

TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES CÍTRICAS POR VÍA ANAEROBIA

Pedro VALDÉS, Barbarita GUERRERO, Gertrudis NIEVES, Verónica DE LA TORRE

Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia. Carretera del Guatao km 3 1/2 La Lisa, C.P. 19200. C. Habana, Cuba

(Recibido junio 1993, aceptado agosto 1994)

Palabras clave: aguas residuales cítricas, digestión anaerobia, reactor de lecho fijo

RESUMEN

El presente trabajo muestra los resultados del tratamiento de los residuales líquidos de la industria citrícola, en un reactor de lecho fijo de flujo ascendente, utilizando como soporte anillos "raschig" de cerámica. Las pruebas experimentales se realizan a escala de laboratorio, con diferentes valores de carga orgánica aplicada, logradas mediante la combinación de variaciones del tiempo de retención hidráulica (Θ_h) y de la concentración de sustrato en la alimentación del reactor (S_0). Los intervalos explorados de estas variables, están comprendidos entre 1 y 4 días y de 1000 a 4000 mg/L de DQO respectivamente. La eficiencia de remoción del proceso (E) para los distintos valores estudiados, oscila entre 77.5 y 96.6 %, comprobándose el efecto inhibitorio de los aceites esenciales sobre el proceso de digestión, en un intervalo marcado de concentración de estos elementos. Se evalúan de igual forma, otras variables del control del proceso, como son el pH, la acidez volátil y la alcalinidad, observándose, en forma general, un adecuado efecto amortiguador en el sistema. Se describe la composición de los gases de la digestión, en cuanto al contenido de CH_4 , CO_2 , H_2S , O_2 y N_2 , así como la calidad y la cantidad de biogás obtenido con los 16 valores experimentales. Se recomienda aplicar una escala superior, que permita la extrapolación de los resultados a la industria.

ABSTRACT

The results of anaerobic treatment of citrus wastes using an upflow fixed film reactor with ceramic raschig rings as support media, will be presented. Laboratory scale tests were made varying the organic load applied by means of hydraulic retention time (Θ_h) and substrate concentration (S_0) combinations. The range explored was between 1 and 4 days, and 1000 to 4000 mg/L COD respectively. Process efficiency (E) varied between 77.5 and 96.6% with different experimental levels. Negative effect of essential oils over the digestion process was confirmed. Other process variables, such as pH, total volatile acidity, and total alkalinity were monitored. An adequate buffer effect on the system was observed. Biogas is described regarding its CH_4 , CO_2 , H_2S , O_2 , and N_2 composition. A scaling-up of the experiment is recommended in order to obtain better information with the application of the process in industrial conditions.

INTRODUCCIÓN

La industria citrícola cubana ha mantenido un aumento continuo, fundamentalmente en el procesamiento industrial de la fruta para la obtención de jugos naturales y concentrados, aceites esenciales y piensos para la alimentación animal. En la actualidad existen cinco industrias procesadoras, con un potencial anual de rendimiento de

417.7 M t, tres de ellas concentran el 83.1 % de la producción total del país.

Los residuales líquidos de estos tres combinados, ascienden a 1550.2 M m³/año, transportando 3875.5 M t/año de contaminantes orgánicos expresados en términos de demanda química de oxígeno (DQO). Para su tratamiento, se dispone de tres sistemas de lagunas de oxidación y dos plantas depuradoras, cuyo mecanismo básico está consti-

tuido por lodos activados. Estas instalaciones ofrecen una eficiencia de remoción promedio del 95%, a expensas de un consumo de energía aceptable, teniendo en cuenta los volúmenes y la concentración de estas aguas. Sin embargo, los incrementos productivos que se prevén provocarán un aumento proporcional en el volumen de las aguas a tratar, que de mantenerse la tecnología de depuración existente, encarecerían los costos de operación.

La introducción de la digestión anaerobia como tratamiento primario en la depuración de estos efluentes, constituye una alternativa atractiva para disminuir los costos. El desarrollo alcanzado en la última década en los sistemas con retención de biomasa, permite dar respuesta a la reducción de los costos energéticos en la operación industrial y aporta valiosos subproductos que pueden emplearse como fuente no convencional de energía y de fertilizantes agrícolas.

El objetivo fundamental de este trabajo es el estudio de los principales parámetros de la digestión anaerobia, en el tratamiento de los residuales líquidos de la industria citrícola mediante reactores de lecho fijo de flujo ascendente, prestando especial atención al comportamiento de la eficiencia del proceso, rendimiento del biogás obtenido y su composición ante las variaciones en la concentración del sustrato y de los tiempos de retención hidráulica impuestos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Descripción del reactor experimental a escala de laboratorio

Para la realización de esta experiencia se construyeron

dos reactores, conformados por una columna de PVC de 0.110 m de diámetro y 1.0 m de altura total, dotada de una entrada inferior para la alimentación del sustrato, una superior para los gases y otra lateral a 0.1 m del tope para la salida del efluente tratado.

