

CAPÍTULO VIII - 11. DENITRIFICACIÓN BIOLÓGICA

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. CICLO DEL NITRÓGENO	1
1.2. FUENTES DE NITRÓGENO	4
1.3. PROBLEMAS MÁS FRECUENTES ASOCIADOS A LA PRESENCIA DE COMPUESTOS NITROGENADOS ...	6
1.4. ALTERNATIVAS PARA LA REMOCIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS	7
2. FUNDAMENTOS DEL PROCESO BIOLÓGICO	9
2.1. TIPOS DE DENITRIFICACIÓN BIOLÓGICA.....	9
2.2. EL PROCESO DE NITRIFICACIÓN BIOLÓGICA	11
2.3. EL PROCESO DE DENITRIFICACIÓN BIOLÓGICA	12
2.4. CINÉTICA DE LA DENITRIFICACIÓN	14
3. ESTUDIOS DE CASO	17
3.1. ARGENTINA.....	17
3.2. REINO UNIDO	20
3.3. JAPÓN	21
3.4. ISRAEL.....	23
3.5. ESTADOS UNIDOS	24
4. BIBLIOGRAFÍA.....	25

LISTA DE ILUSTRACIONES

TABLAS

Tabla 1. Principales fuentes directas de nitrógeno	5
Tabla 2. Características de la corriente de alimentación utilizada en el estudio.....	17
Tabla 3. Parámetros técnicos y operativos empleados.....	18
Tabla 4. Parámetros técnicos y operativos empleados.....	19
Tabla 5. Características de las unidades de denitrificación	20
Tabla 6. Características de los reactores utilizados	21

FIGURAS

Figura 1. El ciclo del nitrógeno	4
Figura 2. Transformaciones del nitrógeno en los procesos de tratamiento biológico	9
Figura 3. Sistema de tratamiento utilizado	18
Figura 4. Sistema de tratamiento utilizado	19
Figura 5. Diagrama de flujo de la planta piloto de bioreactor de membrana	22

1. INTRODUCCIÓN

La masa total de nitrógeno presente en el planeta circula a través de la biosfera en cuatro sectores principales: la atmósfera, la hidrosfera, la corteza terrestre y los tejidos de los organismos vivos. Cada sector contiene cantidades de nitrógeno que se presentan en diversas formas y en una transformación constante. Existen dos actividades que pueden provocar cambios significativos en el balance de nitrógeno: 1) el uso de minerales y combustibles fósiles que contienen nitrógeno; 2) una fijación positiva neta del gas nitrógeno atribuible a la manufactura química y al cultivo de leguminosas, plantas fijadoras de nitrógeno.

La hidrosfera ha comenzado a deteriorarse por el exceso de nitrógeno que recibe como resultado de las actividades humanas. En consecuencia, aparecen efectos ambientales indeseables debido a la acumulación del nitrógeno en nichos del ambiente acuático. La calidad del agua se ve afectada y los usos beneficiosos posibles de los sistemas de aguas naturales pueden quedar notablemente disminuidos. Las diversas formas en que se presenta el nitrógeno pueden provocar la disminución de los niveles de oxígeno disuelto (OD), estimular el crecimiento biológico, exhibir toxicidad hacia la vida acuática y representar un peligro para la salud pública.

El hombre se ve expuesto diariamente a cantidades variables de compuestos de N-nitroso siendo la principal vía de exposición humana a los nitratos y nitritos la ingestión a través de los alimentos, el agua y la fertilización en la agricultura. La principal manifestación toxicológica debida a la ingestión de nitritos e indirectamente de nitratos es la metahemoglobinemia, que afecta particularmente a los niños en edad de lactancia. Se sospecha que los compuestos N-nitroso se encuentran entre los tóxicos, mutágenos y cancerígenos químicos más peligrosos a los que el hombre está expuesto. Esto se debe a su capacidad mutagénica, a su elevada carcinogenicidad y a las muy variadas fuentes y vías de exposición (Roché y otros, 1994).

1.1. CICLO DEL NITRÓGENO

El nitrógeno se presenta en la naturaleza con una variedad de formas distintas, y su movimiento y transformación a través de la biosfera está conceptualizado en el denominado ciclo del nitrógeno, el cual se esquematiza en la **Figura 1**. La atmósfera sirve como un gran reservorio del nitrógeno que se presenta en forma gaseosa. Sin embargo este elemento debe combinarse con hidrógeno u oxígeno antes de que pueda ser asimilado por las plantas, que a su turno serán consumidas por los animales. La intervención humana a través de los procesos industriales de fijación de nitrógeno y los cultivos a gran escala han jugado un papel significativo en la alteración del ciclo histórico del nitrógeno. La cantidad de nitrógeno que se fija anualmente por estos dos mecanismos excede en la actualidad al 10% de la cantidad fijada por los ecosistemas terrestres antes del advenimiento de la agricultura.

El nitrógeno puede formar una gran variedad de compuestos debido a los diferentes estados de oxidación que puede asumir. En el ambiente, la mayoría de los cambios de un estado de oxidación a otro son producidos por procesos biológicos. Las formas del nitrógeno que son de interés en el ambiente suelo/agua son las siguientes:

Compuesto de nitrógeno	Fórmula	Estado de oxidación
Amoníaco	NH ₃	-3
Ion amonio	NH ₄ ⁺	-3
Nitrógeno gaseoso	N ₂	0
Ion nitrito	NO ₂ ⁻	+3
Ion nitrato	NO ₃ ⁻	+5

El amoníaco molecular no ionizado existe en equilibrio con el ion amonio, cuya distribución depende del pH y de la temperatura del sistema.

La transformación de estos compuestos del nitrógeno puede ocurrir a través de diversos mecanismos, siendo los más importantes fijación, amonificación, síntesis, nitrificación y desnitrificación.

La fijación de nitrógeno significa la incorporación de nitrógeno gaseoso inerte en un compuesto químico que podrá ser utilizado por plantas y animales. La fijación de nitrógeno gaseoso (N₂) en un compuesto orgánico es realizada principalmente por medios biológicos a través de microorganismos especializados y por asociaciones entre dichos organismos y plantas. La fijación atmosférica por luminosidad y por procesos industriales (fertilizantes y otros productos químicos) tiene un nivel de importancia menor pero igualmente significativo.

Proceso de fijación		Producto
N ₂ gaseoso	→ Biológica	→ Compuestos de nitrógeno orgánico
	→ Luz	→ Nitrato
	→ Industrial	→ Amonio, nitrato

La amonificación es el cambio de nitrógeno orgánico a la forma amoniacal. La reacción de hidrólisis implica urea, compuesto encontrado frecuentemente en la orina:



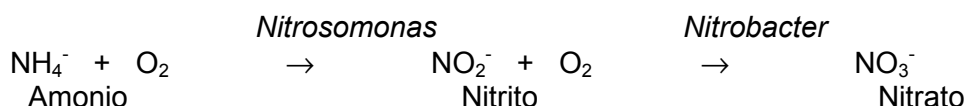
En general, la amonificación tiene lugar durante la descomposición de los tejidos de animales y plantas y de los desechos de animales:



La síntesis o asimilación es un mecanismo bioquímico que utiliza compuestos de amonio o de nitrato para formar proteínas y otro tipo de compuestos que contienen nitrógeno:



La nitrificación es la oxidación biológica del amonio que se realiza en dos etapas, primero a la forma nitrito, y luego a la forma nitrato. En este proceso se encuentran involucrados dos géneros de bacterias que utilizan carbono inorgánico como fuente de carbono:



En general, las reacciones de transformación ocurren muy rápidamente hacia la forma nitrato, encontrándose en un momento dado niveles relativamente bajos de nitritos. El nitrato formado puede utilizarse en síntesis para promover el crecimiento de las plantas, o puede reducirse por desnitrificación tal como se observa en la **Figura 1**.

La desnitrificación es la reducción biológica del nitrato a nitrógeno gaseoso, lo cual puede producirse a través de distintas etapas en el proceso bioquímico. En este proceso se encuentra involucrado un amplio rango de bacterias heterotróficas que requieren de carbono orgánico como fuente de energía:



Es importante notar que si se encuentran presentes en el medio tanto el oxígeno como el nitrato las bacterias preferirán utilizar el oxígeno en la oxidación de la materia orgánica porque esta reacción producirá más energía; por lo tanto, para que tenga lugar el proceso de desnitrificación deberán existir condiciones anóxicas en el medio.

Los mecanismos de transporte responsables del movimiento del nitrógeno a través del ambiente son precipitación, caída de polvo, sedimentación en sistemas de agua, viento, movimiento de agua subterránea, flujo de corrientes, escorrentía superficial y volatilización. Aunque estos mecanismos no provocan por sí solos las transformaciones químicas descritas, pueden producir modificaciones en el ambiente que favorezcan la acción de condiciones tales como la temperatura, el pH, la microbiología, el potencial de óxido-reducción así como también la disponibilidad de sustrato, nutrientes y oxígeno, pueden producir transformaciones en el ambiente.

