físico-química exhaustiva de los vertidos aceitosos procedentes de la factoría. Para ello se procede a determinar los valores de los principales parámetros analíticos de las muestras. En la **Tabla 2**, se recogen las características del residuo utilizado en la realización de los ensayos de biodegradación.

El análisis de los resultados obtenidos puede realizarse diferenciando tres periodos: el periodo inicial, comprendido entre el inicio y los cinco primeros días de ensayo; un periodo intermedio que se sitúa entre los cinco y los dieciséis días de operación y el periodo final,

que abarca hasta la conclusión de los mismos.

**Periodo inicial.** El pH del medio se mantuvo, en todo momento, dentro del rango de valores de pH susceptible de desarrollar el proceso de digestión anaerobia en rango termofílico (7-8). Inicialmente, se produce un ligero descenso de este parámetro. Esta disminución, que también se observa en el reactor blanco de inóculo, puede imputarse a la acción de la microbiota acidogénica que se adapta rápidamente a las nuevas condiciones ambientales. Así, las bacterias acidogénicas comienzan a degradar la materia orgánica del medio, produciendo ácidos grasos volátiles de cadena corta. Sin embargo, las bacterias metanogénicas no son capaces de degradar los mencionados ácidos gra-

dos volátiles hasta metano a la misma velocidad de generación de los mismos, ya que requieren mayores periodos de adaptación a las nuevas condiciones. Este desequilibrio se refleja en la concentración de ácidos grasos volátiles en el medio. El ácido propiónico sólo se detecta en la fase inicial (0-8 días), como consecuencia de la inestabilidad inicial de los microorganismos anaerobios pero, a partir del octavo día, no vuelve a detectarse en el medio de ensayo. Posteriormente, la actividad metanogénica provoca un aumento del pH del medio debido al consumo de los ácidos que se ve reflejado en el descenso de la acidez total, sobre todo, a partir del día 26 de ensayo. Tras la finalización del tiempo de operación (50 días), se registran valores insignificantes de este parámetro, excepto para el reactor R50T que contiene con algo más de 80 mg/L de acidez total expresada como mg Ach/L.

La evolución global de la DQO, como puede observarse en la **Figura 2**, resulta especialmente llamativa, ya que se observa durante este período inicial un fuerte descenso de su valor y un posterior aumento para, finalmente, disminuir suavemente hasta el final del ensayo.

Así, se registra un descenso muy acusado, pasando de valores que oscilan desde 1000-1300 mgO<sub>2</sub>/L hasta 350-700 mgO<sub>2</sub>/L. Como consecuencia de este descenso, los porcentajes de eliminación alcanzan hasta el 50-70%. Sin embargo, esta eliminación de la DQO no se corresponde con la evolución de los restantes parámetros analizados. Trabajos realizados por otros autores (Valcárcel, 1985; Romero, 1985; Solera, 1999) indican que la máxima eliminación de DQO alcanzable mediante la actuación de los microorganismos acidogénicos no supera el 30%. Además, la producción de metano que puede observarse en la **Figura 3** tampoco se corresponde con los niveles de eliminación observados.

Finalmente, la evolución del COT (que es el otro parámetro susceptible de cuantificar la cantidad de materia orgánica presente en el sistema) duran-

te este período parece indicar que la eliminación de DQO del sistema se produce tanto por un proceso de depuración microbiológica como por algún proceso físico-químico concomitante. Este hecho se puede observar en la **Figura 4**. Así, es posible que, simultáneamente, se estén produciendo fenómenos de origen físico-químico, al someter al residuo a las condiciones del ensayo (temperatura de operación de 55°C, inóculo adicionado, etc.). Este fenómeno puede deberse a que existan compuestos inorgánicos susceptibles de oxidación (por ejemplo, cationes metálicos en bajo estado de oxidación, derivados del residuo de taladrina) que, al ponerse en contacto con la biomasa centrifugada, se adsorban sobre la misma y, por tanto, produzcan la disminución de la DQO filtrada.

Inicialmente, el contenido en sólidos totales en suspensión (STS), como se muestra en la **Figura 5a**, es mayor cuanto mayor es el porcentaje de inoculación en el ensayo. Estos valores quedan comprendidos en el rango 0,1-0,7 g/L y cercano a 1 g/L para el reactor RIT.

**Período intermedio.** En este período comienza a disminuir el contenido de COT registrándose porcentajes de eliminación considerables el día 16 que coincide con un aumento importante del contenido en sólidos totales y volátiles en suspensión.

Tras el periodo inicial, y la mencionada elevación del nivel de DQO en el sistema, se observa que, en todos los ensayos, se produce una lenta pero continua disminución de este parámetro. En este caso, esta evolución si se corresponde con la observada para los restantes parámetros analizados. Así, se produce una disminución del COT, una elevación del pH, un aumento de los SVS y un aumento de la cantidad de biogás y metano generados. En esta fase, se produce la degradación anaerobia completa de la materia orgánica presente en el medio, aumentando los porcentajes de reducción de la DQO, de nuevo, y obteniéndose eliminaciones finales mayores cuanto mayor es el porcentaje de inoculación en el ensayo.