La columna se empacó con anillos "raschig" de cerámica con las siguientes características:

Diámetro exterior	14.37 ± 0.157 mm
Diámetro interior	8.44 ± 0.414 mm
Altura	13.37 ± 0.242 mm
Área superficial por elemento	12.1 cm ²
Cantidad de elementos por columna	1000
Oquedad estimada	69%

Los valores promedio de carga volumétrica (Bv) descritos están expresados como $\bar{X} \pm t_{0.95} s / \sqrt{n}$ para 100 mediciones efectuadas (Tabla I).

La alimentación a las columnas se hizo con una bomba peristáltica multicanal, de velocidad ajustable, que permitió operar con variaciones de flujo adecuadas, para la simulación de los diferentes tiempos de retención hidráulica (Θ) empleados. Cada columna se habilitó con un desvío en la línea de alimentación utilizado para la calibración periódica del flujo, así como de una salida de fondo prevista para la eliminación de sólidos y la reinoculación al sistema en caso necesario. La salida de gases se ajustó a un recipiente plástico de 1 L de capacidad, el cual se invirtió y sumergió en una solución de NaCl acidulada, que sirvió de colector y medidor de los gases generados durante el proceso. Al conducto de entrada se acopló una derivación para la extracción y la evacuación de los gases. En la Fig. 1 se presenta un esquema general de la línea experimental.

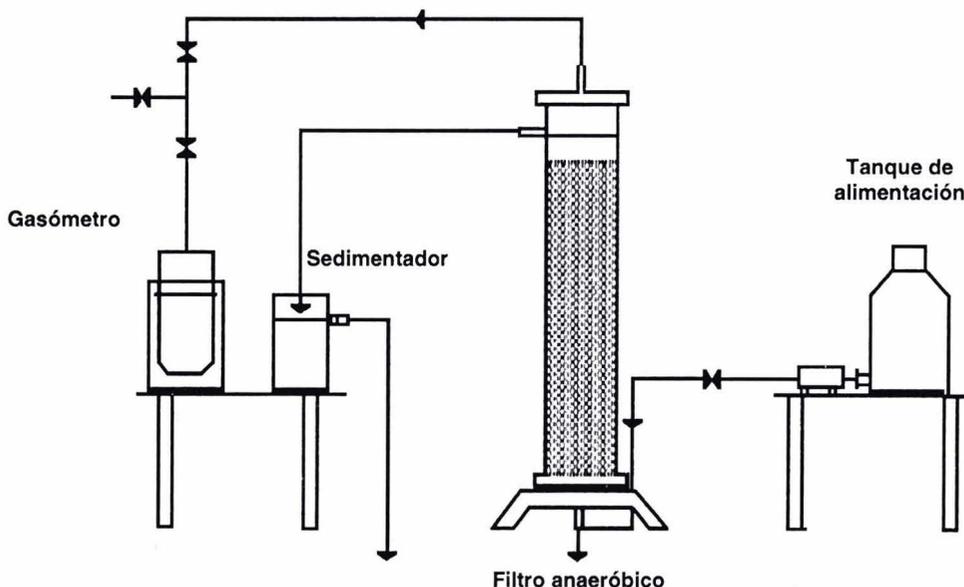


Fig. 1. Esquema funcional del reactor a escala de laboratorio

Adaptación y puesta en marcha

La adaptación se realizó con un cultivo microbiano acondicionado previamente en un reactor convencional de 2 litros, inoculado a las columnas en proporción 2:1 con residual diluido preparado a partir de jugo concentrado de naranja.

La columna se cargó hasta el nivel de reboso y se mantuvo en estas condiciones durante 48 horas. Transcurrida esta etapa, el sistema se sometió a recirculación continua durante 5 días. Diariamente se repusieron 500 mL del efluente estableciendo una alimentación semicontinua, de un sustrato con las siguientes características:

(NH ₄) ₂ H PO ₄	0.083 g/L
Concentrado de jugos cítricos	4.286 g/L
KCL	0.12 g/L
CaCl ₂ 6H ₂ O	0.014 g/L
MgSO ₄ 7H ₂ O	0.06 g/L
FeCL ₂ 4H ₂ O	0.06 g/L
(NH ₂) ₂ CO	0.55 g/L

Al pasar 72 horas se apreció un incremento en la producción de biogás en el colector, manteniéndose estas condiciones durante el resto de la semana. Posteriormente, se restauró la alimentación continua, sosteniendo las concentraciones de fosfato de amonio y urea establecidas en la fase primaria de adaptación. El resto de los elementos suministrados en esa fase fueron suprimidos. De esta manera, el residual simula en la forma más real posible, al que alimenta industrialmente a los sistemas de tratamiento biológicos existentes.

Condiciones de operación y muestreo

Transcurrido el periodo inicial de adaptación, se realizaron las corridas experimentales de forma tal, que abarcaran el intervalo de concentraciones de los residuales cítricos reportados (So) en trabajos precedentes (Valdés 1985, 1988), así como los tiempos de retención hidráulica (Θ) más empleados en este tipo de sistemas (Stevens y van der Berg 1981, Hamoda y van der Berg 1985).

El plan utilizado fue el siguiente:

Θ	4	3	2	1	(días)
So	4000	3000	2000	1000	DQO (mg/L)

que representa un diseño de dos factores con 4 valores, o sea 16 tratamientos, cada uno de ellos repetido 10 veces debido a las dispersiones esperadas en las variables de respuesta en este tipo de sistema biológico, aún cuando la concentración del sustrato presenta pocas variaciones.