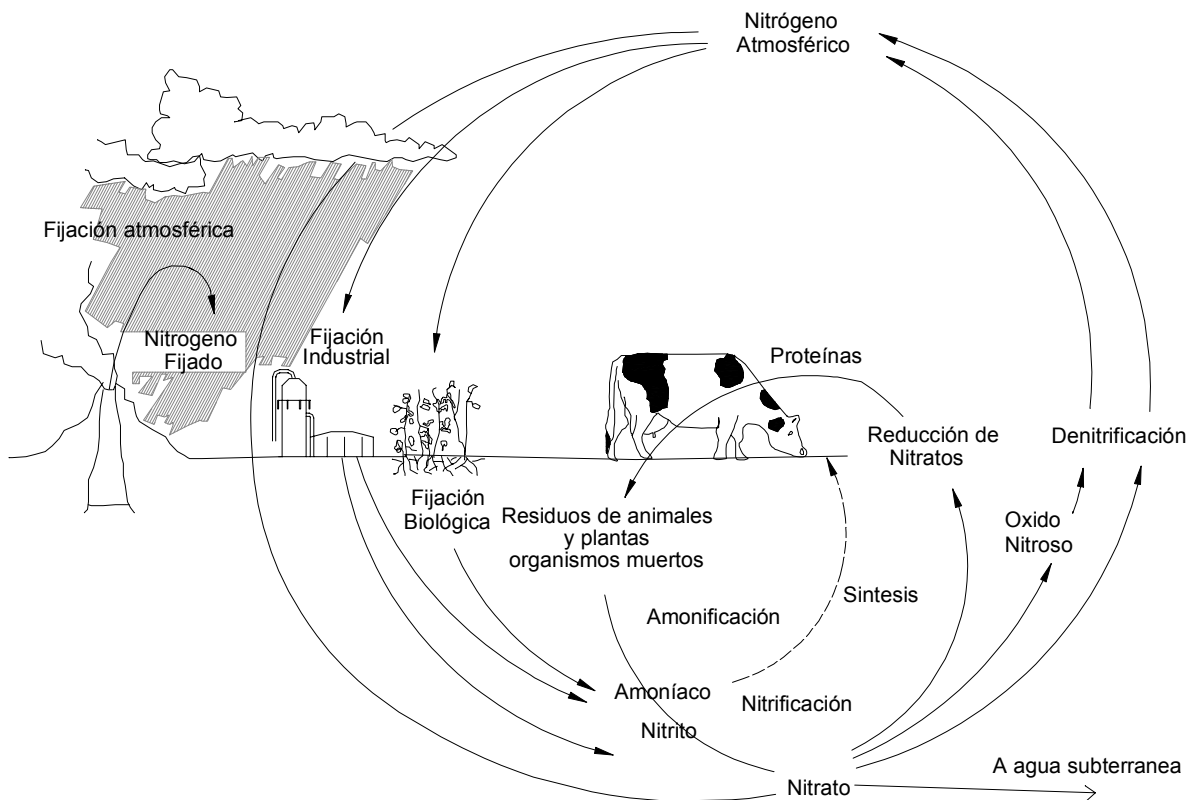


Figura 1. El ciclo del nitrógeno

1.2. FUENTES DE NITRÓGENO

El conocimiento de las fuentes de compuestos nitrogenados ofrece una perspectiva de la contribución relativa de los distintos procesos contaminantes y de los efectos acumulativos del nitrógeno en el ambiente. A su vez, este conocimiento puede influir en la toma de decisiones relacionadas con las medidas necesarias para proteger la fuente de agua y el nivel y tipo de tratamiento que resulta más adecuado para un sitio en particular. En este sentido, cuando se analiza un problema de contaminación por nitrógeno, es necesario tener cuidado en considerar todas las posibles fuentes de contaminación y asegurarse de que la cantidad sea estimada en forma adecuada, de modo que esta información se pueda complementar luego con los estudios de calidad de agua, lo cual permitirá dar un orden de prioridades a la aplicación de medidas de control de las fuentes más significativas.

En la **Tabla 1** se presenta un listado de las distintas fuentes a través de las cuales ingresa en forma directa el nitrógeno en el ambiente acuático, al mismo tiempo que se incluye el principal mecanismo de transporte responsable de la liberación del nitrógeno en los sistemas receptores de agua.

El nitrógeno puede presentarse en dos formas: 1) soluble, en la forma inorgánica de amoníaco, amonio, nitrato y nitrito o compuestos orgánicos de bajo peso molecular, tales como urea y proteínas; 2) particulado de naturaleza orgánica, consistente en compuestos

sintéticos insolubles, microbios unicelulares y partículas de detritus de tejidos animales y de plantas; o particulado de naturaleza inorgánica, consistente en especies inorgánicas adsorbidas en sedimentos suspendidos en el agua.

Pueden considerarse como fuentes naturales o mecanismos de transporte de sustancias nitrogenadas a las precipitaciones atmosféricas, la caída de polvo, la escorrentía superficial y fijación biológica. El nitrógeno contenido en la precipitación es la mayoría de las veces una mezcla de las formas nitrogenadas soluble y particulada provenientes de la atmósfera, pudiéndose encontrar óxidos de nitrógeno originados en las erupciones volcánicas, material particulado y amoníaco liberado en la descomposición de plantas y animales muertos.

Fuente	Mecanismo de transporte principal a sistemas de aguas naturales
Efluentes líquidos no tratados	Descarga directa
Efluentes provenientes de plantas de tratamiento municipales	Descarga directa, aplicación en suelo
Residuos sólidos provenientes de plantas de tratamiento municipales	Descarga directa, aplicación en suelo
Fuentes industriales	Descarga directa, movimiento en el agua subterránea, precipitaciones
Erupciones volcánicas y otras emisiones terrestres	Precipitaciones, vientos y sedimentación
Residuos animales	Volatilización/precipitación, escorrentía superficial, movimiento en aguas subterráneas
Detritus y tejidos animales	Escorrentía superficial, movimiento en aguas subterráneas
Tanques sépticos y lixiviados	Movimiento en aguas subterráneas
Barcos	Descarga directa
Superficies urbanas	Descarga directa, escorrentía superficial
Combustibles fósiles	Precipitaciones, vientos y sedimentación
Organismos fijadores de nitrógeno	In situ
Movimiento de tierra	Vientos y sedimentación
Lixiviados de rellenos sanitarios	Movimiento en aguas subterráneas

Fuente: EPA/625/R-93/010, 1993

Tabla 1. Principales fuentes directas de nitrógeno

La cantidad de nitrógeno presente en la escorrentía superficial puede variar ampliamente en función de las características erosivas de los suelos y la migración de las partículas originados en las áreas urbanas y/o industriales cercanas y su precipitación. La fijación biológica puede agregar nitrógeno a las aguas superficiales en forma directa o bien en las aguas subterráneas a través de la percolación en el suelo. Es de interés particular el papel que juega la fijación en la eutroficación de lagos, donde ciertas algas azul-verdosas fotosintéticas, tales como las especies de *Nostic*, *Anabaena*, *Gleotrichia* y *Calathrix* suelen ser los organismos fijadores de nitrógeno más comunes.

Las fuentes de nitrógeno relacionadas con las actividades humanas incluye descargas líquidas cloacales tratadas y no tratadas y residuos industriales, lixiviados, deposición atmosférica y escorrentía superficial.

1.3. PROBLEMAS MÁS FRECUENTES ASOCIADOS A LA PRESENCIA DE COMPUESTOS NITROGENADOS

La acumulación excesiva de diversas formas de nitrógeno en aguas superficiales y aguas subterráneas puede conducir a efectos adversos para la salud humana y el ambiente. Por ejemplo, el amoníaco puede provocar toxicidad para la vida animal acuática y efectos adversos sobre la salud pública así como una reducción en la disponibilidad de agua para reuso.

Los nitratos y nitritos son iones presentes en la naturaleza formando también parte del ciclo del nitrógeno. En las aguas superficiales y subterráneas, las concentraciones de nitratos naturales generalmente contienen unos pocos miligramos por litro. Sin embargo, debido a actividades antrópicas como la agricultura, la ganadería intensiva o la disposición en suelo de líquidos residuales domésticos, se ha visto en numerosas ocasiones un aumento de las concentraciones de nitratos que puede llegar a varios centenares de miligramos por litro.

En Holanda, se ha observado que la descarga de nitrógeno amoniacal debida al abono excesivo con estiércol y su consiguiente oxidación, ha conducido a un fenómeno de acidificación del agua que percola a través del suelo hasta la zona saturada produciéndose de este modo la elevación del contenido de nitratos en el agua subterránea. Asimismo, la acidificación del agua que infiltra en el terreno trae aparejada su reacción con los elementos del suelo, produciéndose como consecuencia un incremento de la concentración de carbonato y bicarbonato de calcio en las aguas subterráneas de condiciones aeróbicas. Por otra parte, en las regiones donde la capa de agua subterránea presenta condiciones anaeróbicas, se ha observado que tiene lugar el proceso de denitrificación biológica en forma natural (Van Bennekom y otros, 1993). Es interesante notar que para la denitrificación espontánea registrada se identificaron dos mecanismos biológicos que se detallan más adelante: uno heterótrofo, que requiere la presencia de materia orgánica para su desarrollo, y otro autótrofo, basado en la utilización de pirita y sulfuro de hierro. Dado que este último mecanismo da lugar también a un balance acidificante, el proceso conduce al incremento de la dureza y el contenido de sulfatos en el agua subterránea.

En nuestro país este problema cobra especial importancia en zonas como por ejemplo el Gran Buenos Aires, donde las redes cloacales no alcanzan a atender al total de la población y la fuente de abastecimiento de agua es de origen subterráneo,

frecuentemente con pozos domiciliarios de profundidades entre 30 y 40 metros (Arquez, 1988).