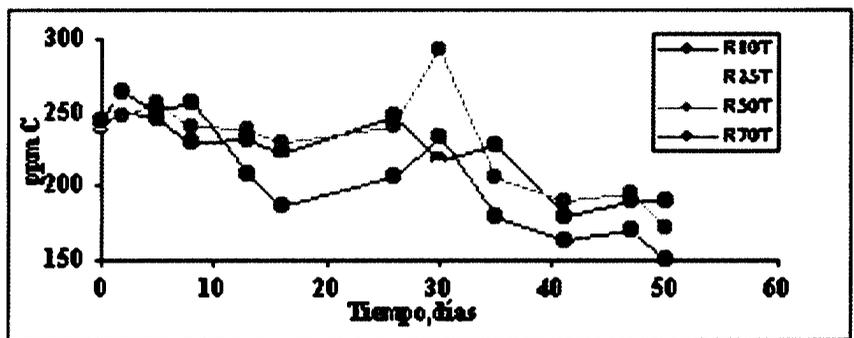


Figura 4. Evolución temporal del carbono orgánico total en el medio ensayo durante el tiempo de operación

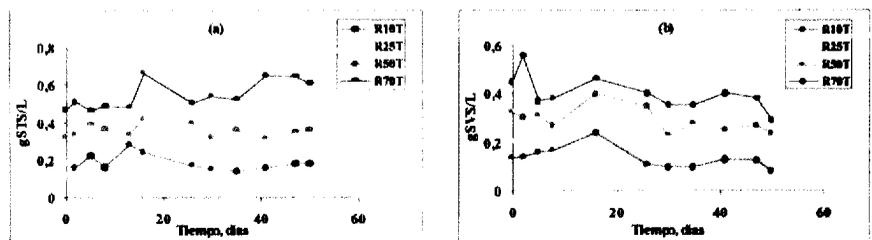


Figura 5. (a) evolución temporal de los sólidos totales en suspensión, y (b) evolución temporal de los sólidos volátiles en suspensión en el medio ensayo.

Para el día 16 se obtienen rendimientos entre el 30% (reactor R10T) y el 50% (reactor R70T). A partir de este día los rendimientos obtenidos se mantienen en torno a esos valores aumentando ligeramente los últimos días de operación (47-50 días).

**Período final.** El descenso del COT solamente se ve interrumpido entre los días 26 y 30 en los que, nuevamente, aumenta el carbono presente en el medio líquido. En este periodo, se registran los valores más altos de este parámetro en todo el proceso coincidiendo con un descenso importante del contenido de sólidos volátiles en suspensión que, registran sus valores más bajos, lo que resulta indicativo de que disminuye la biomasa del medio (**Figura 5b**). Este hecho apoyaría la hipótesis de los fenómenos de lisis que provocan un aumento del carbono orgánico disuelto en el medio. A partir del día 35 sigue la tendencia descendente hasta la finalización del proceso aumentando los porcentajes de eliminación y obteniéndose rendimientos globales, tras 50 días operando, entre el 20 y el 40%.

A partir de este día, 35, los valores de los sólidos totales en suspensión aumentan y, al final del ensayo, los valores que presenta este parámetro son ligeramente superiores a los iniciales, siendo mayores cuanto mayor es el porcentaje de inoculación, y oscilando entre 0,2 y 0,6 g/L. Los sólidos volátiles en suspensión se mantienen a partir de este día, finalizando con valores ligeramente inferiores a los existentes al comienzo del estudio, entre 0,1 y 0,3 g/L, mayores cuanto mayor es el porcentaje de inoculación.

Los volúmenes de biogás registrados hacia el día 35, aunque similares, son mayores cuanto mayor es el porcentaje de inoculación. Los volúmenes obtenidos para los reactores R25T, R50T y R70T se sitúan en torno a 70-75 ml, mientras que para el reactor R10T son, aproximadamente, 66 ml. Se observa que los volúmenes de biogás alcanzados al final del estudio, son similares para todos los reactores, registrando valores cercanos a 100 ml. En general, los volúmenes de metano obtenidos para los diferentes ensayos

Reactor	Inóculo (%)	Y(CH <sub>4</sub> /S) (LCH <sub>4</sub> /gDQO)	Y(CH <sub>4</sub> /S) (LCH <sub>4</sub> /gCOT)	Y(CH <sub>4</sub> /S) (LCH <sub>4</sub> /gSVS)
R10T	10	0,0280	0,8189	1,0400
R25T	25	0,0185	0,2059	1,2425
R50T	50	0,0114	0,1744	1,1600
R70T	70	0,0128	0,1519	1,1010
R100T	100	0,0117	0,4630	1,2157

Tabla 3. Coeficientes de rendimiento metano-sustrato para los ensayos con residuo tratado.

fueron bajos, observándose similares valores en el día 35 para los distintos reactores. Para el dióxido de carbono, los volúmenes alcanzados son superiores. Los volúmenes tan bajos de metano obtenidos pueden deberse a que la mayor parte de la materia orgánica consumida se esté utilizando en procesos anabólicos para síntesis de enzimas específicas y nuevo material celular y, así, mantener la flora bacteriana que ha de enfrentarse al nuevo medio.

