Escola Tècnica Superior d'Enginyers de Camins, Canals i Ports de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

TESI DE MASTER

Máster

Ingeniería Ambiental

Título

ELIMINACIÓN BIOLÓGICA DE NITRÓGENO DE UN EFLUENTE CON ALTA CARGA ORGÁNICA Y AMONIACAL

Autor

Raquel Rodríguez Urioz

Tutor

Dr. Martí Crespi Rosell

Departamento

Ingeniería Textil y Papelera (714)

Fecha

Julio de 2011

AGRADECIMIENTOS

Muchas han sido las personas que de una manera directa o indirecta me ha ayudado en la realización de esta tesis final de máster. Quiero dejar constancia de todas ellas y agradecerles con sinceridad su participación.

En primer lugar menciono al Dr. Martí Crespi Rosell, pues confió en mí y me proporciono las herramientas y la ayuda necesaria para llevar a cabo este proyecto.

En segundo lugar menciono a todos los miembros que forman parte del Laboratorio de Contaminación Ambiental del Instituto de Investigación Textil y Cooperación Industrial de Terrassa, Mercè Vilaseca, Montse Raspall, Valentina Buscio, Mireia Sala y Carmen Gutiérrez, que me han ayudado en todo momento, además cada uno de estos miembros ha aportado en mi algo nuevo.

Por último, quiero dar las gracias a toda la familia, a los amigos y especialmente a mi pareja por aguantar mis momentos de enfado y agobio, y decirles que sin ellos no estaría consiguiendo todo lo que he conseguido hasta este momento, ya que todos ellos son un pilar muy importante en mi vida.

RESUMEN

Este estudio se realizó con el objeto de estudiar la eliminación biológica de compuestos de nitrógeno presentes en un agua residual, mediante un proceso de nitrificación y desnitrificación, y utilizando un reactor biológico con membranas de ultrafiltración (MBR) y un reactor anóxico (RA). Las unidades de experimentación fueron dos reactores a escala piloto, con un volumen de 220 litros (150 litros útiles) para el MBR y de 250 litros (160 litros útiles) para el RA. En la unidad biológica fue inmerso un módulo de membranas de ultrafiltración y un difusor de aire. En la unidad anóxica se instaló un agitador vertical.

El módulo de membranas utilizado fue ZeeWeed®-10, membranas de fibra hueca de ultrafiltración con tamaño de poro de 0,036 µm y con un área de membrana de 0,93 m^2. El sistema fue alimentado con un agua residual de la industria de harinas de carne.

Los resultados que se obtuvieron durante el estudio, presentaron tasas medias de eliminación del 97% para la materia carbonosa y del 58% para el nitrógeno amoniacal. Los valores promedio en el afluente fueron de 622 mg/l de $N\text{-}NH_4^+$, 4802 mg/l de DQO y en el efluente fueron de 255 mg/l de $N\text{-}NH_4^+$, 99 mg/l de DQO.

Palabras clave: Planta piloto, eliminación biológica de nitrógeno, reactor biológico de membranas (MBR), nitrificación, desnitrificación.

ABSTRACT

This survey was carried out in order to study the biological disposal of nitrogen compounds in wastewater, obtained by a process of nitrification and denitrification, and using a biological reactor with ultrafiltration membranes and an anoxic reactor. The experimental units were two pilot-scale reactors, with a volume of 220 liter (160 usable liters) for biological reactor and of 250 liter (150 usable liters) for the anoxic. In the biological unit was immersed an ultrafiltration membrane module and an air diffuse, whilst in the anoxic unit an tech-agitator was installed.

The membrane module used was Zee Weed®-10, which is a hollow fiber membrane for ultrafiltration with a pore size of 0.036 microns and with a membrane area of 0.93 m^2. The system was fed with wastewater from the meat-flour industry.

The results obtained during the study, showed rates of 97% of disposal of carbonaceous material and 58% for ammonia nitrogen. The average values in the influent were 622 mg/l $N\text{-}NH_4^+$, 4802 mg/l COD and in the effluent were 255 mg/l $N\text{-}NH_4^+$, 99 mg / l COD.

Keywords: Pilot plant, biological nitrogen removal, membrane bioreactor (MBR), nitrification, denitrification.

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

AUR	Tasa específica de consumo de amonio máxima
DBO_5	Demanda bioquímica de oxígeno a 5 días
DQO	Demanda química de oxígeno
EBN	Eliminación biológica de nutrientes
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
F/M	Carga másica
MBR	Reactor biológico de membranas
MES	Materia en suspensión
MESV	Materia en suspensión volátil
N	Nitrógeno
N_2	Nitrógeno gas
NKT	N-Kjeldahl
$N\text{-}NH_4^+$	Nitrógeno amoniacal
$N\text{-}NO_3^-$	Nitrógeno en forma de nitrato
NH_4^+	Amonio
NO_2^-	Nitrito
NO_3^-	Nitrato
OD	Oxígeno disuelto
RA	Reactor anóxico
$R_{N,max}$	Tasa de nitrificación máxima
R_s	Tasa de respiración
$R_{s,max}$	Tasa de respiración máxima
RD	Real Decreto
T_N	Tiempo de nitrificación
TRH	Tiempo de retención hidráulica
v_{DN}	Velocidad de desnitrificación
v_N	Velocidad de nitrificación