Una vez alcanzado el estado estacionario considerado como 3 Θ para cada valor de operación (Blay y Witt 1980, Lettinga *et al.* 1980), se procedió a la toma de muestras en los diferentes puntos establecidos. Para la alimentación se consideraron la DQO y el pH, así como el caudal de la bomba (Qo). Los gases de la digestión se colectaron en ampollas al vacío, a través del colector. La composición de CH₄, O₂, N₂ y H₂S, se evaluó en un cromatógrafo PYE UNICAM 104. Los resultados se presentan en porcentaje del volumen de los componentes. A las muestras del efluente final, se les realizaron las siguientes determinaciones acorde con APHA-AWWA-WPCF (1985): pH, DQO (mg/L), sólidos suspendidos totales, S.S.T. (mg/L), sólidos suspendidos

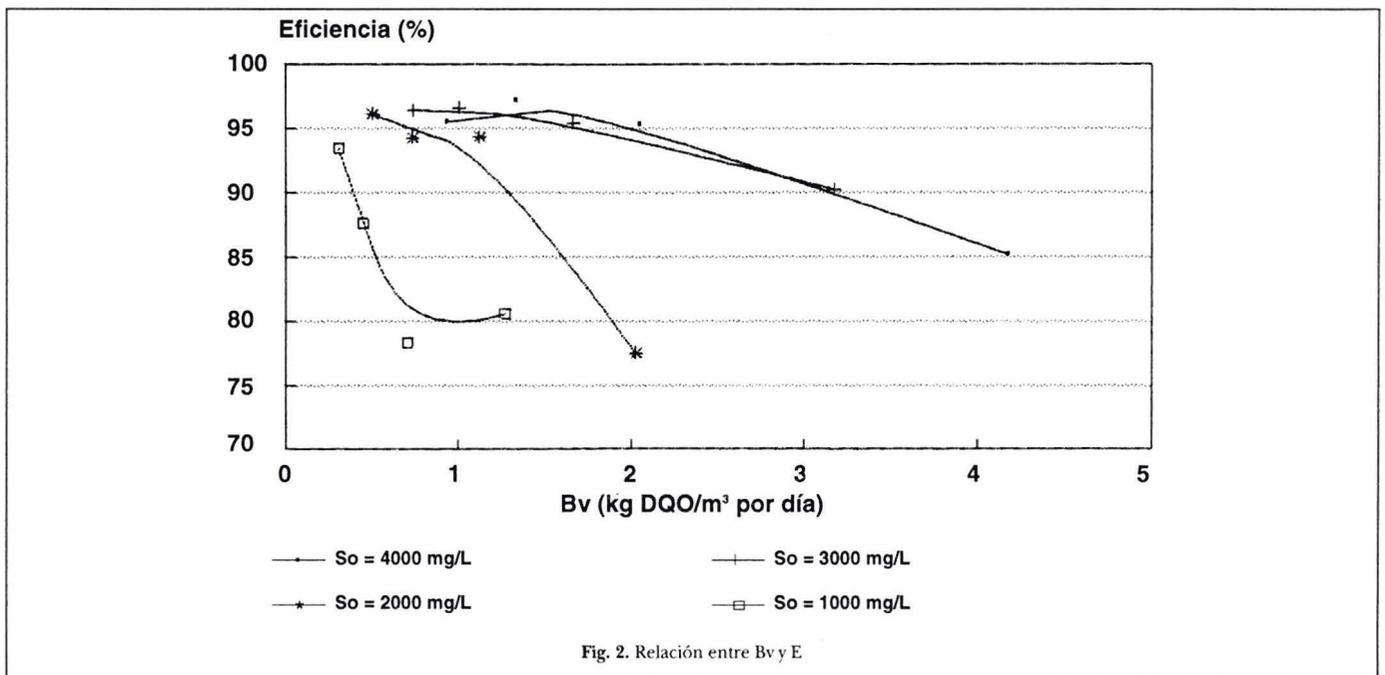


Fig. 2. Relación entre Bv y E

fijos, S.S.F. (mg/L), sólidos suspendidos volátiles, S.S.V. (mg/L), acidez volátil, expresada como mg/L CH₃COOH y alcalinidad, expresada como mg/L CaCO₃

Se precisó también, la concentración de d-limoneno en la alimentación y en el efluente tratado. A las muestras tomadas se les extrajeron los aceites esenciales con CH₂Cl₂ previamente purificado, evaporando la fracción volátil a 37°C, hasta obtener un residuo entre 1 y 2 mL.