A la conclusión de los ensayos, los niveles residuales de ácidos grasos volátiles son prácticamente despreciables, lo que resulta indicativo de que no se han producido desequilibrios irreversibles del proceso de degradación anaerobia.

Con el fin de hacer una caracterización más exhaustiva de los ensayos realizados, se han estimado los coeficientes de rendimiento del proceso que nos relaciona el metano generado con el sustrato consumido. Los coeficientes de metano calculados representan la relación entre el metano generado y la DQO eliminada. También se han establecido correlaciones con el COT y los SVS eliminados.

Como puede observarse en la **Tabla 3**, los valores de los coeficientes de rendimiento de metano respecto de la DQO consumida son muy bajos respecto de los obtenidos cuando nos referimos a materia orgánica eliminada en forma de COT o SVS. Este aspecto puede relacionarse con el hecho, ya comentado, de que la disminución de la DQO es mucho mayor que la de los otros parámetros representativos de la

materia orgánica, como consecuencia de la coexistencia de procesos de índole físico-químico.

## Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten concluir que:

- La eliminación de la demanda química de oxígeno, utilizando inóculo sin aclimatar, queda comprendida entre el 50 y el 60% con porcentajes de inóculo entre el 10 y el 70%.

- Para el caso del carbono orgánico total, la reducción alcanzada está en el entorno del 20-40%.

- No existe una relación directa entre las eliminaciones de carbono orgánico total y de la demanda química de oxígeno. Los ensayos realizados indican que, en el caso de la DQO, existen procesos concomitantes, de tipo físico-químico, que provocan una mayor reducción que la debida únicamente a procesos de biodegradación.

Como *conclusión general*, se establece que *un aumento del porcentaje de inoculación provoca una elevación del rendimiento degradativo*. Estos resultados aconsejan la utilización de tecnologías anaerobias, que permitan mantener grandes concentraciones de biomasa en el sistema, tal y como los sistemas con retención interna de biomasa. En este sentido podrían ser aplicables las tecnologías anaerobias de lecho fluidizado, filtro anaerobio y reactores de lodos UASB. No obstante, teniendo en cuenta los bajos porcentajes globales de eliminación de la mate-

ria orgánica alcanzados, se aconseja la utilización de la tecnología de lecho fluidizado anaerobio termofílico que, además de posibilitar que se alcancen elevados niveles de concentración de biomasa en su interior, está especialmente aconsejada para residuos difícilmente biodegradables (Pérez, 1995 y 1997).

## Agradecimientos

- El trabajo se ha desarrollado en colaboración con la empresa Delphi Automotive Systems, del grupo General Motors, S.A., situada en Puerto Real (Cádiz).

- El trabajo forma parte del plan experimental del proyecto PB-1352, titulado "Desarrollo de tecnologías avanzadas para el tratamiento de residuos acuo-oleosos", financiado por la CICYT.

- Ministerio de Ciencia y Tecnología por la Beca Acción-MIT, concedida para la realización del mismo.

## Bibliografía

1. IHOBE (Sociedad pública de gestión ambiental del gobierno vasco) (1994). Taladrinas agotadas: un residuo a reducir. Residuos, año IV nº 1, 34-42.
2. BOE nº 96 (1998). Ley de Residuos Peligrosos, de 21 de Abril de 1998.
3. Farre Solsona, C. (1994) La biodegradabilidad de los efluentes industriales, Ingeniería Química, Octubre, 111-116.
4. Cosmen, P (1996). Tratamiento de efluentes industriales. Residuos, año VI nº 31, pp: 22-27.
5. Ortiz de Zárate, J.M.; Abia Aguila, L. (1997) Biological treatment of industrial effluents. Galicia center for treatment of industrial wastes. Ingeniería Química, 336: 147-153.
6. Clesceri, L.S.; Greenberg, A.E.; Rhodes Trussell Eds (APHA-AWWA-WPFC) (1989) Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Ediciones Díaz de Santos.
7. Solera, R. (1999) Cuantificación de los microorganismos responsables de la degradación anaerobia. Aplicación al análisis del funcionamiento de reactores anaerobios. Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz. ISBN: 84-7786-579-5.
8. Pérez, M. (1995) Utilización de bio-reactores avanzados en la depuración anaerobia de vertidos residuales de alta carga orgánica. ISBN: 84-7786-293-1. Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz.