

# ESTUDI CINÈTIC DE LA DEGRADACIÓ BIOLÒGICA DEL FORMALDEHID

per

*NÚRIA BONASTRE I GILABERT*

Departament de Química Tècnica  
Universitat Autònoma de Barcelona

## SUMMARY

This paper presents the results obtained during the study of the biological degradation of formaldehyde, treated aerobically.

First of all, the experimental scheme and analytical methods were developed, and the acclimation of the microbial population was done.

Afterwards, studies about the mixing rate and the possible stripping influence were executed. The kinetic study was performed at different temperatures: 15°C, 25°C and 35°C and different initial concentrations of substrate ranging from 100 to 2300 mg.l<sup>-1</sup>. A study of pH variation along degradation was also carried out.

The data were numerically treated to give the kinetic parameters necessary for the design of a treatment plant. The experimental data were well correlated to a non-linear model, the Vavilin model, and the kinetic parameters were obtained.

## 1. RESUM

El present treball té com a objectiu principal l'estudi de la cinètica de biodegradació del formaldehid mitjançant un procés aeròbic.

En una primera fase, procedim a una revisió bibliogràfica sobre els antecedents de depuració de formaldehid, i ens trobem amb molt pocs estudis previs.

Posem a punt els mètodes analítics per a la determinació de formaldehid i de microorganismes, i fem l'aclimatació de la població microbiana.

Posteriorment, procedim a estudiar la velocitat d'agitació, per tal de trobar la més adequada per al procés. Alhora, fem un estudi de la possible influència de l'evaporació en la desaparició del contaminant, i trobem que no és una contribució important.

Fem l'estudi cinètic de la biodegradació del formaldehid, a diferents condicions experimentals. Fem experiments a tres temperatures diferents: 15°C, 25°C i 35°C, i en cadascuna d'elles a sis concentracions inicials de substrat diferents, variant entre 100 i 2300 mg.l<sup>-1</sup>, i mantenint la concentració de microorganismes aproximadament constant.

Alhora en algunes sèries experimentals fem un estudi de la variació del pH al llarg del temps de fermentació, i intentem de veure la seva possible relació amb el mecanisme de desaparició del formaldehid.

Els resultats obtinguts són tractats numèricament per tal de deduir un model cinètic adequat i donar les constants cinètiques necessàries per al posterior disseny d'una planta depuradora.

Troblem que les dades experimentals s'ajusten a un model no-lineal, proposem el model de Vavilin per a llots actius i determinem el conjunt de paràmetres cinètics.

## 2. INTRODUCCIÓ

### 2.1. Tractament amb llots actius

Els processos biològics poden ésser classificats en processos biològics aeròbics, anaeròbics i aeròbics-anaeròbics o facultatius en funció del tipus de microorganisme que dugui a terme el procés.

En el cas de tractaments biològics aeròbics, la degradació de matèria orgànica i/o inorgànica es fa en presència d'oxigen. Un dels processos aeròbics més important és el de llots actius, tecnologia que hem emprat en aquest treball.

Aquest procés és anomenat així perquè suposa la producció d'una massa activada de microorganismes, capaç d'estabilitzar un residu per via aeròbia.

El disseny d'un sistema de llots actius implica normalment una despesa de temps i de diners en l'estimació dels paràmetres de disseny, entre els quals destaquen els paràmetres cinètics.

Els paràmetres cinètics són emprats per a escollir el temps de residència ( $\theta_c$ ), que és definit com el quocient entre la biomassa que hi ha

i la biomassa que surt per unitat de temps; i, a partir d'aquesta i altres dades, escollir les àrees del tanc d'aeració i del decantador, les capacitats de bombes i aeradors, i el quocient volum/càrrega ( $\theta_H$ ).

## 2.2. *Depuració d'aigües amb formaldehid*

En aquest treball d'investigació, ha estat emprat com a substrat que cal degradar el formaldehid, ja que ha estat trobat interessant basant-nos en diferents factors.

Des del punt de vista de la seva importància com a compost químic, hem d'indicar que el formaldehid actua com a intermediari en una gran varietat de reaccions químiques que van des de l'obtenció de les resines aminofenòliques fins als adobs, amb una producció anual de més de  $3.10^6$  tones.

Un altre aspecte pel qual resulta interessant d'estudiar la degradació del formaldehid mitjançant microorganismes, és que en principi representa un contrasentit de degradar biològicament un bactericida, i per tant no hi ha molts cultius que puguin assimilar-lo.

D'altra banda, si centrem l'interès en l'aspecte de la contaminació del medi o de la toxicitat, el formaldehid és un compost perillós i considerat com un possible carcinogen ocupacional,<sup>1</sup> la qual cosa fa desitjable la seva degradació.

Podem esmentar també com a fets interessants relacionats amb el formaldehid, l'existència a Catalunya tant d'empreses productores de formaldehid com d'instal·lacions de llots actius per a tractament d'efluents carregats amb formaldehid.

El fet que hi ha molt pocs antecedents de depuració de formaldehid<sup>2</sup> ha estat també decisiu a l'hora d'escollir el formaldehid com a substrat que caldrà tractar en el nostre estudi.

## 2.3. *Objectius i pla de treball*

Tenint en compte les consideracions següents:

- l'interès que hi ha en l'actualitat per la contaminació del medi i pels sistemes que poden eliminar-la,
- la necessitat de conèixer els paràmetres cinètics d'una reacció per tal de poder dissenyar eficaçment sistemes o processos industrials que la duguin a terme,
- la manca d'aquesta informació per a una gran quantitat de contaminants, entre ells el formaldehid,

ens proposem en aquest treball els objectius següents:

- Aclimatació d'una soca de microorganismes prèviament adaptats a la utilització de formol com a font de carboni.
- Posada a punt d'una instal·lació experimental en discontinu i d'un esquema operatiu.
- Posada a punt dels mètodes analítics de determinació de formaldehid i de microorganismes.
- Experimentació a tres temperatures diferents: 15°C, 25°C i 35°C; i a diferents concentracions inicials de substrat en un rang que va des de 100 fins a 2300 mg.l<sup>-1</sup>.
- Deducció d'un model cinètic, mitjançant el qual hom pugui fer el disseny de plantes per al tractament de residus.

### 3. MATERIALS I PROCEDIMENT

#### 3.1. Instal·lació experimental

La instal·lació duta a terme per tal de fer l'experimentació consta de tres tancs de reacció col·locats simultàniament en un bany termostàtic i dotats d'un sistema d'agitació magnètic.

Els tancs de reacció tenen un sistema difusor d'aire obtingut d'un compressor.

#### 3.2. Medi nutrient

Dos medis nutrients diferents són emprats en diferents etapes de l'experimentació: un medi amb aigua de l'aixeta i un medi amb aigua destil·lada<sup>3</sup>

##### Medi 1

Font de carboni	0.50 g.l <sup>-1</sup>
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.75 g.l <sup>-1</sup>
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.25 g.l <sup>-1</sup>
ClNH <sub>4</sub>	1.50 g.l <sup>-1</sup>
10% microorganismes	

i fins a 1 l d'aigua de l'aixeta.

*Medi 2*

Font de carboni	0.50 g.l <sup>-1</sup>	
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.75 g.l <sup>-1</sup>	
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.25 g.l <sup>-1</sup>	
ClNH <sub>4</sub>	1.50 g.l <sup>-1</sup>	
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	16.0 g en 500 ml H <sub>2</sub> O	} 25 ml.l <sup>-1</sup>
CaCl <sub>2</sub>	0.44 g en 250 ml H <sub>2</sub> O	
FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.032 g en 250 ml H <sub>2</sub> O	
10% microorganismes		

i fins a 1 l d'aigua destil·lada.

Les quantitats de nutrients, i en el seu cas d'oligoelements, són adequades a la concentració de formaldehid de cada experiment, de manera proporcional a la donada en el medi.

*3.3. Mètodes analítics*

Emprem el mètode del sulfit sòdic per a l'estandardització del formaldehid, i posem a punt dos mètodes colorimètrics per a la seva determinació; el mètode de Bartos i Pesez, vàlid per a aldehids alifàtics i per a concentracions molt baixes de formaldehid,<sup>4</sup> i el mètode de l'àcid cromotròpic, específic per a formaldehid i vàlid per a concentracions superiors.<sup>5</sup>

Els microorganismes són determinats com a sòlids totals en suspensió,<sup>6</sup> emprant, però, una membrana de 0.45 μm de porus per tal de retenir-los.

*3.4. Procediment experimental*

La manera de dur a terme l'aclimatació consisteix a anar exposant els microorganismes a una concentració determinada de formol en dos matrassos simultàniament, i a no pujar la concentració d'un d'ells mentre a l'altre no s'hagi dut a terme la degradació. Hom fa això per tal d'assegurar, sempre, una població microbiana de reserva per a poder continuar l'aclimatació en cas de qualsevol accident en un dels dos matrassos. Un cop aclimatats els microorganismes a una concentració, hom para l'agitació per tal de deixar que es dipositin en el fons, i poder treure així la solució sobrenedant. L'aclimatació es fa a una temperatura de 25-30°C.

Quant als experiments, són experiments discontinus, en els quals hi ha una etapa prèvia de preparació de la solució nutritiva i de posada a punt del bany termostàtic.

El moment pres com a inicial en l'experiment és el de l'addició dels microorganismes dins el reactor.

Hom fa la presa de mostra amb una xeringa, a la qual va incorporat un petit tub de goma que és introduït en el reactor, per tal de prendre una mostra uniforme.

La quantitat de mostra que cal agafar depèn de les anàlisis que convindrà de fer:

- per a anàlisi de formol, prenem uns 5 ml de mostra,
- per a anàlisi dels microorganismes, prenem 25 ml de mostra,
- per a mesurament del pH, prenem uns 5 ml de mostra,

Quant a la freqüència de la presa de mostra, també depèn de l'anàlisi que caldrà fer:

- per a anàlisi de formol, al principi de l'experiment hom treu mostres cada 1,5-2 h, i passa després a prendre-les cada 3-4 h, i ja al final de l'experiment, cada 8-10 h,
- per a anàlisi de sòlids, hom pren mostra cada 8-10 h,
- per a anàlisi de pH, hom pren mostra juntament amb la presa de mostra per al formaldehid.

L'experiment es dona per acabat quan dues o tres anàlisis de formol donen el mateix resultat, o sia quan no hi ha avanç en la degradació.

## 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

### 4.1. Aspectes microbiològics

Hom no féu l'adaptació dels microorganismes en aquest estudi, sinó que Cida Hidroquímica ens facilità els microorganismes ja adaptats. Aquesta empresa havia fet l'adaptació per a la posada en marxa d'una planta pilot de llots actius de 300 l per a tractar una aigua amb un contingut elevat de formaldehid.<sup>7</sup>

Hom havia començat l'adaptació a partir d'una alimentació basada exclusivament en glucosa i va anar canviant a una alimentació que tenia com a única font de carboni el formaldehid.

Els microorganismes adaptats han estat congelats durant un període de 10 mesos abans del començament de l'aclimatació. En començar-la, cal augmentar lentament la concentració de formaldehid fins a arribar a la concentració desitjada per als experiments que volem dur a terme. Durant l'aclimatació hom fa anàlisis qualitatives de formaldehid, mitjançant el reactiu de Schiff (específic per a aldehids).

Els resultats d'aquesta aclimatació són mostrats en la taula I.

L'aclimatació és duta a terme durant un període de sis mesos, durant el qual hom duu a terme paral·lelament l'experimentació cinètica prèvia.

Observem que la degradació biològica del formaldehid té una dinàmica poblacional complexa, que no pot ésser estudiada per manca de temps i de mitjans, ja que hauria calgut analitzar cada espècie per separat per tal de conèixer les possibles interaccions entre els diferents components de la població mixta.

De l'experimentació sembla deduir-se que hi ha una espècie, que és la més productiva en biomassa, que s'alimenta d'un metabòlit que produeix una altra espècie que quasi no produeix biomassa, sinó que empra el formol com a font de carboni per a manteniment.

TAULA I

Resultats de l'aclimatació dels microorganismes

Període (dies)	conc. formol matràs 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	conc. formol matràs 2 (mg.l <sup>-1</sup> )
25-10-82/29-10-82	500	—
29-10-82/ 8-11-82	800	—
10-11-82/18-11-82	800	500
19-11-82/ 6-12-82	1100	800
6-12-82/22-12-82	1400	1100
22-12-82/10-01-83	Congelem els llots	
10-01-83/21-01-83	1400	1100
21-01-83/15-02-83	1800	1400
15-02-83/30-03-83	2200	1800
30-03-83/ 5-04-83	Congelem els llots	
5-04-83/21-04-83	2200	1800

#### 4.2. Estudi de la influència de l'agitació

En un principi suposem que el difusor d'aire, a més de l'aportació d'oxigen, ens donarà l'homogeneïtat i agitació necessàries en el reactor. Fent doncs uns experiments de prova, on l'únic factor diferent és l'agitació dels reactors, comprovem que aquesta suposició no és certa. En la figura 1 mostrem les dues corbes de degradació de formol, on podem

veure que la prova B va molt més de pressa que la A, o sigui que el factor agitació té influència sobre la velocitat de degradació.

Comprovem alhora, que hi ha una estratificació de microorganismes a l'interior del reactor, la qual cosa reforça la idea que l'agitació per aire és insuficient.

Comprovats aquests punts, trobem la necessitat d'emprar agitadors magnètics, a fi d'homogeneïtzar i agitar adequadament els reactors. Per tal de discernir quina velocitat d'agitació és l'adequada, treballem a diferents velocitats d'agitació amb un reactor, tot prenent mostres de sòlids a diferents alçades de reactor i determinant els sòlids en suspensió, fins que a les diferents alçades ens donen uns valors prou semblants com per a dir que no hi ha estratificació i per tant l'homogeneïtat del reactor és satisfactòria.

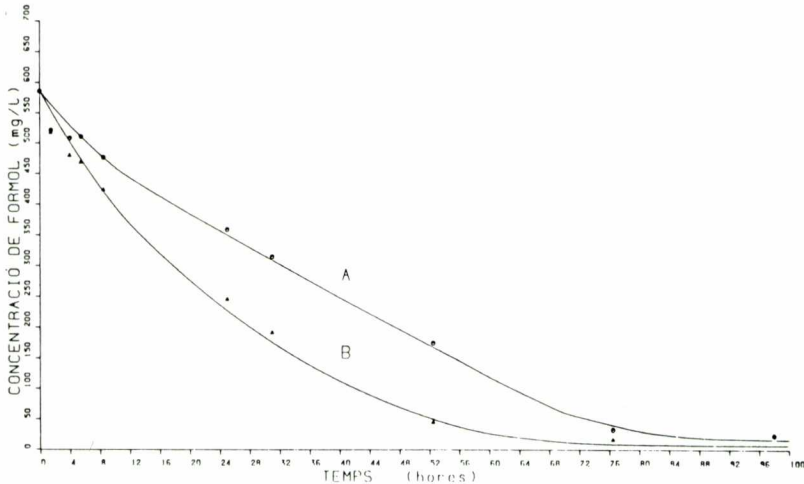


Fig. 1. Experiments amb diferents velocitats d'agitació.

#### 4.3. Estudi de la possible evaporació del formaldehid

Hem trobat, bibliogràficament, que tots els models cinètics han estat proposats a partir d'un balanç de matèria de substrat referit a la degradació biològica, sense considerar els factors d'evaporació i adsorció biològica. Per tal de fer un balanç de substrat més correcte cal considerar l'eliminació de substrat per degradació biològica, per evaporació (*stripping*) i per adsorció.<sup>8</sup>

No havent trobat en la bibliografia informació sobre el percentatge de compost evaporat en sistemes biològics per al cas del formaldehid, però



observant que per a alguns compostos és un factor molt important en l'eliminació total, hom fa l'estudi de la possible evaporació del formaldehid.

Així, hom fa una sèrie d'experiments sense microorganismes, i mantenint les altres condicions, per tal de quantificar l'efecte de l'evaporació en el procés global de la cinètica d'eliminació de formaldehid. L'estudi és fet a dues temperatures diferents: 25°C i 35°C.

De l'estudi podem concloure que l'eliminació de formol per evaporació es produeix d'una manera lineal, i trobem que a 25°C i en el cas més desfavorable perdem 6 mg.l<sup>-1</sup> per dia, essent uns 8 mg.l<sup>-1</sup> per dia a 35°C. En vista d'això, donem com a totalment menyspreable l'efecte de l'evaporació de formol en el procés global de la seva degradació, i per tant no el tindrem en compte.

#### 4.4. Estudi cinètic

Per tal de fer un estudi cinètic com més ampli millor, fem una planificació d'experiments que cobreixi un ampli rang de concentracions de substrat, alhora que treballem dins tot l'interval normal de temperatures.

Aquesta planificació ens porta a treballar a tres temperatures diferents: 15°C, 25°C i 35°C, que considerem que abasten l'interval més probable de temperatures de treball; i per a cadascuna d'elles, a un mínim de sis concentracions inicials de formaldehid cobrint el marge que va des de 100 fins a 2300 mg.l<sup>-1</sup>.

El conjunt d'experiments bàsics duts a terme són els que presentem en la taula II.

TAULA II

Experiments bàsics duts a terme

15°C	25°C	35°C
100 mg.l <sup>-1</sup>	100 mg.l <sup>-1</sup>	100 mg.l <sup>-1</sup>
600 mg.l <sup>-1</sup>	600 mg.l <sup>-1</sup>	600 mg.l <sup>-1</sup>
900 mg.l <sup>-1</sup>	1000 mg.l <sup>-1</sup>	1000 mg.l <sup>-1</sup>
1100 mg.l <sup>-1</sup>	1100 mg.l <sup>-1</sup>	1200 mg.l <sup>-1</sup>
1300 mg.l <sup>-1</sup>	1400 mg.l <sup>-1</sup>	1400 mg.l <sup>-1</sup>
1500 mg.l <sup>-1</sup>	2300 mg.l <sup>-1</sup>	2000 mg.l <sup>-1</sup>
2100 mg.l <sup>-1</sup>		

A més d'aquesta experimentació bàsica, fem estudis complementaris que comentarem posteriorment.

Els resultats experimentals són, pel que fa a l'eliminació de formaldehid, semblants als que presentem com a exemple, un per a cada temperatura, en les figures 2, 3 i 4.

Els resultats experimentals de les anàlisis dels sòlids totals en suspensió ens donen una forta dispersió, pel fet que la incertesa del mètode

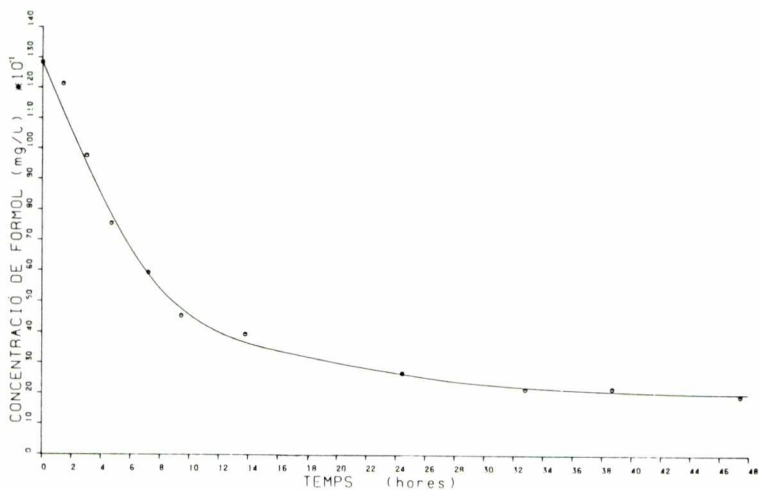


Fig. 2. Experiment a 15°C i 1300 mg.l<sup>-1</sup> de formaldehid.

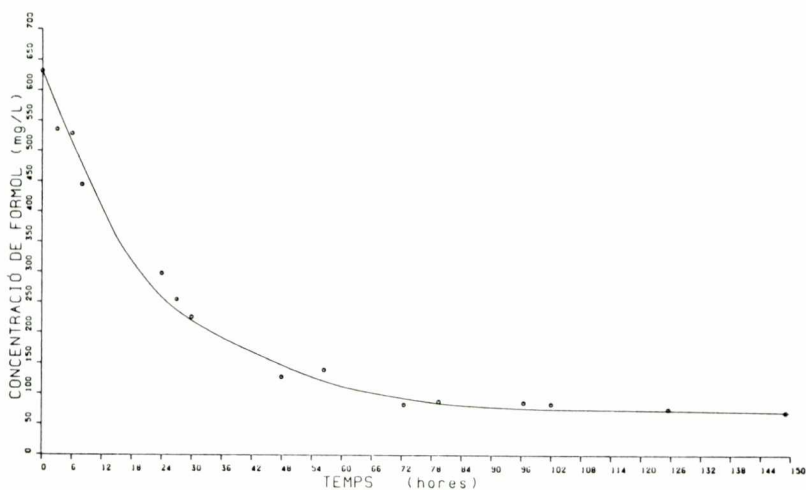


Fig. 3. Experiment a 25°C i 600 mg.l<sup>-1</sup> de formaldehid.

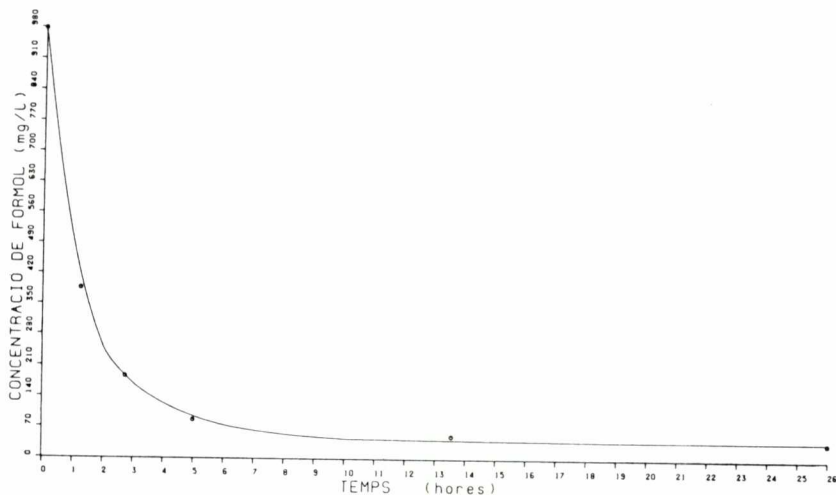


Fig. 4. Experiment a  $35^{\circ}\text{C}$  i  $1000\text{ mg.l}^{-1}$  de formaldehid.

de d'anàlisi dona unes desviacions experimentals importants, i així és difícil d'extreure'n conclusions.

#### 4.5. *Estudis complementaris*

##### 4.5.1. Influència de la concentració inicial de microorganismes

Per tal de veure si hi ha una forta influència deguda a la concentració de microorganismes existent en el reactor, fem dos experiments paral·lels amb totes les condicions iguals excepte la concentració de microorganismes, i dels resultats obtinguts podem concloure que la concentració inicial de microorganismes és un factor important en la cinètica.

D'altra banda, els resultats experimentals de sòlids en suspensió, donen com a conclusió que durant l'experiment no hi ha creixement sensible de microorganismes —la qual cosa concorda amb la bibliografia—,<sup>2</sup> fins al final de la degradació.

##### 4.5.2. Influència de la concentració inicial de sals nutrients

És comprovat experimentalment que un excés de sals nutrients provoca una precipitació de sals, entre les quals hom identifica quali-

tativament els fosfats com a precipitat majoritari. A causa d'això, l'experimentació és duta a terme sempre amb les proporcions justes de sals nutrients.

També, referent a aquest aspecte, estudiem la possible diferència entre un experiment dut a terme amb aigua destil·lada i medi 2, i un altre amb aigua de l'aixeta i medi 1; diferència que pot existir deguda a la presència d'oligoelements i clor a l'aigua de l'aixeta. Els resultats d'aquesta parella d'experiments són mostrats a la figura 5. D'ella es pot concloure que no hi ha diferència significativa entre l'ús d'aigua de l'aixeta i d'aigua destil·lada. Per tant, per raons d'economia i de comoditat, hom fa l'experimentació amb aigua de l'aixeta, la qual cosa concorda amb el procediment a escala industrial.

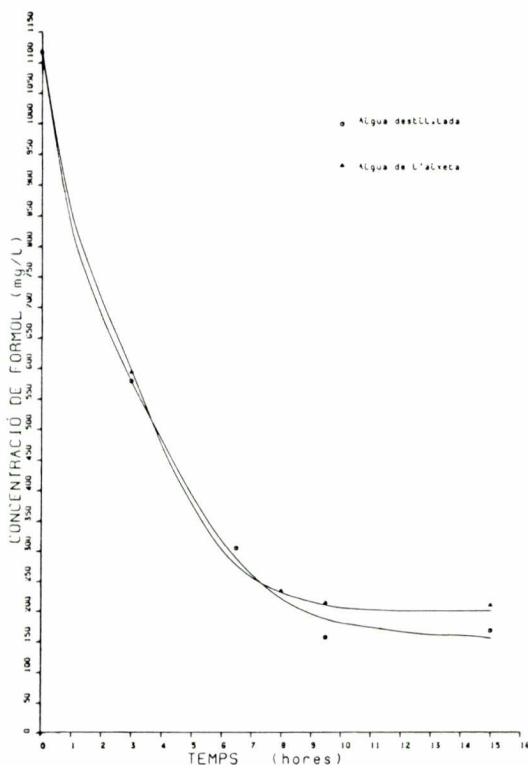


Fig. 5. Experiments aigua destil·lada i aigua de l'aixeta.

#### 4.5.3. Variació del pH durant l'experiment

Hem cregut oportú de dur a terme l'anàlisi de la variació del pH al

llarg del temps, i així en la tanda experimental a 15°C fem mesuraments del pH durant l'experimentació cinètica.

Els resultats obtinguts figuren en la gràfica de la figura 6.

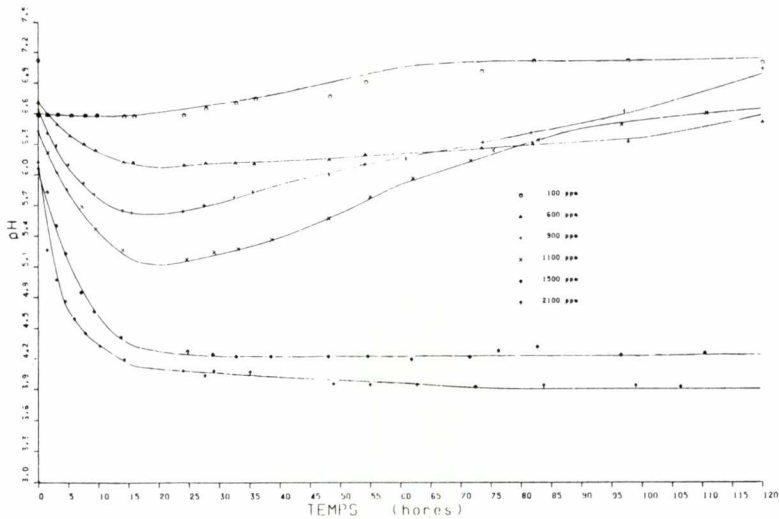


Fig. 6. Variació del pH amb el temps.

Observem alguns comportaments diferenciats al llarg del temps: al principi de l'experiment, i per a qualsevol concentració inicial de formaldehid, el pH tendeix a baixar, i assolirà posteriorment un punt mínim des del qual pot començar a recuperar-se (com succeeix en els experiments a baixes concentracions inicials de formaldehid) o des del qual es manté quasi constant (com passa en els experiments a elevades concentracions inicials de formaldehid).

Aquest fet sembla suggerir un mecanisme de degradació seqüencial, la qual cosa concordaria amb allò observat en l'evolució de la concentració de microorganismes. A concentracions elevades de formaldehid, la producció d'àcid fòrmic és més gran i la degradació de formaldehid es veu inhibida per l'elevada concentració de fòrmic, degradable amb molta dificultat.<sup>9</sup>

#### 4.6. Modelització

Respecte a la modelització cinètica, cal fer algunes observacions, que han sorgit d'una manera seqüencial segons hem anat avançant en el tractament de les dades.

#### 4.6.1. Selecció del model

En primer lloc, i representant el logaritme de la velocitat de reacció davant el logaritme de la concentració de substrat, hom veu que els experiments no segueixen un ordre zero o unitat, sinó que tots ells tendeixen a ordres superiors.

La representació de  $\mu$  (velocitat específica d'eliminació de substrat) versus la  $c$  (concentració de substrat) ens dona gràfiques del tipus de la figura 7, amb un punt d'inflexió, la qual cosa exclou models tipus Monod (on la variació de  $\mu$ , quan augmenta  $c$ , és monotònicament decreixent), i ens porta, de tots els models esmentats en la referència 2, als de Moser o de Vavilin.

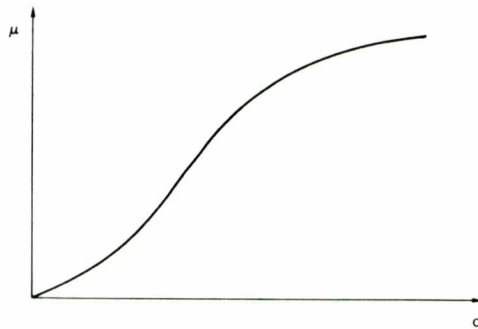


Fig. 7. Velocitat específica d'eliminació de substrat vs concentració de substrat.

Un petit estudi d'aquests models, ens dona com a més adequat el de Vavilin, perquè amb aquest podem tenir en compte la influència de la concentració inicial de substrat.

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S^n}{K_s^{n-P} S_0^P + S^n} \quad (\text{eq. 1})$$

#### 4.6.2. Determinació dels paràmetres

Un cop escollit un model cinètic, passem a la determinació del valor numèric dels paràmetres.