Los experimentos realizados con animales parecen indicar que ni los nitratos ni los nitritos son directamente carcinogénicos para ellos, pero existe cierta inquietud acerca del aumento del riesgo de cáncer en los seres humanos debido a la formación endógena y exógena de compuestos N-nitrosos, muchos de los cuales son carcinogénicos para los animales. Los estudios epidemiológicos ecológicos o de correlaciones geográficas proporcionan datos que parecen indicar la existencia de una relación entre la exposición alimentaria a nitratos y el cáncer, en particular el de estómago, sin embargo, estudios analíticos más definitivos no han confirmado esos resultados (OMS, 1995). En estos estudios epidemiológicos posiblemente intervienen muchos factores, además de la exposición a nitratos presentes en el medio.

Hasta el momento, los datos epidemiológicos favorables a la existencia de una relación entre los nitratos alimentarios y el cáncer son insuficientes, y el valor límite para los nitratos presentes en el agua potable de 45 mg/L, establecido por el Código Alimentario Argentino, corresponde exclusivamente a la prevención de la metahemoglobinemia, que depende de la transformación del nitrato en nitrito. Aunque el grupo más vulnerable está constituido por los lactantes menores de tres meses alimentados con biberón, se han notificado ocasionalmente casos en algunas poblaciones adultas (OPS, 1985). Para ampliar la información correspondiente a los valores límites de este parámetro se recomienda ver el Capítulo III – Criterios de Calidad del Agua, de las presentes Fundamentaciones.

1.4. ALTERNATIVAS PARA LA REMOCIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS

Existen diferentes estrategias para enfrentar una concentración de nitratos elevada en la fuente. Por un lado, la forma más simple consiste en reducir el tenor del suministro mediante dilución con agua libre de nitratos obtenida a partir de otra fuente. Por otra parte, también se han aplicado tecnologías de remoción de nitratos utilizando resinas de intercambio aniónicas para cloruros (Lauch y otros, 1986). Sin embargo, las resinas de intercambio aniónicas convencionales del tipo base fuerte retienen sulfatos en forma preferencial respecto a los nitratos, por lo tanto, se requiere un exceso considerable de cloruro de sodio (NaCl) para la regeneración de la resina, lo cual produce un efluente a disponer con alto contenido de cloruros. Este inconveniente se puede reducir mediante el empleo de resinas selectivas para nitratos (Guter, 1982).

También se ha ensayado el empleo de procesos basados en lechos mixtos de resinas de intercambio iónico de tipo débil para conseguir una desmineralización parcial del agua tratada, removiendo simultáneamente dureza y nitratos. Se basan en la aplicación combinada en un mismo lecho de resina ácida débil en la forma de ácido libre y de una resina aniónica en la forma de bicarbonato (HCO_3^-). El regenerante consiste en una solución de ácido carbónico producida mediante la disolución de dióxido de carbono (CO_2) a presión en agua sin tratar. Utilizando este proceso se consiguieron remociones de nitratos entre 16 y 36% (Wenli y otros, 1994) (Holl y otros, 1985). Asimismo se ha estudiado el empleo de procesos de membranas como por ejemplo ósmosis inversa y electrodiálisis, pero hasta el momento su aplicación se ve limitada desde el punto de vista económico.

Una serie de estudios ha demostrado la actividad biológica en acuíferos, incluyendo aquellos que contienen nitratos. El desarrollo de los microorganismos en el acuífero se considera limitada por la disponibilidad de sustrato. La existencia de estos procesos permite generar cierta expectativa respecto de la posibilidad de restauración de los acuíferos in situ cuando se proveen condiciones adecuadas de contacto entre microorganismos y nutrientes (Lindstrom, 1990).

La eficiencia de los procesos biológicos en la remoción de nitratos está bien documentada, y presenta como ventaja adicional frente a otro tipo de tecnologías la minimización del uso de productos químicos con la consiguiente disminución de los costos operativos. Estos sistemas se basan en la actividad de microorganismos autotróficos o heterotróficos que realizan la transformación del nitrógeno presente en el anión (NO_3^-) a la forma de nitrógeno molecular (gaseoso), el cual pasa luego a la atmósfera.

2. FUNDAMENTOS DEL PROCESO BIOLÓGICO

Los dos mecanismos principales para la remoción de nitrógeno en procesos biológicos son la asimilación y la nitrificación – denitrificación. Puesto que el nitrógeno es un nutriente, los microorganismos presentes en los procesos de tratamiento asimilarán las formas solubles y las incorporarán a su masa celular. Una porción de este nitrógeno retornará al medio acuoso luego de la muerte y lisis de las células. En el proceso de nitrificación – denitrificación, la remoción del nitrógeno se lleva a cabo en dos etapas de conversión: en la primera de ellas, la nitrificación, el amonio es convertido a nitrato, mientras que en la segunda etapa o denitrificación, el nitrato se convierte en nitrógeno gaseoso (N_2).

La **Figura 2** que se presenta a continuación se muestran las diversas transformaciones que puede sufrir el nitrógeno en los procesos de tratamiento biológico.

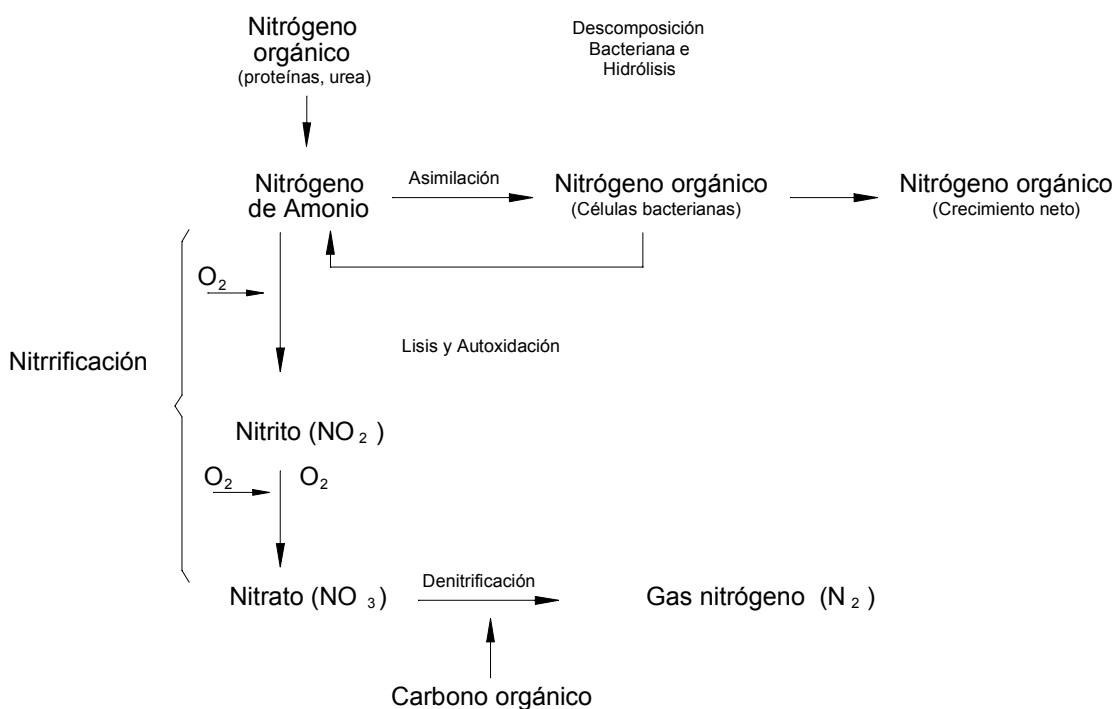


Figura 2. Transformaciones del nitrógeno en los procesos de tratamiento biológico

2.1. TIPOS DE DENITRIFICACIÓN BIOLÓGICA

La denitrificación biológica implica la reducción microbiana de nitratos a nitritos, y finalmente la reducción de nitritos a gas nitrógeno. En ausencia de oxígeno, tanto los nitratos como los nitritos funcionan en esta reacción como los aceptores de electrones

necesarios para la respiración bacteriana, por lo cual se considera que la denitrificación tiene lugar en condiciones anóxicas, es decir con presencia de nitratos y nitritos y ausencia de oxígeno molecular. Los procesos biológicos de denitrificación de agua para consumo generalmente se desarrollan en sistemas biológicos de cultivo fijo y pueden clasificarse en: denitrificación heterotrófica o denitrificación autotrófica. En el primer caso, los microorganismos emplean materia orgánica como fuente de carbono mientras que en el segundo caso, el origen del carbono es de tipo inorgánico.

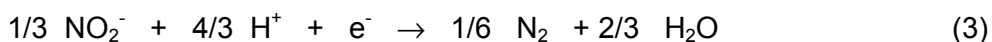
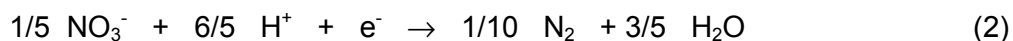
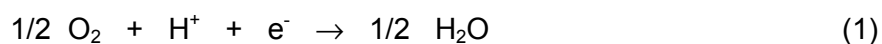
Denitrificación heterotrófica

Hasta el momento el proceso biológico más utilizado para la denitrificación de agua de abastecimiento se basa en microorganismos heterotróficos, con un metabolismo similar al de los empleados en la denitrificación de aguas residuales, presentando por lo tanto características comunes. En este sentido, los fundamentos del proceso contenidos en textos como los manuales de Control de Nitrógeno de la Agencia de Protección Ambiental de EEUU (en inglés US EPA), pueden considerarse una referencia útil.

Como sucede en otros sistemas de tratamiento biológico de agua, existe un amplio rango de bacterias que pueden llevar a cabo el proceso. Por otra parte, se trata de bacterias facultativas que pueden utilizar indistintamente oxígeno o nitrato como aceptor final de electrones. Esto significa que los microorganismos denitrificantes también son capaces de desarrollarse en ambientes aeróbicos dada su habilidad para utilizar oxígeno y oxidar eficientemente la materia orgánica.

En el proceso de denitrificación, el nitrato y el nitrito actúan como aceptores de electrones en la cadena de transporte de electrones, siendo esta cadena el mecanismo fundamental por el cual las células generan energía. El proceso implica la transferencia de electrones de un dador de electrones reducidos, como puede ser un sustrato orgánico a un aceptor de electrones oxidado, tal como oxígeno, nitrato, nitrito o sulfato. Tanto los nitratos como los nitritos pueden servir como sustitutos del oxígeno en la cadena de transporte de electrones, verificándose una pequeña modificación en el sistema enzimático de las bacterias, lo cual se traduce en la generación de una cantidad ligeramente menor de energía.

Dentro de la bacteria individual y en poblaciones microbianas naturales existen mecanismos de control que aseguran la utilización de la forma de energía generada más eficiente, por lo tanto los organismos usarán preferentemente oxígeno frente al nitrato, así como utilizarán nitrato antes que sulfato. Las ecuaciones estequiométricas teóricas que pueden utilizarse para predecir el consumo del dador y aceptor de electrones, y la masa de células producidas durante el proceso biológico, pueden resumirse de la siguiente forma:

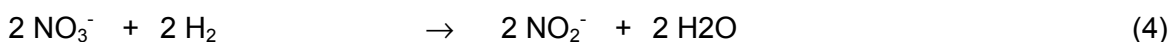


Denitrificación autotrófica

Recientemente se ha estudiado en Holanda el empleo a escala piloto de microorganismos autotróficos denitrificantes (*Thiobacillus denitrificans*) desarrollados

sobre un soporte de piedra caliza con azufre. El sistema de tratamiento consiste en la extracción por bombeo del agua conteniendo nitratos, seguido de una etapa de deaeración por vacío, luego denitrificación autotrófica mediante el pasaje del agua por el lecho biológico denitrificante, una etapa posterior de aeración y finalmente un post-tratamiento que consiste en el pasaje del agua a través del suelo mediante infiltración. El factor limitante de este proceso es la generación de sulfuros que tiene lugar cuando el lecho biológico alcanza condiciones anaeróbicas, es decir ausencia simultánea de oxígeno y de nitratos, debido al crecimiento de bacterias competitivas como *Desulfuromonas acetoxidans*. Para evitar esta situación, la carga mínima de nitratos al proceso biológico se mantiene en 40 g/m³.h. Por otra parte, si se aplican valores de carga superiores se favorece el escape de nitratos de la unidad (van der Hoek y otros, 1992).

Otro tipo de microorganismos que se puede clasificar como autotróficos son los que utilizan el hidrógeno como reductor en la reacción de denitrificación. En este proceso la fuente de carbono es inorgánica y proviene de los bicarbonatos y del ácido carbónico disueltos en el agua, mientras que el hidrógeno funciona como agente reductor. En condiciones anóxicas (ausencia de oxígeno y presencia de nitratos) el ion nitrato actúa como aceptor de electrones de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



Se ha ensayado este tipo de proceso a escala piloto tanto con lecho suspendido como con lecho fijo (Gauntlett, 1981).

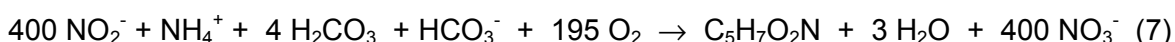
2.2. EL PROCESO DE NITRIFICACIÓN BIOLÓGICA

En el proceso de nitrificación biológica, pueden identificarse dos géneros de bacterias responsables del proceso, *Nitrosomonas* y *Nitrobacter*. Las *Nitrosomonas* oxidan el amoníaco a nitrito como producto intermedio, el cual es luego convertido a nitrato por las *Nitrobacter*. El proceso de conversión puede mostrarse a través de las expresiones de las reacciones que ocurren:

Para las *Nitrosomonas* la ecuación es la siguiente:



Para las *Nitrobacter* la ecuación es la siguiente:



De estas expresiones se puede deducir que se necesita aproximadamente 4,3 mg O₂ por cada mg de N-NH₄ oxidado a N-NO₃. En el proceso de conversión se consume una gran cantidad de alcalinidad: 8,64 mg de HCO₃⁻/mg de N-NH₄ oxidado.

Las bacterias nitrificantes son organismos sensibles y extremadamente susceptibles a una amplia variedad de inhibidores sobre su crecimiento y actividad, entre los que se puede mencionar ciertos compuestos orgánicos e inorgánicos, el pH y la temperatura. También resulta importante la concentración de oxígeno disuelto, que debe ser mayor de 1 mg/l para que pueda tener lugar el proceso de nitrificación.

2.3. EL PROCESO DE DENITRIFICACIÓN BIOLÓGICA

La denitrificación biológica implica la reducción microbiana de nitratos a nitritos, y finalmente la reducción de nitritos a gas nitrógeno. Tanto los nitratos como los nitritos aportan en esta reacción el oxígeno necesario para la respiración microbiana; por lo cual se considera que la denitrificación tiene lugar en ausencia de oxígeno molecular, es decir en condiciones anóxicas.

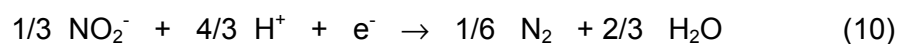
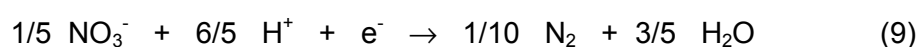
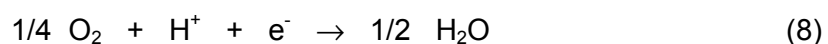
Como ocurre en el caso de la nitrificación, existe un amplio rango de bacterias que pueden llevar a cabo este proceso de degradación. Por otra parte, se trata de microorganismos facultativos que pueden utilizar indistintamente oxígeno o nitrato como un aceptor final de electrones, pudiendo desarrollarse en ambientes aeróbicos dada su habilidad para utilizar oxígeno y oxidar eficientemente materia orgánica. Dentro de los microorganismos involucrados se puede hacer referencia a los géneros *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Flavobacterium*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Pseudomonas* y *Spirillum*.

En el proceso de denitrificación, el nitrato y el nitrito actúan como aceptores de electrones en la cadena de transporte de electrones, siendo esta cadena de transporte el mecanismo fundamental por el cual las células generan energía. El proceso implica la transferencia de electrones de un dador de electrones reducidos, como puede ser un sustrato orgánico a un aceptor de electrones oxidado, tal como oxígeno, nitrato, nitrito o sulfato.

Tanto los nitratos como los nitritos pueden servir como sustitutos del oxígeno en la cadena de transporte de electrones, verificándose una pequeña modificación en el sistema enzimático de las bacterias, lo cual se traduce en la generación de una cantidad ligeramente menor de energía.

Puesto que dentro de la bacteria individual y en poblaciones microbianas naturales existen mecanismos de control que aseguran la utilización de la forma de energía generada en la forma más eficiente, los organismos usarán preferentemente oxígeno frente al nitrato, así como utilizarán nitrato antes que sulfato.

Las ecuaciones estequiométricas teóricas que pueden ser utilizadas para predecir el consumo del dador y aceptor de electrones, y la masa de células producidas durante el proceso biológico, pueden resumirse de la siguiente forma:

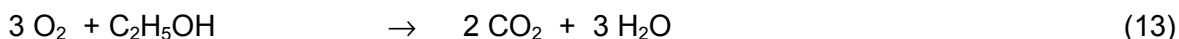
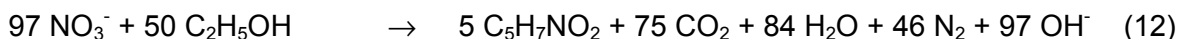
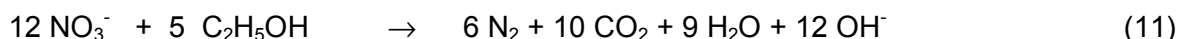


Una comparación de las ecuaciones (8) y (9) indica que 8g de oxígeno ($1/4 \times 32 \text{ g O}_2/\text{mol}$) es equivalente a 2,86 ($1/5 \times 14 \text{ g N/mol}$) de nitrógeno de nitrato. Ahora bien, la reducción de 1 g de nitrógeno de nitrato es equivalente a la reducción de 2,86 g O_2 .

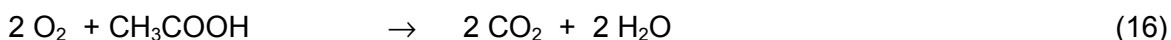
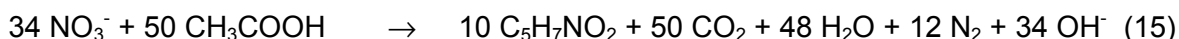
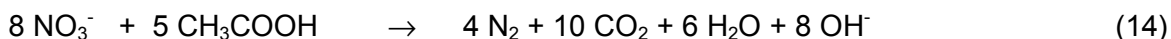
La reducción de los aceptores de electrones, tales como oxígeno, nitrato o nitrito requiere de un dador de electrones, que puede ser el sustrato orgánico presente en el agua a tratar o bien, más frecuentemente en el tratamiento de agua de bebida, un sustrato agregado a la fuente, siendo generalmente el etanol y el ácido acético las fuentes de carbono externas más utilizadas. Además de suministrar electrones para generar energía, el sustrato orgánico también provee el carbono necesario para producir nueva masa celular (microorganismos heterotróficos), por lo cual se requerirá una cantidad de dadores de electrones mayor que la estrictamente necesaria para la reducción del nitrato. La forma en que se distribuye la utilización del sustrato orgánico entre la incorporación de nueva biomasa y la reducción de nitrato será una función de la composición química del sustrato, la población microbiana presente y las condiciones operativas del sistema, por lo cual dicha distribución debe ser estimada experimentalmente.