El análisis cromatográfico se realizó en una columna de 2 m x 2 mm rellena con polietilenglicol 20 M 5% p/p sobre chromosorb WHP 80-100 mallas. La temperatura del horno se mantuvo a 120°C mientras que tanto la del inyector como la del detector fueron de 175°C. Se prepararon patrones de concentración conocida de d-limoneno en el intervalo de 10 µg/L a 1 mg/L. Como método de cuantificación, se utilizó una calibración absoluta. Se prepararon soluciones patrón en un intervalo conocido y se logró el ajuste de la recta mediante los mínimos cuadrados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig. 2 muestra los resultados obtenidos con el proceso en la eficiencia de remoción (E), para cada uno de los distintos tratamientos experimentales. A grandes rasgos, se observa que la digestión anaerobia de estos efluentes en los reactores de lecho fijo diseñados, ofrece una eficiencia de remoción entre 77.5 y 97.2 % para los diversos valores del tiempo de retención hidráulico (Θ) ensayados. En un análisis detallado de los resultados se aprecia la tendencia de E a disminuir a medida que desciende Θ. Un comportamiento diferente se nota para el menor valor de sustrato, donde se registra una tendencia al incremento de la eficiencia de remoción del proceso.

Estudios realizados sobre la cinética de remoción de sustrato en reactores biológicos de lecho empacado (De Valle y Chian 1976, Réjean y Kennedy 1985), coinciden a que a bajos valores de carga volumétrica (Bv), el porcentaje de remoción de la DQO es independiente de la concentración del influente a diferentes valores de Θ aplicados. Sin embargo, la eficiencia de remoción decrece, cuando los valores de Bv son superiores. Los resultados obtenidos en la experiencia, concuerdan con lo antes expuesto si se hace un agrupamiento de las cargas aplicadas

según los diferentes valores experimentales (Tabla I). No obstante, se aprecia que el proceso manifiesta una inestabilidad en la eficiencia de remoción a valores de Bv menores de 2 kg de DQO/m³ por día.

Las Figs. 3 y 4 muestran los resultados del volumen de biogás obtenido (V_g) y el rendimiento por unidad de materia orgánica removida, en términos de DQO (G). Se observa que en todos los casos el volumen de gas aumenta proporcionalmente con Bv independientemente de la influencia que pudieran ejercer las diferentes combinaciones de Θ y de alimentación (S₀) impuestas. En el caso del rendimiento, los mayores valores se encuentran agrupados hacia los tratamientos de menor Bv aplicadas; los que a su vez se corresponden con los mayores valores de Θ. Estos resultados se pueden comparar con los descritos por otros autores en el tratamiento de residuales de la industria alimentaria, en sistemas con características similares (Stevens y van der Berg 1981, Kennedy y van der Berg 1982, Vereyken *et al.* 1987).

La composición de los gases en estos puntos experimentales, corresponde a su vez con los mejores resultados alcanzados en el porcentaje de CH₄ con 73.03 ± 1.17%. La composición del resto de los gases es la siguiente: CO₂ 19.17 ± 1.82%, SH₂ 0.259 ± 1.82% y O₂ + N₂ 5.01 ± 1.41%. Es de señalar la baja variabilidad de estos resultados, atendiendo al coeficiente de variación asociado al mismo (C.V = 3.56 % para n = 40).

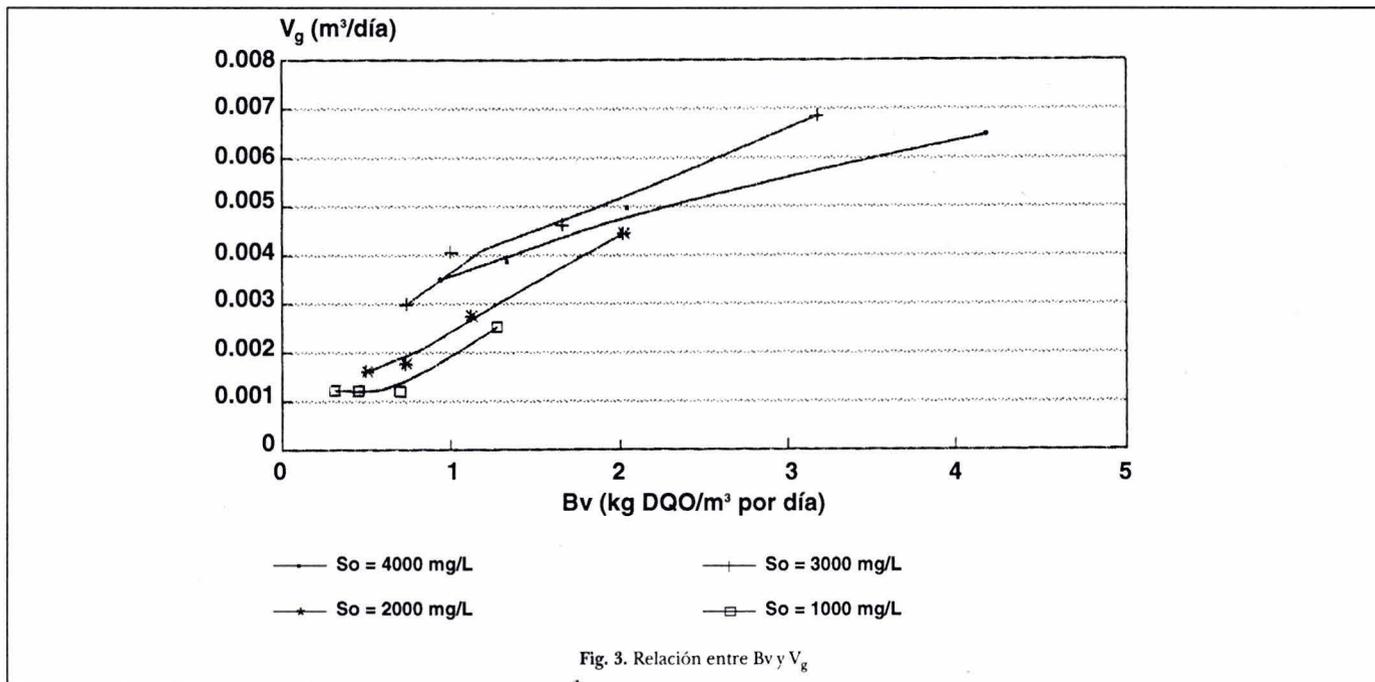
A medida que Bv aumenta, se aprecia una brusca caída de G en el valor correspondiente a S₀ = 4000 mg /L y Θ = 1 día, o sea, al mayor valor de Bv aplicado (4.175 ± 0.017 kg DQO/m³ por día). La composición de los gases en este valor experimental, sufrió igualmente un cambio sensible, obteniéndose CH₄ 52.3 ± 4.25%, CO₂ 45.92 ± 3.68%, SH₂ 0.25 ± 0.02% y O₂ + N₂ 1.53 ± 0.04%. El resto de los tratamientos experimentales muestra rendimientos entre 0.3 y 0.381 m³ de biogás/kg DQO removida, los cuales pueden catalogarse de óptimos a pesar de las variaciones de S₀ y Θ a que se sometieron.

En las experiencias realizadas en ese tratamiento pudo comprobarse, que la existencia de 0.008% en volumen de d-limoneno constituye un factor tóxico para el proceso. Sin embargo, estas concentraciones representan 75% más de las descritas por otros investigadores para reactores convencionales (Mc Nary y Wolford 1951, Lane 1982, Graunlich 1983).

TABLA I. AGRUPAMIENTO DE LAS CARGAS APLICADAS* SEGÚN LOS DIFERENTES DATOS EXPERIMENTALES

S ₀ (mg/L)	Θ (días)	4	3	2	1
	4000		0.934 ± 0.027	1.330 ± 0.009	2.045 ± 0.007
3000		0.735 ± 0.002	1.000 ± 0.122	1.661 ± 0.080	3.172 ± 0.157
2000		0.504 ± 0.006	0.734 ± 0.075	1.121 ± 0.046	2.205 ± 0.025
1000		0.312 ± 0.013	0.449 ± 0.040	0.701 ± 0.055	1.268 ± 0.068

* Valores promedio de Bv

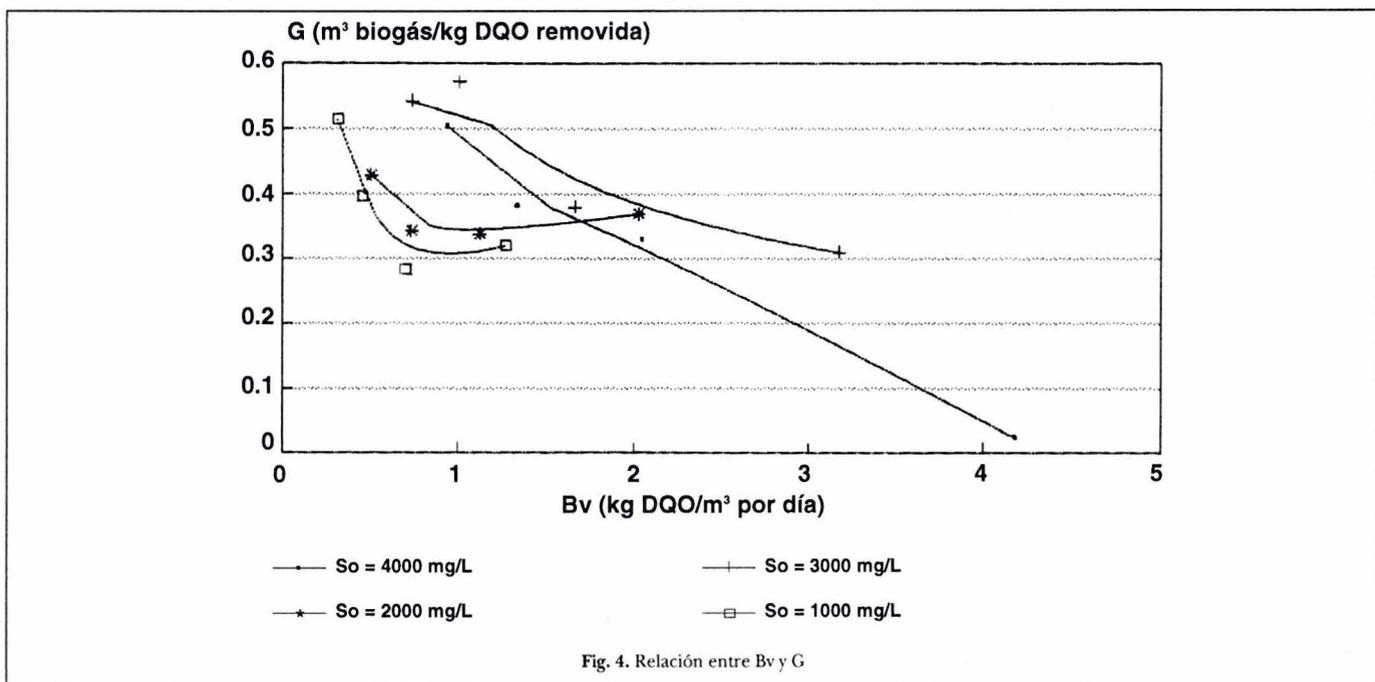


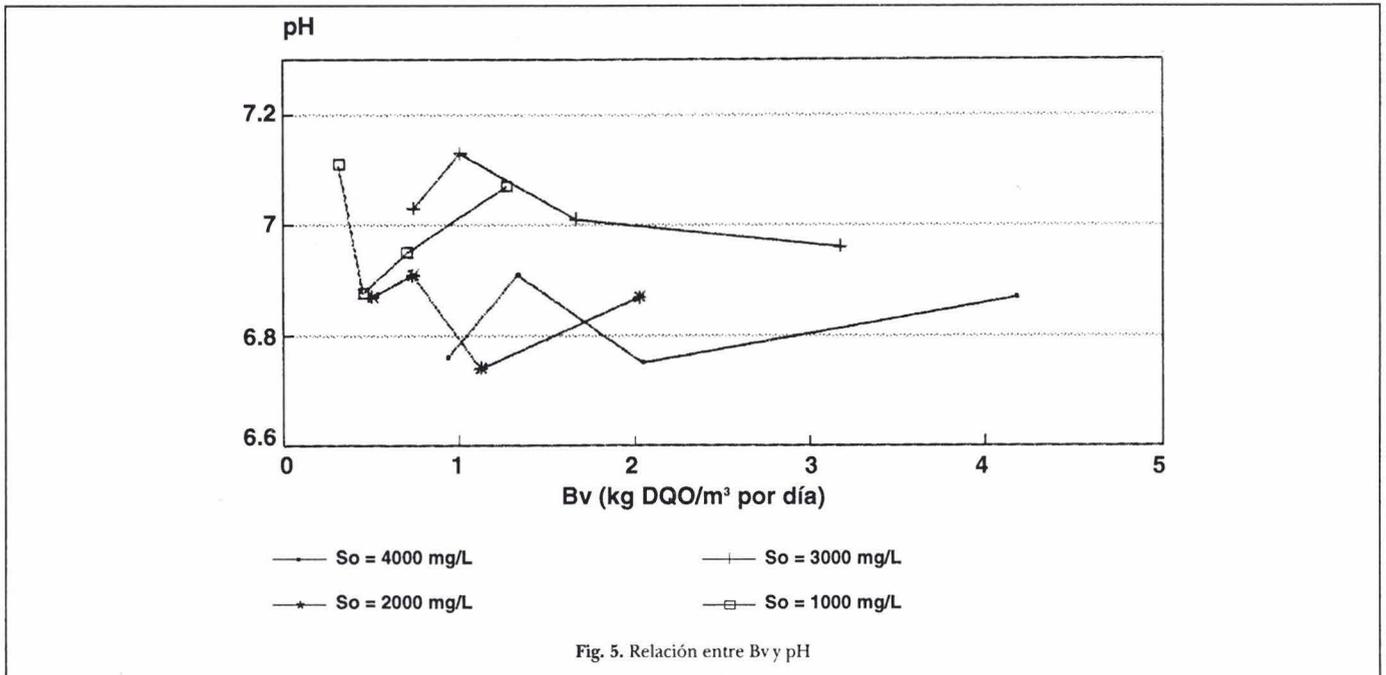
Se comprobó que al retornar al nivel precedente de Bv, el sistema era capaz de recuperar los rendimientos correspondientes a esa etapa, en un periodo entre 8 y 10 días, observándose el progresivo incremento en la eficiencia de remoción.

Dada esta situación, se realizó un ensayo adicional aumentando Bv a expensas del incremento en la concentración de sustrato (So = 5000 mg/L). En estas condiciones la producción de biogás disminuyó, paralelamente au-

mentó la concentración de ácidos volátiles y se produjo el deterioro de la calidad del efluente. Luego de volver a las condiciones iniciales (Bv = 3 kg DQO/m³ por día), no se recuperaron las condiciones de operación descritas con anterioridad.

Las Figs. 5, 6 y 7 muestran los valores promedio del pH, la acidez volátil y la alcalinidad, para cada uno de los tratamientos experimentales. El pH se mantuvo en un intervalo comprendido entre 6.74 ± 0.09 y 7.11 ± 0.1 , corres-



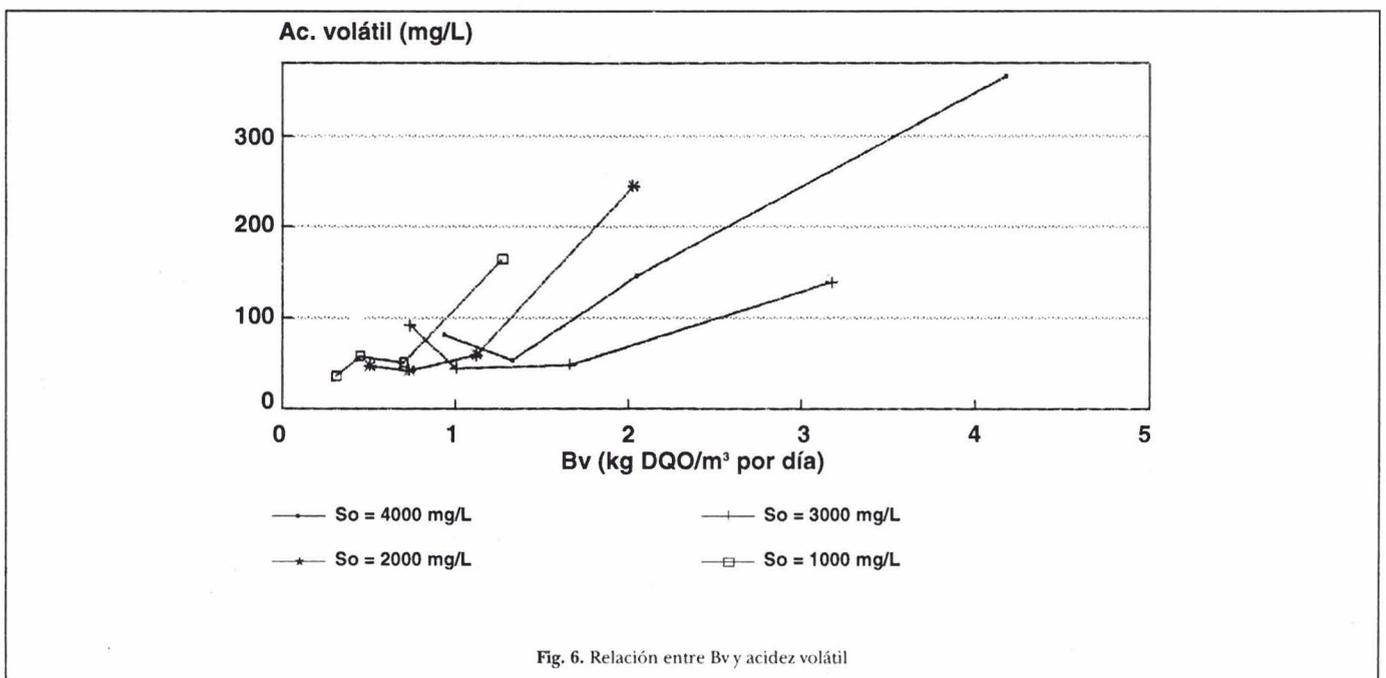


pondiendo el valor menor de este intervalo al mayor valor de Bv aplicado. Esto es el resultado del aumento de los ácidos volátiles en el sistema, aunque valores similares de pH no difieren significativamente de otros tratamientos en los que el rendimiento de biogás fue óptimo. Por otra parte, los resultados obtenidos en todos los niveles concuerdan con el intervalo recomendado en la literatura para este tipo de proceso (Hang 1977, Oi *et al.* 1984).

Es de interés apreciar que la alcalinidad tampoco

sufrió variaciones que afectarían el pH, por lo que se puede afirmar que existió un efecto amortiguador favorable durante el proceso de digestión

Se espera que al aumentar los valores de Bv se eleve la producción de ácidos orgánicos volátiles, sin embargo, en el valor máximo aplicado, es posible constatar un incremento muy superior al observado en niveles precedentes, lo que indica que los ácidos generados durante la acidogénesis no se convierten totalmente en los productos espera-