Fem un primer tractament de les dades ajustant-les a l'equació

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S^n}{K_s' + S^n} \quad (\text{eq.2.})$$

d'on hom dedueix uns valors de  $K_s'$  que segons l'equació 1 corresponen a

$$K_s' = K_s^{n-p} S_0^p \quad (\text{eq.3.})$$

de forma que representant  $\log K_s'$  enfront del  $\log S_0$  obtenim una recta, el pendent de la qual, 2, és el valor de  $p$ .

Així, doncs, l'equació 1 pot ésser escrita de la manera següent:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S^n}{K_s^{n-2} S_0^2 + S^n} \quad (\text{eq.4.})$$

i hom procedeix a continuació a avaluar els altres tres paràmetres. Hom fa un tractament numèric de les dades experimentals per a les tres temperatures de treball mitjançant un programa d'ajust per mínims quadrats no lineals segons el mètode de Marquardt.<sup>2</sup>

A les taules III, IV i V, els valors obtinguts, i hi presentem aquests valors per a cada experiment i a cada temperatura.

Donem també a continuació els valors extrems d'aquests paràmetres, per tal de presentar llurs intervals de variació:

$\mu_{\max} \frac{(\text{mg} \cdot \text{l}^{-1})_S}{(\text{mg} \cdot \text{l}^{-1})_X \text{ h}}$	15°C	entre 0,4 i 0,8
	25°C	entre 1,0 i 2,2
	35°C	entre 4,0 i 6,0
$K_s^{n-2} (\text{mg} \cdot \text{l}^{-1})_S^{n-2}$		entre 1,0 i 2,0
$n$		entre 1,7 i 2,1

TAULA III

Paràmetres cinètics a 15°C

conc. formol	paràmetres		
	$\mu_{\max}$	$K_s^{n-2}$	$n$
100 mg.l <sup>-1</sup>	0.6762	1.2235	1.7000
600 mg.l <sup>-1</sup>	0.4161	1.0000	2.1000
900 mg.l <sup>-1</sup>	0.6597	1.0000	2.1000
1100 mg.l <sup>-1</sup>	0.4695	1.0000	2.1000
1300 mg.l <sup>-1</sup>	0.4864	1.1361	2.1000
1500 mg.l <sup>-1</sup>	0.8000	2.0000	2.0500
2100 mg.l <sup>-1</sup>	0.5681	2.0000	1.9741

TAULA IV

Paràmetres cinètics a 25°C

conc. formol	paràmetres		
	$\mu_{\max}$	$K_s^{n-2}$	n
100 mg.l <sup>-1</sup>	1.0000	2.0000	1.7000
600 mg.l <sup>-1</sup>	1.5000	1.2311	1.7000
1000 mg.l <sup>-1</sup>	1.2778	2.0000	1.9237
1100 mg.l <sup>-1</sup>	1.6407	1.0000	2.1000
1400 mg.l <sup>-1</sup>	2.2000	1.2689	2.0138
2300 mg.l <sup>-1</sup>	2.0788	2.0000	2.0264

TAULA V

Paràmetres cinètics a 35°C

conc. formol	paràmetres		
	$\mu_{\max}$	$K_s^{n-2}$	n
100 mg.l <sup>-1</sup>	4.0000	2.0000	1.7000
600 mg.l <sup>-1</sup>	4.0300	1.0000	2.1000
1000 mg.l <sup>-1</sup>	5.4955	1.0000	2.1000
1200 mg.l <sup>-1</sup>	5.4156	1.2142	2.1000
1400 mg.l <sup>-1</sup>	5.9968	1.3367	2.1000
2000 mg.l <sup>-1</sup>	5.8479	1.1458	2.1000

on podem veure que no hi ha dispersió important de paràmetres, tenint en compte el tipus de procés de què es tracta.

A més, si agafem els valors mitjans de  $\mu_{\max}$  per a cada temperatura i representem el  $\ln \mu_{\max}$  vs  $1/T$ , ens dona que es compleix força bé una correlació tipus Arrhenius, com podem veure en la figura 8.

#### 4.6.3. Comprovació del model

Amb els valors obtinguts dels paràmetres, hom integra l'equació 4, a fi d'obtenir les corbes de concentració de formol enfront del temps.



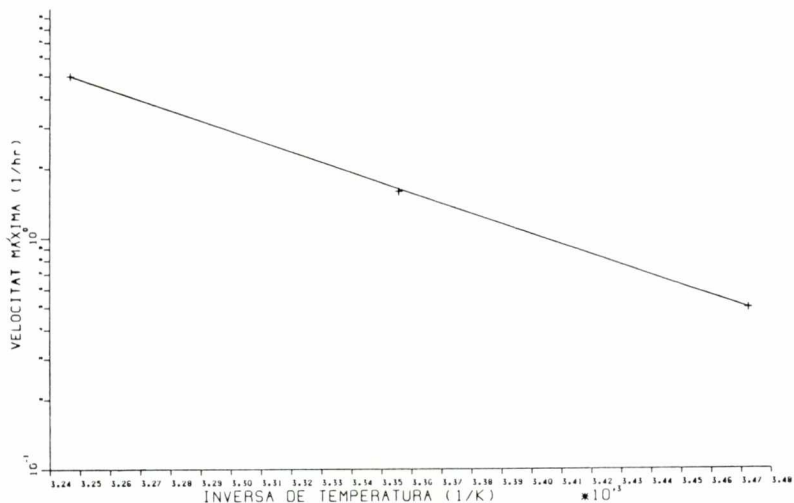


Fig. 8. Logaritme de la velocitat màxima en front de la inversa de temperatura.

La integració és duta a terme mitjançant un programa estàndard d'integració d'equacions diferencials (RKF45,<sup>2</sup>), i a continuació hom mostra uns exemples típics dels resultats obtinguts (figures 9, 10, 11).