Las siguientes ecuaciones representan, para cada uno de estos dos sustratos, en primer lugar la reacción de reducción del nitrato, en segundo lugar la estequiometría correspondiente al crecimiento de la biomasa denitrificante heterotrófica, y en tercer lugar la reacción de oxidación del dador de electrones, sea éste etanol o ácido acético, requerida para el suministro de energía y el metabolismo de la biomasa heterotrófica.

Con etanol:



Con ácido acético:



De acuerdo con las condiciones del proceso, algunos autores recomiendan trabajar con las siguientes relaciones másicas de fuente de carbono / nitratos (Degremont, 1985):

Con etanol:

$$\text{Etanol} = 0,45 \Delta \text{NO}_3^- \quad \text{si OD} \leq 3 \text{ mg/L} \quad (17)$$

$$\text{Etanol} = 0,45 \Delta \text{NO}_3^- + 0,65 (\text{OD} - 3) \quad \text{si OD} > 3 \text{ mg/L} \quad (18)$$

Con ácido acético:

$$\text{Ácido acético} = 0,83 \Delta \text{NO}_3 \quad \text{si OD} \leq 3 \text{ mg/L} \quad (19)$$

$$\text{Ácido acético} = 0,83 \Delta\text{NO}_3^- + 1,3 (\text{OD} - 3) \quad \text{si OD} > 3 \text{ mg/L} \quad (20)$$

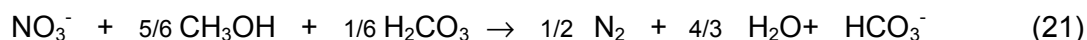
Donde:

$$\Delta\text{NO}_3^- = \text{Nitrato a reducir}$$

Se han realizado estudios tendientes a evaluar la eficiencia en la utilización de determinados compuestos como fuentes de carbono para su aplicación en procesos de denitrificación. Así por ejemplo Christensson et. al. (1994) compararon la utilización del metanol y del etanol. El estudio se realizó en dos termostatos operados en paralelo con un medio sintético conteniendo metanol y etanol respectivamente como fuente de carbono.

El etanol resultó ser más fácilmente disponible que el metanol para la denitrificación como fuente de carbono, al mismo tiempo que permitió obtener buenos resultados y estabilidad en el proceso en muy corto tiempo, en contraposición al metanol que requirió de un tiempo de adaptación significativo. La velocidad de crecimiento de los organismos denitrificantes con etanol fue de 2 a 3 veces mayor que para el caso en que se utilizó metanol.

En aguas naturales, el principal componente inorgánico es el ácido carbónico generado a partir del dióxido de carbono disuelto (CO_2), que actúa como buffer en el sistema. En consecuencia, el hidróxido producido durante la denitrificación reaccionará con el ácido carbónico para producir iones bicarbonato. La siguiente ecuación considera esta conversión:



El incremento de la concentración de bicarbonatos implica el aumento de la alcalinidad del agua tratada, la cual puede conducir a la formación de incrustaciones de carbonato de calcio sobre el material de relleno.

Otro factor importante a considerar cuando se desea operar un proceso biológico de remoción de nitratos es la disponibilidad de fósforo como nutriente. El fósforo se adiciona al proceso en la forma de fosfatos o bien de ácido fosfórico para mantener una concentración alrededor de $0,5 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{L}$. De igual forma, luego de la adición del ácido acético como sustrato, debe verificarse que el medio tenga un $\text{pH} \geq 6,5$.

Resumiendo, para establecer un proceso de denitrificación biológica es necesario contar con biomasa denitrificante, adicionar una fuente de carbono (dador de electrones) y de fósforo y además respetar un tiempo de contacto suficiente. Como consecuencia de la denitrificación se produce la liberación de N_2 y CO_2 , aumenta la dureza del agua y se incrementa su pH.

2.4. CINÉTICA DE LA DENITRIFICACIÓN

La cinética de la denitrificación puede describirse utilizando ecuaciones que toman la misma forma que las utilizadas para otras reacciones biológicas, tales como la nitrificación o la remoción de materia orgánica. Se han utilizado, por ejemplo, cinéticas de orden cero, de primer orden y del tipo de Monod para describir la velocidad de

denitrificación, sin embargo no es posible desarrollar una única expresión cinética que permita cubrir los tópicos generales de diseño, debido a la naturaleza diversa de las configuraciones utilizadas para llevar a cabo la denitrificación y los diferentes tipos de sustrato aplicados, por lo cual la expresión que se utilice será en muchos casos función del tipo de reactor empleado, del sustrato aplicado y de las necesidades del usuario.

Si representamos la cinética de la denitrificación por un modelo de base Monod y teniendo en cuenta ambos sustratos, se podrá obtener la siguiente expresión:

$$\mu = \mu_m \cdot \frac{S}{(K_s + S)} \cdot \frac{N_t}{K_n + N_t} \quad (22)$$

Donde:

μ = tasa de crecimiento específico de denitrificación, d^{-1}

μ_m = tasa máxima de crecimiento específico de denitrificación, d^{-1}

S = concentración de sustrato orgánico, mg/l

K_s = coeficiente medio de saturación de compuestos orgánicos, mg/l

N_t = concentración de sustrato nitrogenado, mg/l

K_n = coeficiente medio de saturación de nitratos, mg/l

En general, la bibliografía señala que los coeficientes de saturación de los nitratos son muy bajos, alrededor de 0,1 g N-NO₃ de forma tal que la denitrificación se considera prácticamente independiente de la concentración de nitratos.

Las tasas de denitrificación dependen en gran medida del sustrato orgánico, tanto de su naturaleza como de su concentración. El metanol es el sustrato orgánico que produce la denitrificación más rápida, y como se utiliza en condiciones en que es prácticamente el único nutriente carbonáceo, su cinética está muy bien descrita por la relación de Monod. Además, cuando la concentración residual de nitratos requerida es aproximadamente de 1 g/m³ la denitrificación se hace independiente de la concentración de nitratos, la reacción es de orden cero, y en consecuencia la ecuación (23) se simplifica para convertirse en la siguiente expresión:

$$\mu = \mu_m \cdot \frac{S}{(K_s + S)} \quad (23)$$

Los nutrientes carbonáceos se requieren no sólo como sustratos oxidables sino también para que suministren carbono para la síntesis de la biomasa. La cantidad de sustrato orgánico requerida para la desasimilación de una cantidad dada de nitratos está expresada como una relación entre carbono y nitrógeno o relación C/N. Esta relación indica la cantidad de sustrato que debe estar presente en el agua o que es necesario añadir para efectuar la desasimilación de una cantidad dada de nitratos o, por el contrario, la cantidad de nutrientes carbonáceos que se eliminan por denitrificación.

La denitrificación biológica es más sensible a la temperatura que los procesos heterótrofos aeróbicos de los tratamientos de aguas residuales. El efecto de la temperatura suele expresarse a través de la siguiente expresión:

$$\mu_m(T\text{ }^{\circ}\text{C}) = \mu_m(20\text{ }^{\circ}\text{C}) \cdot M_T^{(T-20)} \quad (24)$$

Donde:

$\mu_m(T\text{ }^{\circ}\text{C})$ = tasa de crecimiento específico máximo a T °C

$\mu_m(20\text{ }^{\circ}\text{C})$ = tasa de crecimiento específico máximo a 20 °C

M_T = coeficiente de temperatura

Sobre un rango más amplio de temperaturas, la denitrificación tiene lugar entre 0 °C y aproximadamente 50 °C con una temperatura óptima de cerca de 40 °C. Winkler (1996) presenta valores para las tasas de denitrificación comprendidas en el rango de 50 a 125 g N/kg células . h, dependiendo del organismo, del sustrato nitrogenado y de la temperatura, para cultivos puros, y de 1 a 12 g N/kg lodos . h para barros activados.

El pH también ejerce su efecto sobre la denitrificación y, aunque el valor óptimo varía de acuerdo con los tipos de microorganismos presentes, en general se ve favorecida para pH neutro o ligeramente alcalino. La denitrificación ocurre sobre un amplio rango de valores de pH, entre 4 y 9,5, y donde el producto de la desasimilación cambia de acuerdo con este valor. En condiciones ácidas, uno de los principales productos es el óxido nítrico (NO), mientras que por encima de pH 7, se produce óxido nitroso (N₂O), pero es reabsorbido o reducido a nitrógeno gaseoso.

3. ESTUDIOS DE CASO

3.1. ARGENTINA

Este trabajo surge a partir de la situación particular observada en algunas regiones del país en donde el abastecimiento de agua, en especial de origen subterráneo, presenta tenores elevados de ciertos parámetros entre los que se encuentra el nitrato.

La recopilación de antecedentes llevada a cabo para la elaboración de este estudio indicaron que si bien existe una variedad de tecnologías para la remoción de este contaminante, como por ejemplo la ósmosis inversa y las resinas de intercambio iónico, sus costos de instalación, operación y mantenimiento hacen que su aplicación se vea restringida en poblaciones pequeñas ante la imposibilidad de afrontar dichos costos.

Es por ello que el estudio se orientó a la aplicación de procesos de denitrificación biológica heterotrófica a fin de alcanzar el valor máximo aceptable de nitratos para agua de bebida establecido por el Código Alimentario Argentino, cuyo valor es de 45 mg/l.

El trabajo constó de dos etapas. La primera de ellas consistió en la operación de un reactor de lecho fijo y flujo descendente a escala laboratorio por un período de seis meses. En la segunda etapa se puso en marcha una planta piloto diseñada y construida tomando en cuenta los resultados obtenidos en la etapa previa.

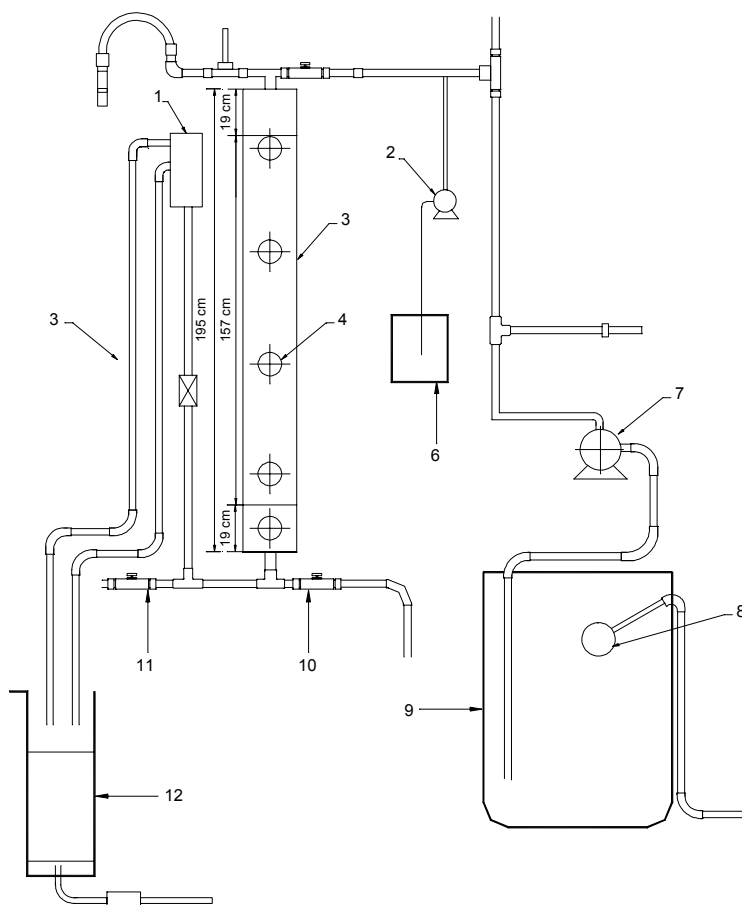
El agua subterránea que se utilizó en el estudio presentó las siguientes características:

Parámetros	Valor	Unidad
pH	8,21	UpH
Alcalinidad total	497	mg CaCO ₃ /l
Conductividad eléctrica	751	μS/cm
Cloruros	6,68	mg/l
Sulfatos	16,90	mg/l
Nitratos (N-NO ₃)	11,1	mg/l
Nitritos (N-NO ₂)	< 0,001	mg/l
Amoníaco (N-NH ₃)	< 0,01	mg/l
Dureza	83,2	mg CaCO ₃ /l
Calcio	18,3	mg/l
Magnesio	9,13	mg/l
Bicarbonato	596	mg/l
Sodio	201	mg/l
Potasio	10,5	mg/l

Fuente: Serra el. Al. (1988)

Tabla 2. Características de la corriente de alimentación utilizada en el estudio

En la **Figura 3** se presenta un esquema de la línea de tratamiento empleada, y en la **Tabla 3** se resumen las características técnicas y parámetros operativos del sistema.



Nota: (1) Vaso comunicante, (2) bomba peristáltica, (3) reactor de denitrificación, (4) punto de muestreo, (5) válvula, (6) recipiente con sustrato, (7) bomba dosificadora a diafragma, (8) entrada de agua cruda, (9) tanque receptor, (10) válvula que habilita el lavado con aire en flujo ascendente, (11) válvula que habilita el lavado con agua en flujo ascendente, (12) filtro.

Figura 3. Sistema de tratamiento utilizado

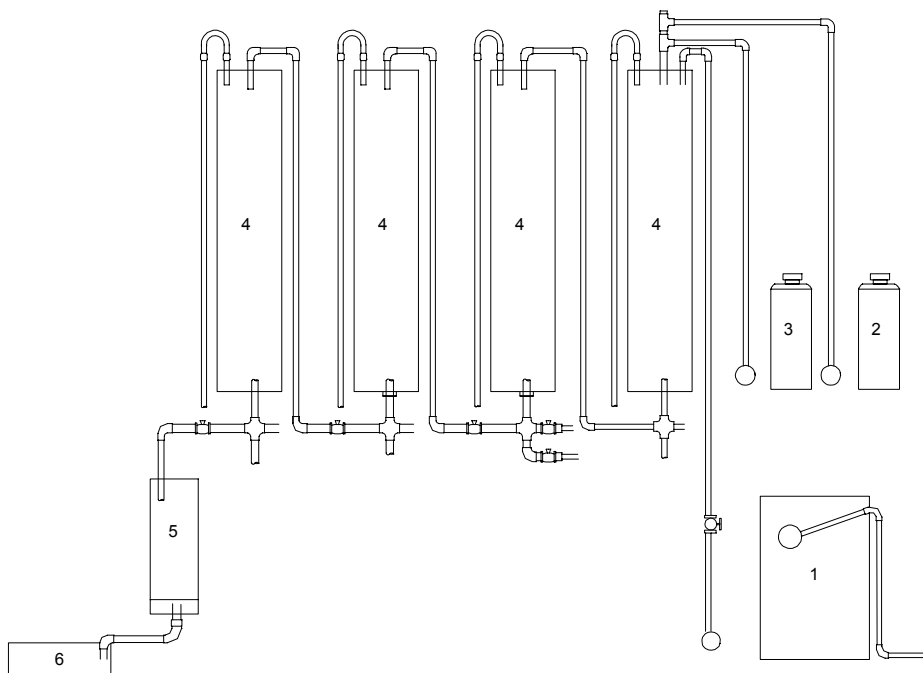
Parámetros	Valor	Unidad
Caudal tratado	0,72	m ³ /d
Tipo de reactor utilizado	Denitrificación de flujo descendente	-
Altura del relleno	1,57	m
Diámetro del reactor	0,10	m
Velocidad de flujo	3,8	m/h
Material de relleno	Leca	
Volumen del reactor	0,0123	m ³
Volumen ocupado por el relleno	0,00843	m ³
Tiempo de permanencia	25	minutos
Sustrato utilizado	1 mg CH ₃ COOH/mg NO ₃ eliminado + 0,5 mg H ₃ PO ₄ /l	
Filtro de canto rodado:		
1. Altura del relleno	0,27	m
2. Diámetro del filtro	0,20	m

Fuente: Serra et. Al. (1988)

Tabla 3. Parámetros técnicos y operativos empleados

Las conclusiones generales del trabajo indicaron que las condiciones operativas utilizadas permitieron obtener una eficiencia de remoción de nitratos del 50% y que se requería de una etapa futura de desarrollo del proceso a escala piloto a fin de establecer los parámetros de diseño del sistema a escala real (Serra et. al, 1988).

Para la segunda etapa se construyó un sistema como el que se presenta en la **Figura 4**, al mismo tiempo que la **Tabla 4** resume las características técnicas y parámetros operativos del sistema.



Nota: (1) tanque receptor, (2) recipiente con ácido acético, (3) recipiente con ácido fosfórico, (4) reactores de denitrificación, (5) filtro, (6) cámara de cloración.

Figura 4. Sistema de tratamiento utilizado

Parámetros	Valor	Unidad
Caudal tratado	1,5	m ³ /d
Tipo de reactor utilizado	4 reactores de denitrificación de flujo descendente en serie	-
Diámetro del reactor	0,31	m
Material de relleno	Anillos Pall (213 m ² /m ³ superficie específica)	-
Volumen del reactor	0,83	m ³
Volumen ocupado por el relleno	0,72	m ³
Tiempo de permanencia	33	minutos
Sustrato utilizado	1 mg CH ₃ COOH/mg NO ₃ eliminado + 0,5 mg H ₃ PO ₄ /l	

Fuente: Serra et. Al. (1988)

Tabla 4. Parámetros técnicos y operativos empleados

3.2. REINO UNIDO

En la década de los 80's Gauntlett (1981) comenzó a trabajar con sistemas de lechos fluidizados a escala piloto para la remoción de nitratos, utilizando columnas de 0,3 m de diámetro que contenían partículas de arena de 0,2 a 0,5 mm de diámetro.

La planta de tratamiento estuvo diseñada para tratar 35 m³/d de agua proveniente del río Thames en la localidad de Medmenham, utilizando metanol como fuente externa de carbono. El objetivo del estudio fue obtener criterios de diseño para una planta capaz de reducir los niveles de nitratos a valores que se encontraran por debajo de los 10 mg/l como N, a temperaturas menores de 5 °C.

Se ensayaron tres tipos de sistemas de denitrificación: lechos fijos, cultivo suspendido y unidades de arena fluidizada.