INDICE

AGRADECIMIENTOS ..... **I**
RESUMEN ..... **III**
ABSTRACT ..... **V**
ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS ..... **VII**
INDICE DE TABLAS ..... **XI**
INDICE DE FIGURAS ..... **XIII**
1. INTRODUCCIÓN **1**
2. OBJETIVOS **3**
3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA **5**
3.1 PROCESO DE BIOREACTOR DE MEMBRANA (MBR) 5
3.1.1 Introducción *5*
3.1.2 Ventajas e inconvenientes de los MBR *6*
3.1.3 Tipos de membranas *7*
3.2 PROCESO DE NITRIFICACIÓN Y DESNITRIFICACIÓN 7
3.2.1 Introducción *7*
3.3 NITRIFICACIÓN BIOLÓGICA 8
3.3.1 Fundamentos microbiológicos de los procesos de nitrificación *9*
3.4 CINÉTICA DE NITRIFICACIÓN 10
3.5 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA NITRIFICACIÓN 10
3.5.1 Temperatura *11*
3.5.2 Concentración de oxígeno disuelto *11*
3.5.3 pH *11*
3.5.4 Relación DBO_5/NKT *11*
3.5.5 Efecto de las especies inhibidoras *12*
3.6 DESNITRIFICACIÓN BIOLÓGICA 12
3.6.1 Fundamentos microbiológicos de los procesos de desnitrificación *12*
3.7 CINÉTICA DE DESNITRIFICACIÓN 13
3.8 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA DESNITRIFICACIÓN 13
3.8.1 Temperatura *14*
3.8.2 Oxígeno disuelto *14*
3.8.3 pH *14*
3.8.4 Fuente de carbono orgánico *14*
3.8.5 Concentración de nitrato *14*
3.8.6 Sustancias tóxicas *15*
4. MATERIALES Y MÉTODOS **17**

4.1 PUESTA EN MARCHA DE LA INSTALACIÓN 17
4.1.1 Introducción 17
4.1.2 Descripción de la planta piloto 17
4.1.3 Condiciones de operación 20
4.1.4 Características del agua residual de entrada 21
4.1.5 Puesta en marcha de la planta piloto 22
4.2 VARIABLES MEDIDAS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS 23
4.2.1 Medidas físicas 24
4.2.2 Medidas químicas 25
4.3 DETERMINACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE NITRIFICACIÓN Y DESNITRIFICACIÓN 30
4.3.1 Determinación de las velocidades mediante ensayo no normalizado 30
4.3.2 Determinación de la tasa de nitrificación por respirometría 30
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 33
5.1 CONDICIONES OPERACIONALES DEL MBR 33
5.2 CONDICIONES FÍSICAS DE LOS REACTORES 34
5.2.1 Materia en suspensión (MES) y Materia en suspensión volátil (MESV) 34
5.3 CONDICIONES AMBIENTALES DE LOS REACTORES 36
5.3.1 Temperatura 36
5.3.2 Oxígeno disuelto 37
5.4 CONDICIONES QUÍMICAS DE LOS REACTORES 38
5.4.1 pH 38
5.4.2 Eliminación biológica de materia orgánica 40
5.4.3 Eliminación biológica de nitrógeno 42
5.5 COMPORTAMIENTO DE LA CARGA MÁSICA DEL SISTEMA 44
5.6 VELOCIDADES DE NITRIFICACIÓN Y DESNITRIFICACIÓN 45
5.6.1 Determinación de las velocidades mediante ensayo no normalizado 45
5.6.1 Determinación de la tasa de nitrificación por respirometría 50
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 57
6.1 CONCLUSIONES 57
6.2 RECOMENDACIONES 57
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 59
ANEXO 1 63

INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Relaciones clave de la nitrificación (WEF Manual of Practice No. 30. 2005). .. 10

Tabla 3.2 Relación entre la fracción de organismos nitrificantes y la relación DBO_5/NKT (Metcalf & Eddy. 1995)..... 12

Tabla 3.3 Relaciones clave de la nitrificación (WEF Manual of Practice No. 30. 2005). .. 13

Tabla 4.1 Condiciones de operación de la planta piloto. 21

Tabla 4.2 Características del agua residual de entrada. 21

Tabla 4.3 Cálculos de la tasa de nitrificación. 31

Tabla 5.1 Presiones registradas en el MBR de la planta piloto durante el periodo de estudio, noviembre 2010-junio 2011. n indica el número de datos..... 33

Tabla 5.2 MES y MESV en el MBR y en el RA de la planta piloto durante el periodo de estudio, noviembre 2010-junio 2011. n indica el número de datos. 35