Els valors obtinguts de concentracions calculades són, per a alguns experiments, força semblants als valors experimentals de concentracions, i per a d'altres experiments hi ha una desviació del model respecte a la corba experimental, sobretot pel que fa als finals de la corba,

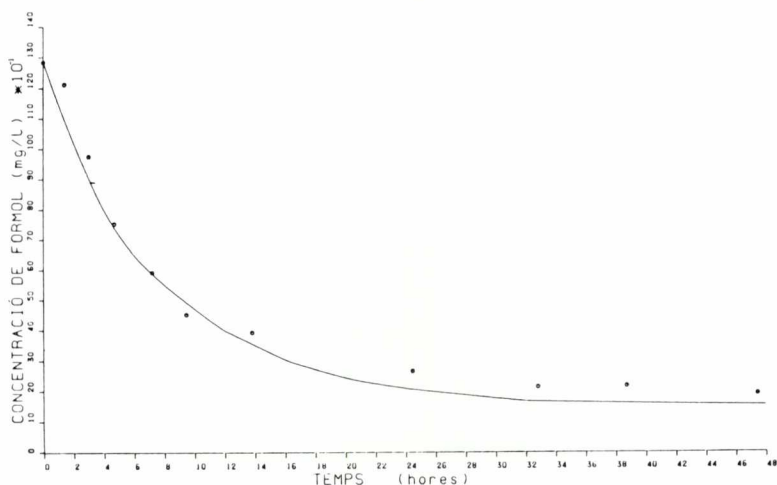


Fig. 9. Modelització a  $15^\circ\text{C}$  i  $1300 \text{ mg.l}^{-1}$  de formaldehid.

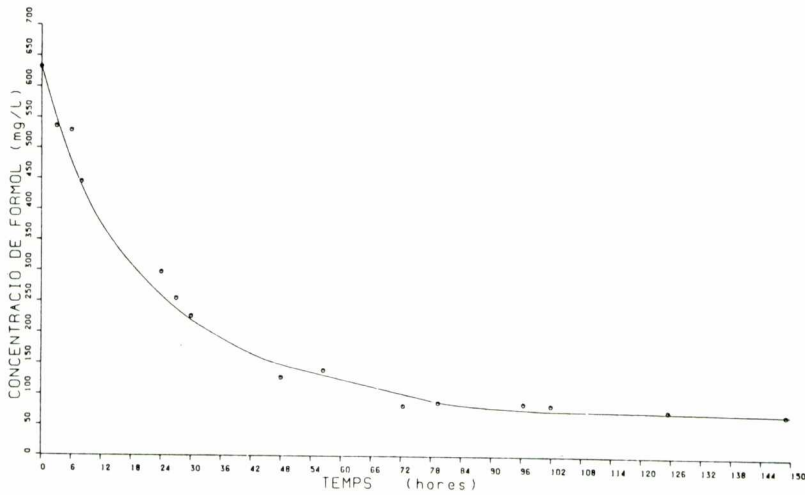


Fig. 10. Modelització a 25°C i 600 mg.l<sup>-1</sup> de formaldehid.

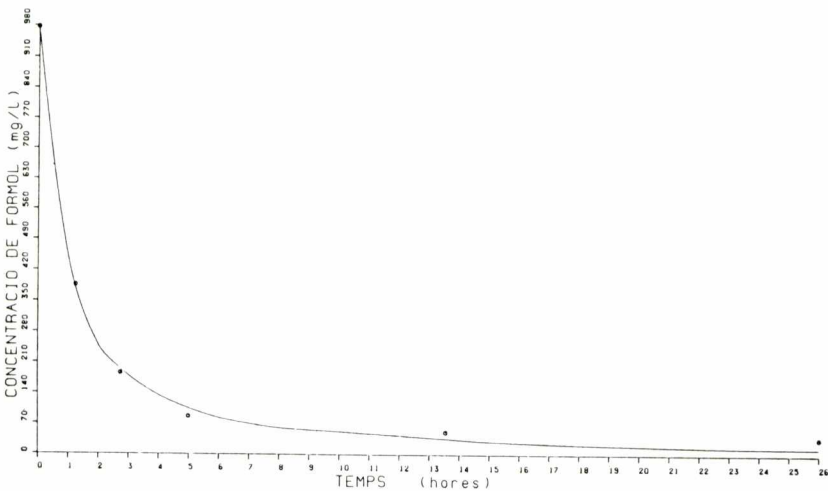


Fig. 11. Modelització a 35°C i 1000 mg.l<sup>-1</sup> de formaldehid.

que és on hi ha més incertesa a causa del possible canvi de mecanisme de degradació, per la complexa dinàmica bacteriana. D'altra banda, no ha estat detectada cap tendència concreta de quan es produeixen desviacions importants a la part final del experiment i quan no.

A més, incloem una gràfica (figura 12) on representem la concentració experimental enfront de la concentració calculada per a tots els experiments duts a terme, per tal de veure les desviacions del model.

D'aquesta figura concloem que, en general, no hi ha un error important entre els valors experimentals i els calculats per al model, i que hi ha, un major error en els trams finals de les corbes cinètiques, fet aquest que ja ha estat justificat anteriorment.

En tot cas, les desviacions entre model i resultats experimentals són francament inferiors a les típiques, que trobem a la bibliografia, per a processos de llots actius.

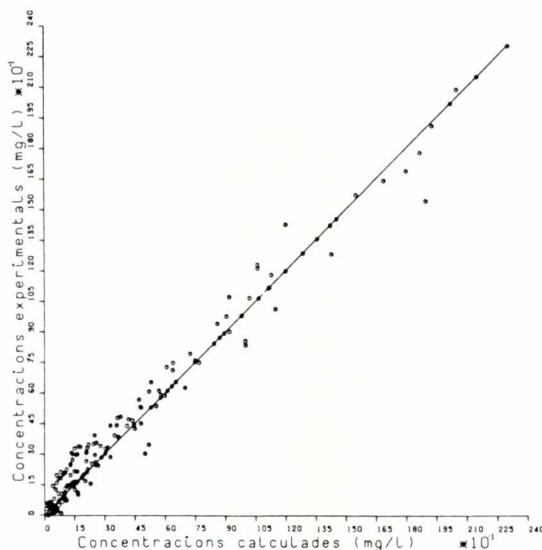


Fig. 12. Concentracions experimental enfront de concentracions calculades.