La dosis de metanol requerida en el ensayo dependió del contenido de oxígeno disuelto y de la remoción de nitrato pretendida. Las bacterias denitrificantes utilizan primero el oxígeno disuelto y luego el nitrato para la oxidación del metanol. Para poder establecer los perfiles de OD, metanol y nitratos se encontró la siguiente relación que los vincula:

$$\text{CH}_3\text{OH consumido} = 1,1 \text{ OD} + 2,47 \text{ N-NO}_3 \text{ removido (mg/l)}$$

Contrariamente a lo que ocurre con la remoción de nitratos por intercambio iónico, que ocurre rápidamente, la velocidad de denitrificación tiende a ser baja determinando en forma absoluta el tiempo de residencia y por lo tanto el tamaño de la unidad de tratamiento requerida.

La **Tabla 5** muestra las velocidades de denitrificación obtenidas en los distintos tipos de sistemas de tratamiento, expresadas como la masa de N-NO₃ removido/m³·h. El volumen de cada unidad requerida para obtener una dada denitrificación es entonces inversamente proporcional a la velocidad.

Se comprobó que las velocidades de denitrificación son independientes de la disminución de la concentración de nitrato a muy bajos niveles de nitrato (menor de 1 mg/l como N). Sin embargo sí son dependientes de la concentración de metanol, exhibiendo cinéticas de primer orden cuando la concentración de metanol adquiere valores bajos (menos de 5 mg/l).

Parámetros	Lecho Fijo	Lecho Fijo	Cultivo suspendido	Arena fluidizada
Diámetro del medio (mm)	25 – 40	10	1 – 2	0,2 – 0,5
Concentración bacteriana (kg/m ³)	4 – 8	5 – 10	5 – 20	10 – 15
Área del biofilm por unidad de volumen (m ² /m ³)	120	360	700	3000
Velocidad de denitrificación (g N/m ³ ·h)				
• 10 °C	2,5	12	60	160
• 20 °C	5,0	24	120	310

Fuente: Gauntlett (1981)

Tabla 5. Características de las unidades de denitrificación

El efecto de la temperatura también se observa en la **Tabla 5** en donde se puede visualizar que una caída de 10 °C implica una reducción de la mitad del valor de la velocidad de denitrificación.

Otro estudio importante fue realizado por Moheseni – Bandpi A. y Elliot D. (1996) para lograr la remoción de nitrógeno de nitrato de agua subterránea utilizando un sistema compuesto por dos contactores biológicos rotativos (RBC – del inglés Rotating Biological Contactor) en serie. El primer reactor operó bajo condiciones anóxicas, derivándose una fracción de la corriente de salida al segundo reactor que operó en condiciones aeróbicas, a fin de evaluar la degradación de la carga orgánica residual y la oxidación del nitrato. En el primer reactor se obtuvo una eficiencia de remoción del 90% para un régimen de carga de 76 mg/m² . h. Las concentraciones de nitrato, nitrito y materia orgánica medidas en la corriente de salida fueron de 3,3; 0,34 y 3,9 mg/l, respectivamente.

El estudio tuvo por objetivo principal la evaluación de la eficiencia de remoción de nitratos lograda en un RCB a escala piloto operado en condiciones anóxicas, bajo diferentes condiciones de carga de nitratos. Al mismo tiempo se intentó evaluar la remoción de carbono orgánico residual y la oxidación de los nitritos utilizando un RBC a escala banco operando en condiciones aeróbicas. El reactor anóxico se operó por un período de ocho meses, utilizándose etanol como fuente de carbono y manteniendo una relación etanol/nitrato comprendida entre 1,8 y 3,5. En la **Tabla 6** se presenta un resumen de las características de los reactores utilizados.

Parámetros	Valor		Unidad
	Rbc anóxico	Rbc aeróbico	
Volumen sumergido	1330	10	l
Diámetro del contactor	100	16	cm
Area superficial total del medio	70	1,34	m ²
Velocidad de rotación	2	7	rpm
Relación Area superficial/Volumen líquido	59,4	134	m ² /m ³

Fuente: Mohseni – Bandpi et.al. (1996)

Tabla 6. Características de los reactores utilizados

Los resultados obtenidos mostraron que en el primer reactor se obtuvo una eficiencia de remoción del 90% para una velocidad de carga de 76 mg/m²*h. Se verificó que la relación etanol/ nitrato óptima corresponde a un valor igual a 2,35. Las concentraciones de nitrato, nitrito y materia orgánica medidas en la corriente de salida fueron de 3,3; 0,34 y 3,9 mg/l, respectivamente.

3.3. JAPÓN

Se llevó a cabo un estudio experimental para obtener la denitrificación de nitritos en un bioreactor de lecho fluidizado, utilizándose metanol como fuente de carbono y bacterias degradadoras de nitrito inmovilizadas en partículas de cemento (Hirata A. Et.al, 1996). El estudio propone un método de evaluación de las características del tratamiento biológico y muestra que la denitrificación de nitritos puede aproximarse a una cinética de reacción

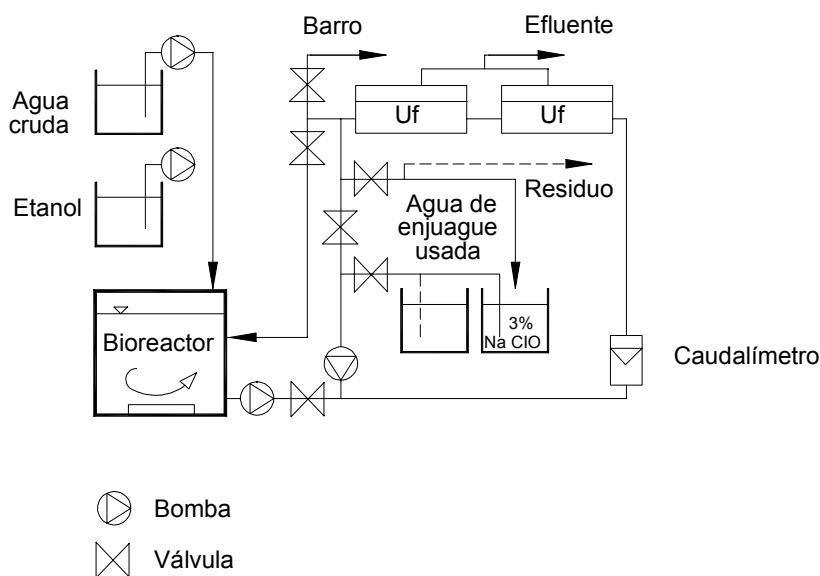
del tipo Monod, obteniéndose como valores característicos del tratamiento biológico K_u , y K_u/K_m .

Para la realización de este estudio se utilizó un bioreactor de lecho fluidizado anóxico de dos fases, consistente de una columna de acrílico cilíndrica con una altura de 320 cm y diámetro interno de 5 cm. Como medio de soporte de la biomasa se emplearon partículas de cemento con una densidad específica media de $2,22 \text{ g/cm}^3$ y diámetro comprendido en el rango 0,194 a 0,218 mm. Se utilizó un sustrato sintético compuesto por NaNO_2 (4926 g/m^3), KH_2PO_4 (2200 g/m^3), NH_4HCO_3 (493 g/m^3) y CH_3OH (8867 g/m^3). La temperatura del agua se mantuvo en los 30°C y el pH en un valor aproximado a 7.

A partir de los resultados obtenidos, se concluyó que la denitrificación de nitritos puede ser tratada como una reacción del tipo Monod dentro del rango experimental considerado. Por otra parte se obtuvo una velocidad de reacción de denitrificación volumétrica máxima para nitrito de $18,7 \text{ kg N/m}^3 \cdot \text{d}$, lo que demuestra la elevada eficiencia de un bioreactor de lecho fluidizado anóxico de dos fases para realizar la denitrificación de nitritos.

Otra experiencia interesante relacionada con la denitrificación de agua de bebida es la realizada por Delanghe et. al. (1994), que utilizó un bioreactor de membrana, obteniendo una remoción de nitratos del orden del 99%. La actividad de denitrificación específica promedio fue de $0,16 \text{ kg N-NO}_3/\text{kg SSLM} \cdot \text{d}$, a 20°C y pH 8, al mismo tiempo que se utilizó como fuente de carbono etanol, siendo su consumo aproximado de $1,4 \text{ g C/g N-NO}_3$.

Si bien esta tecnología se ha estado aplicando en Japón para el tratamiento de efluentes líquidos, nunca se había desarrollado para el tratamiento de agua de bebida, por lo cual el objetivo de este trabajo consistió en evaluar su factibilidad y eficiencia en un sistema a escala piloto. Se utilizaron dos módulos de ultrafiltración con membranas planas cuya área superficial fue de 100 cm^2 . En la **Figura 5** se presenta un diagrama de flujo de la planta piloto utilizada en el trabajo.



Fuente: Delanghe et.al.

Figura 5. Diagrama de flujo de la planta piloto de bioreactor de membrana

Se realizaron ensayos discontinuos para poder establecer los requerimientos de etanol a fin de lograr la remoción de nitratos, registrándose un consumo de carbón entre un 15 y un 35% mayor que el dado en la bibliografía para el caso de utilizar metanol.

El estudio permitió verificar una dependencia de la actividad de denitrificación específica (AS) con la temperatura, siendo la expresión obtenida una modificación de la fórmula de Arrhenius:

$$AS = AS_{20} \cdot 10^{k \cdot (T-293)}$$

Donde:

AS = actividad de denitrificación específica, kg N-NO₃/kg SSLM . d

AS₂₀ = valor de la actividad de denitrificación específica a T = 20 °C

k = constante de temperatura (°K⁻¹)

El valor de k fue determinado a través de una linealización logarítmica de los datos en el rango de temperatura de 10 a 40 °C, obteniéndose un valor de 0,028 °K⁻¹, muy cercano a los datos de bibliografía para distintos tipos de fuente de carbono externa. También pudo establecerse una relación entre la actividad de denitrificación específica (AS) con el pH, estando el valor óptimo de trabajo alrededor de 8.