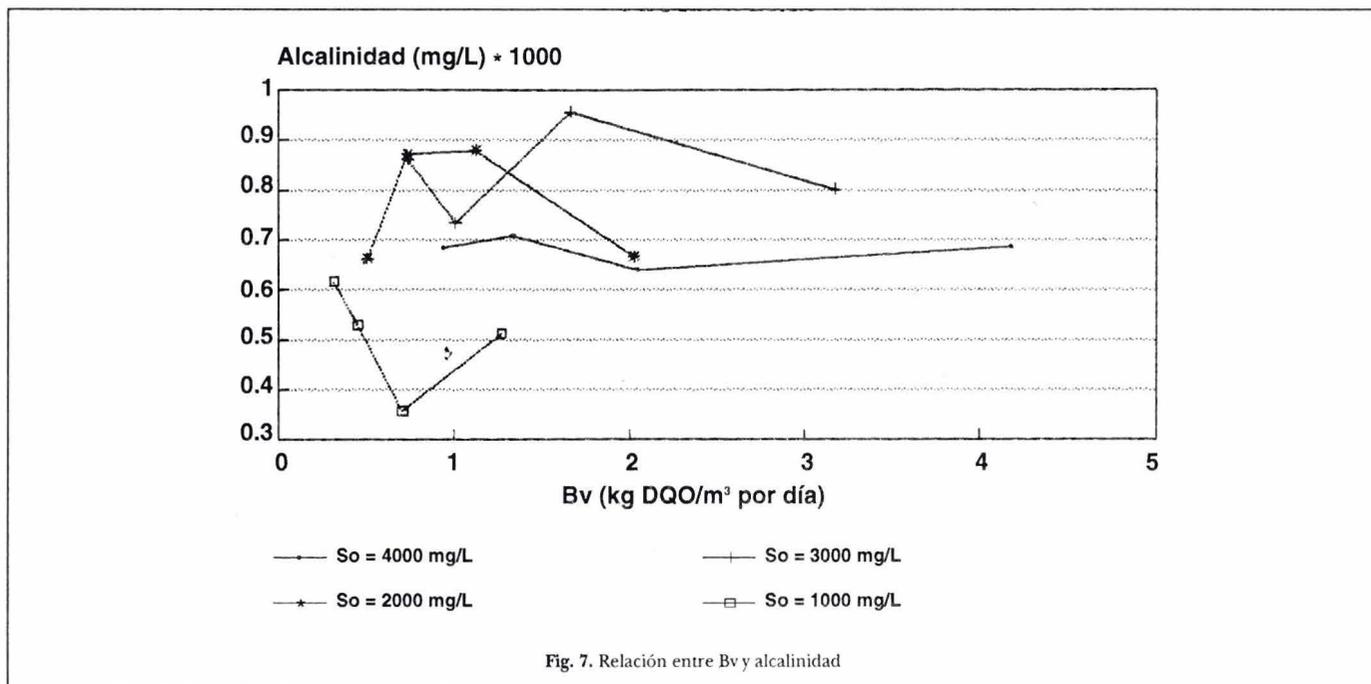


Fig. 7. Relación entre Bv y alcalinidad

dos, o sea a CO_2 y CH_4 , y hace presumir un efecto inhibitor del d-limoneno sobre las bacterias metanogénicas que participan en el proceso, provocando la disminución del porcentaje de remoción de la materia orgánica medida como DQO y del rendimiento en la producción de biogás.

El efecto inhibitor del d-limoneno ha sido comprobado por otros autores en trabajos referentes a la digestión anaerobia de residuos sólidos y líquidos de la industria cítrica, así como diversos efectos que provoca este elemento sobre otros procesos de tratamiento aerobios.

Una correcta operación industrial que garantice la recuperación máxima de metano dado que es un valioso subproducto, puede permitir elevar las cargas aplicadas a un reactor, aumentando la eficiencia del proceso y obteniendo beneficios de hasta 30 Mj/día de energía en las instalaciones existentes con la inserción de esta tecnología como tratamiento primario.

Se recomienda realizar trabajos a escala piloto dirigidos a profundizar en esta tecnología y estudiar otras variantes de los procesos anaerobios con retención de biomasa, que permitan adquirir la información necesaria para llevar a cabo su escalamiento a nivel industrial.

REFERENCIAS

APHA-AWWA-WPCF (1985). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Nueva York, 16a Ed.

Blay G.A. y Witt E.R. (1980). Anaerobic filter. US Pat. 4352738.

De Valle F.B. y Chian E.S. (1976). Kinetics of substrate removal in a completely mixed anaerobic filter. *Biotechnol. Bioengin.* 18, 1275-1295.

Graunlich T.R. (1983). Potential fermentation products from citrus processing wastes. *Food Technol.* 12, 94-97.

Hamoda M.F. y van der Berg L. (1985). Effect of settling on performance of an upflow anaerobic reactor combining a sludge blanket and a filter, treating sugar waste. *Biotech. Bioengin.* 27, 800-806.

Hang A.T. (1977). Sludge processing to optimize digestibility and energy production. *Water Pollut. Control Fed.* 7, 833-838.

Kennedy K.J. y van der Berg L. (1982). Anaerobic digestion of piggery waste using a stationary fixed-film reactor. *Agricultural Wastes* 4, 151-158.

Lane A.G. (1982). Prospects for anaerobic treatment of food processing effluents in Australia. *Food Technol. in Australia* 34, 410-411.

Lettinga G., van Velsen A.F.M., Hobma S.W., de Zeeuw W. y Klapwijk A. (1980). Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotechnol. Bioengin.* 22, 699-734.

Mc Nary R. y Wolford, R. (1951). Experimental treatment of citrus waste water. *Food Technol.* 8, 319-322.

Oi S., Tamura S. y Nukina Y. (1984). A typical methane fermentation of glucose. *Agricultural Biol. Chem.* 48, 1329-1331.

Réjean S. y Kennedy K. (1985). Effect of reactor height on mixing characteristics and performance of the anaerobic downflow stationary fixed-film (DSFF) reactor. *J. Biotechnol.* 2, 95-106.

Stevens T.G. y van der Berg L. (1981). Anaerobic treatment of food processing wastes using a fixed-film reactor. *Proc. Industrial Waste Conference, Purdue Univ. Lafayette, Indiana.* Mayo 12-14.

Valdés P. (1985). Caracterización de residuales de la industria cítrica. Informe Técnico I.I.I.A.

Valdés P. (1988). Caracterización de residuales cítricos por cosecha. Informe Técnico I.I.I.A. 562 035 02.

Vereyken T., Swinkels K. y Hack P. (1987). Experience with the UASB-system on brewery waste waters. *Int. Course in Sanit. Engin.* IHE Delft, Holanda.