## 5. CONCLUSIONS

D'aquest estudi podem treure una sèrie de conclusions:

1. Ha estat feta l'adaptació d'uns microorganismes a la utilització de formaldehid com a única font de carboni i energia.
2. Ha estat feta l'aclimatació d'aquests microorganismes, fins a concentracions de  $2300 \text{ mg.l}^{-1}$  de formaldehid.
3. Ha estat observada una dinàmica poblacional complexa, amb diferents espècies que poden tenir diferents funcions en la degradació de formaldehid.
4. No ha estat observada per a temperatures de  $25^\circ\text{C}$  i  $35^\circ\text{C}$ , cap inhibició per al substrat en les concentracions emprades; i sí que ha

estat observada, en canvi, una certa inhibició per a altes concentracions de formaldehid, en el cas de 15°C.

5. De les dades obtingudes sobre l'evolució de la concentració de microorganismes, sembla deduir-se que hi ha un canvi de mecanisme de degradació en el transcurs d'aquesta.

També de l'estudi de la variació del pH enfront del temps per a diferents concentracions inicials, es confirma el canvi de mecanisme de degradació.

6. No hi ha creixement sensible de biomassa en el transcurs de la degradació, excepte en el seu darrer tram, on hi ha un creixement sobtat.

7. Ha estat comprovat que la velocitat de degradació del formaldehid depèn, d'una forma directament proporcional, de la concentració de microorganismes.

8. Ha estat trobat que la concentració de sals nutrients en el medi, o el medi nutrient emprat, no influeixen sobre la velocitat de degradació, dins el marge estudiat.

9. Les dades experimentals s'ajusten a un model cinètic tipus model de Vavilin:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S^n}{K_s^{n-p} S_0^p + S^n} \quad \text{amb } p = 2$$

10. Un tractament numèric de les dades experimentals ens dona el grup de paràmetres següents:

$\mu_{\max} \frac{(\text{mg.l}^{-1})_S}{(\text{mg.l}^{-1})_X \text{ h}}$	a 15°C	entre 0.4 i 0.8
	a 25°C	entre 1.0 i 2.2
	a 35°C	entre 4.0 i 6.0
$K_s^{n-2} (\text{mg.l}^{-1})_S^{n-2}$		entre 1.0 i 2.0
n		entre 1.7 i 2.1

11. La representació de  $\ln \mu_{\max}$  front a  $1/T$  ens dona una correlació tipus Arrhenius.

12. Han estat comparats els resultats experimentals amb els previstos per al model, amb els valors anteriors dels paràmetres, i hom ha vist que hi ha una bona concordança, excepte pel que fa a la part final d'alguns experiments.

## 6. NOMENCLATURA

$c$	: Concentració de substrat.
$F/M$	: Càrrega màssica.
$K_s$	: Constant cinètica del model de Vavilin.
$k$	: Constant cinètica.
$k_s$	: Constant de Monod.
$n$	: Ordre de reacció, paràmetre del model de Vavilin.
$p$	: Paràmetre del model de Vavilin.
$S$	: Concentració de substrat.
$S_e$	: Concentració de substrat en l'efluent.
$S_0$	: Concentració de substrat en l'influent.
$T$	: Temperatura.
$t$	: Temps.
$X$	: Concentració de microorganismes.
$X_e$	: Concentració de microorganismes en l'efluent.
$X_0$	: Concentració de microorganismes en l'influent.
$\theta_c$	: Temps de residència o de retenció de sòlids.
$\theta_H$	: Temps de residència hidràulica.
$\mu$	: Velocitat específica d'eliminació de substrat.
$\mu_{max}$	: Velocitat màxima d'eliminació de substrat.

## 7. AGRAÏMENTS

Agraeixo a la fundació M. Fca. Roviralta la donació de l'espectrofotòmetre Perkin-Elmer Lambda-5, i a Cida Hidroquímica el fet d'haver-nos facilitat la soca microbiana.

## BIBLIOGRAFIA

1. K. A. DALLY, L. P. HANRAHAN, M. A. WOODBURY. "Formaldehyde Exposure in Nonoccupational Environments". *Arch. Environ. Health*, 36 (6), 277-284 (1981).
2. N. BONASTRE. "Estudi cinètic de la degradació biològica del formaldehid". Tesi de Llicenciatura (1983).
3. G. G. MEYNELL, E. MEYNELL. "Theory and Practice in Experimental Bacteriology", 2<sup>a</sup> edició, Ed. Cambridge University Press, Londres (1970).
4. J. BARTOS, M. PESEZ. "Colorimetric and Fluorimetric Determinations of Aldehydes and Ketones". *Pure Appl. Chem.*, 51, 1803-1804 (1979).
5. N. P. CHERONIS, T.S.M.A. "Organic Functional Group Analysis by Micro and Semimicro Methods". Ed. John Wiley & Sons, U.S.A. (1964).

6. APHA, AWWA, WPCF. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 15a edició, Ed. American Public Health Association (1980).
7. J. CANALS. "Degradación biológica del formol. Estudios planta piloto y aplicación industrial". Ingeniería Química, 85-88 (1983).
8. E. L. STOVER, D. F. KINCANNON. "Biological Treatability of Specific Organic Compounds found in Chemical Industry". J. Water Pollut. Control Fed., 55 (1), 97-109 (1983).
9. C. de MAS. "Estudi cinètic de la degradació de formaldehid en un reactor biològic de llit fluiditzat". Tesi Doctoral (1983).
10. V. B. VASILIEV, V. A. VAVILIN. "Activated Sludge System Design for large variations of Organic Loading". Biotechnol Bioeng., 24, 2337-2355 (1982).
11. V. A. VAVILIN. "The Theory and Design of Aerobic Biological Treatment". Biotechnol. Bioeng., 24, 1721-1747 (1982).
12. V. B. VASILIEV, V. A. VAVILIN. "Dependence of Biological Treatment Rate on Species Composition in Activated Sludge or Biofilm. I: A Biological Treatment Model with Ecosystem Adaptation". Biotechnol. Bioeng., 25, 1521-1538 (1983).
13. V. A. VAVILIN. "Dependence of Biological Treatment Rate on Species Composition in Activated Sludge or Biofilm. II: From Models to Theory". Biotechnol. Bioeng., 25, 1538-1570 (1983).