El estudio permitió obtener la siguiente expresión en donde se han considerado las dependencias respecto de la temperatura y el pH:

$$AS = AS_{max,20} \cdot \frac{10^{0,028 \cdot (T-293)}}{1 + 0,03 \cdot [10^{8 \cdot (1-pH)} - 1]}$$

donde:

AS_{max,20} = valor de la actividad de denitrificación específica a T = 20°C y pH = 8

3.4. ISRAEL

Se estudió la remoción microbiana de nitratos en agua de bebida en un sistema de tratamiento de columnas rellenas con algodón no procesado de fibra corta de baja calidad, que fue utilizado como único sustrato. Se verificó una remoción de nitratos sin que se formara nitrito como compuesto intermedio (Vолоkita, et.al., 1996).

El sistema utilizado consistió en reactores cilíndricos a escala laboratorio con una altura de 55 cm y 10 cm de diámetro, que se operaron durante siete meses y que recibieron una alimentación de agua corriente a la que se adicionaron 200 mg/l de nitrato y 3 mg/l de fósforo. En forma paralela se inició un ensayo con el fin de estudiar la distribución de la denitrificación a lo largo de la columna y estimar la relación aproximada de algodón utilizado a nitrógeno removido. El sistema consistió en una columna rellena con 184g de algodón alimentada con 100 mg/l de nitrato.

Dentro de las conclusiones generales del ensayo se destaca que la denitrificación se ve afectada por cambios en la temperatura. A pesar de que la temperatura del agua subterránea es bastante estable (22 °C), el tiempo de residencia en un reactor ubicado sobre el terreno puede ser tal que produzca cambios significativos en la temperatura.

El algodón se consume completamente, lo cual simplificará la operación continua a largo plazo puesto que no se requerirá el retiro y disposición del sustrato agotado. La estrategia empleada en el reemplazo del sustrato consiste en la adición de pequeñas cantidades de algodón nuevo, lo cual asegurará velocidades de denitrificación elevadas y consistentes, al mismo tiempo que minimizará la reducción de actividad durante la etapa inicial de colonización bacteriana.

3.5. ESTADOS UNIDOS

Dahab y Sirigina (1994) realizaron un estudio para la remoción de nitratos en suministros de agua utilizando un reactor biológico de película fija. Si bien estos sistemas han demostrado ser eficientes y económicos en la remoción de nitratos, no habían tenido hasta ese momento una amplia aplicación en los Estados Unidos, puesto que existía la posibilidad de que el agua tratada contuviera compuestos orgánicos residuales, sólidos suspendidos y bacterias. Es por ello que en este trabajo se propone la utilización de un sistema de carbón activado granular (CAG) y filtro de arena, combinados en una sola unidad para remover la materia orgánica residual y los sólidos suspendidos presentes.

La combinación de CAG y filtros de arena es un concepto relativamente nuevo, utilizándose una modificación de este sistema en una planta de tratamiento de agua para la remoción de nitratos y amoníaco en Francia, con buenos resultados. La planta francesa reduce nitratos desde una concentración comprendida entre los 9 y 15 mg N-NO₃/l, (en comparación a los 50 mg N-NO₃/l de este estudio) a una concentración final en el rango de 3,4 a 3,8 mg N-NO₃ /l y amoníaco desde aproximadamente 2 a 3,5 mg N-NH₃/l a una concentración final en el rango de 0,01 a 0,02 mg N-NH₃/l.

El estudio se dividió en cuatro fases. Durante la primera fase se pusieron en marcha los reactores. Durante la segunda fase, se conectaron los filtros a las salidas de los reactores. En las fases tres y cuatro los efluentes de los reactores de denitrificación se conectaron a un filtro el cual fue operado a velocidades de filtración elevadas.

El sistema permitió obtener a la salida una concentración de 0,8 NTU de turbidez, y concentraciones de DQO y sólidos suspendidos de 5,7 y 0,6 mg/l, respectivamente.

Como conclusiones generales puede decirse que: (1) la bionitrificación parece ser un método efectivo para la remoción de nitratos de sistemas de abastecimiento de agua potencialmente contaminados; (2) que la relación C:N igual a uno muestra ser efectiva para la denitrificación cuando se utiliza etanol como fuente de carbono; (3) el sistema combinado de CAG y filtro de arena fue muy efectivo en el acondicionamiento de la corriente de salida, obteniéndose características muy próximas a los estándares para agua de bebida de los Estados Unidos, lo cual indica que este sistema puede resultar una buena alternativa para aplicaciones a escala real cuando los sistemas de abastecimiento se encuentran contaminados con nitratos.

4. BIBLIOGRAFÍA

- A Comparison Between Ethanol and Methanol as Carbon Sources for Denitrification - Christensson M., Lie E., Welander T.- Wat. Sci. Tech. Vol. 30, N° 6, pp 83-90 (1994).
- Combined Hardness and Nitrate/Sulfate Removal From Groundwater by The Carix Ion Exchange Process. W. Holl y W. Feuerstein, Water Supply, Vol. 3, N° 1, Berlin "B", pp. 99-109, 1985.
- Combined Nitrate and Hardness Elimination From Drinking Water by The Carix Process. Gong Wenli, Hua Wensheng y Wolfgang H. Holl, Journal Water SRT - Aqua Vol. 43, No.2, pp. 95-101, 1994.
- Denitrification in Nonhomogeneous Laboratory Scale Aquifers: 1. Preliminary Model for Transport and Fate of a Single Compound. - F.T. Lindstrom y I. Boersma, EPA/600/S2-90/009, Apr. 1990.
- Denitrification of Groundwater Using Cotton as Energy Source - Volokita M., Abeliovich A., Soares M.- Wat. Sci. Tech. Vol. 34, N° 1-2, pp 379-385 (1996).
- Denitrification of Nitrite in a Two – Phase Fluidized Bed Bioreactor - Hirata A., Meutia A.- Wat. Sci. Tech. Vol. 34, N° 1-2, pp 339-346 (1996).
- Desnitrificación Biológica de Aguas Para Consumo - Serra R., de Rosa E., Diprieto A., Valentino L.. - Instituto Nacional de Ciencia y Técnicas Hídricas. (1989).
- Denitrification Biologique: Le Point Sur Un An de Fonctionnement de la Station D'Eragny – J.M. Philipot, F. Chaffange and O. Pascal, Water Supply, Volume 3 N° 1, pp 93-98 (1985).
- Drinking Water Denitrification in a Membrane Bioreactor - Delanghe B., Nakamura F., Myoga H., Magara Y., Guibal E. - Wat. Sci. Tech. Vol. 30, N° 6, pp 157-160 (1994).
- Effects of Nutrient Leaching on Groundwater and Drinking Water. - C.A. van Bennekom, J.C. Kruithof, G.J.W. Krajenbrink y H.J. Kool, J. Water SRT – Aqua Vol. 42 N°2, pp. 77-87, 1993.
- Guías Para La Calidad del Agua Potable. Organización Mundial de la Salud, Ginebra, 2da. edición, Volumen 1, Recomendaciones, 1995.
- Ion Exchange For The Removal of Nitrate From Well Water - Lauch RP, Guter GA, JAWWA, 75, 1986.
- La Contaminación Acuática en Argentina. Graciela S. Arquez, Greenpeace Argentina, 1988.
- Manual: Nitrogen Control - USEPA, Office of Research and Development, Office of Water. EPA/625/R-93/010 (1993).
- Mecanismos de Acción de los Agentes Tóxicos. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, Organización Panamericana de la Salud, Organización Mundial de la Salud, Nociones Básicas de Toxicología, Lecturas Complementarias, 1985.

- Nitrate Removal From Groundwater Using an Anoxic – Aerobic Rotating Biological Contactor - Mohseni – Bandpi A., Elliot D. - Wat. Sci. Tech. Vol. 34, N° 1-2, pp 323-330 (1996).
- Nitrate Removal From Water Supplies Using Bionitrification and Gac – Sand Filter System - Dahab M., Sirigina S. - Wat. Sci. Tech. Vol. 30, N° 9, pp 133-139 (1994).
- Nitratos, Nitritos y Compuestos de N-Nitroso - Miguel O. García Roché, Maricel García Melián, Regla Cañas Pérez, Serie Vigilancia, 13, Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, División de Salud y Ambiente, OPS, OMS, 1994.
- Optimization Of The Sulphur-Limestone Filtration Process For Nitrate Removal From Groundwater. - J.P. van der Hoek, W.A.M. Hijnen, C.A. van Bennekom y B.J. Mijnders, J. Water SRT- Aqua Vol. 41, No. 4, pp. 209-218, 1992.
- Removal Of Ammonia and Nitrate in the Treatment of Potable Water - Gauntlett R. - Biological Fluidised Bed Treatment of Water and Wastewater, Chapter 3. Ellis Horwood, Edited by P.F. Cooper & B. Atkinson (1981).
- Removal Of Nitrate From Contaminated Water Supplies For Public Use. Guter GA, EPA-600/2-82-042, 1982.
- Tratamiento Biológico de Aguas de Desecho - Winkler M.- Limusa, Noriega Editores (1996).
- Traitement de L'eau Souterraine Polluée Par Les Nitrates – J. Partos and Y. Richard, Water Supply, Volume 3 N°. 1, pp 75-92 (1985).