Tabla 5.3 Temperatura registrada en los reactores de la planta piloto durante el periodo de estudio, noviembre 2010 - junio 2011. n indica el número de datos. 36

Tabla 5.4 Concentración de OD registrada en los reactores de la planta piloto durante el periodo de estudio, noviembre 2010 - junio 2011. n indica el número de datos. 37

Tabla 5.5 pH registrado en los reactores de la planta piloto durante el periodo de estudio, noviembre 2010 - junio 2011. n indica el número de datos. 39

Tabla 5.6 DQO en el afluente y efluente durante el periodo de estudio, noviembre 2010 - junio 2011. n indica el número de datos. 40

Tabla 5.7 Concentración de amonio en el afluente y efluente durante el periodo de estudio, noviembre 2010 - junio 2011. n indica el número de datos. 42

Tabla 5.8 Carga másica del tratamiento biológico durante el periodo de estudio, noviembre 2010 - junio 2011. n indica el número de datos. 44

Tabla 5.9 Datos experimentales obtenidos en el ensayo no normalizado para obtener la velocidad de nitrificación. 46

Tabla 5.10 Velocidades de nitrificación obtenidas a partir del ensayo no normalizado. .. 47

Tabla 5.11 Datos experimentales obtenidos en el ensayo no normalizado para obtener la velocidad de desnitrificación. 48

Tabla 5.12 Velocidades de desnitrificación obtenidas a partir del ensayo no normalizado. 49

Tabla 5.13 Condiciones iniciales de los ensayos respirométricos realizados. 50

Tabla 5.13 Condiciones iniciales de los ensayos respirométricos realizados. 51

Tabla 5.14 Resultados de tasa de nitrificación máxima y tasa específica de consumo de amonio máxima..... 54

Tabla 5.15 Resultados de TRH y T_N..... 54

INDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Bioreactor con membrana integrada o sumergida MBR (Cicek. 2003)..... 5

Figura 3.2 Bioreactor con membrana externa MBR (Cicek. 2003). 6

Figura 3.3. Sección transversal de una fibra hueca (Zenon. 2003). 7

Figura 3.4 Paquete de membrana de fibra hueca ZeeWeed (Zenon. 2003)..... 7

Figura 3.5 Transformaciones del nitrógeno durante el tratamiento biológico (Metcalf & Eddy. 1995)..... 8

Figura 4.1 Panel de control de la planta piloto. (1) Temporizador, (2) posición bomba en contralavado, filtración o automático, (3) on/off bomba, (4) variador de frecuencia filtración, (5) variador frecuencia contralavado, (5) on/off aire y (6) on/off general..... 17

Figura 4.2 Bomba pistón Fluid Metering Inc. (modelo ST2QP)..... 18

Figura 4.3 Bomba peristáltica Watson Marlow (modelo 313S). 18

Figura 4.4 Bomba prominent Extronic®. 18

Figura 4.5 Compresor para aireación del bioreactor de membrana..... 18

Figura 4.6 Caudalímetro del aire, caudalímetro de la recirculación (l/min), manovacuómetro (bar y/o mmHg), controlador agitador Optidrive E2 (rpm). 19

Figura 4.7 Diagrama de la planta piloto. 20

Figura 4.8 Concentraciones de amonio en el afluente de la planta piloto, desde noviembre de 2010 hasta junio 2011. 22

Figura 4.9 Concentraciones de DQO en el afluente de la planta piloto, desde noviembre de 2010 hasta junio 2011. 22

Figura 4.10 Planta piloto utilizada en el estudio. (1) MBR, (2) agua permeada, (3) RA, (4) bidón con agua residual, (5) bidón agua tratada..... 23

Figura 4.11 Bomba de vacío Büchi, kitasato, estufa Memmert (modelo UFB400) y balanza analítica Ohaus (modelo Analytical Plus AP 250D)..... 24

Figura 4.12 Mufla Hobersal (modelo HD-230). 25

Figura 4.13 pH-metro portátil Crison, modelo GLP-21. 26

Figura 4.14 Oxímetro Crison, modelo Oxi-330..... 26

Figura 4.15 Test de nitratos/nitritos Quantofix®..... 27

Figura 4.16 Cromatógrafo iónico Dionex (modelo ICS1100). 27

Figura 4.17 Unidad de destilación Kjeldahl Büchi (modelo B-324) y viraje durante la valoración..... 28

Figura 4.18 Test de amonio Quantofix®. 28

Figura 4.19 Tubos de digestión para el análisis de DQO..... 29

Figura 4.20 Viraje durante la valoración de la DQO..... 29

Figura 4.21 Respirómetro electrolítico Bioscience (modelo BI-1000). (1) Unidad de reacción, (2) módulo central y (3) baño termostatizado..... 31

Figura 5.1 Registro de presiones en el MBR durante el periodo de estudio, noviembre 2010-junio 2011. 34

Figura 5.2 Evolución de la MES en el MBR y en el RA, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011. 35

Figura 5.3 Evolución de la temperatura en el MBR y en el RA, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011. 36

Figura 5.4 Evolución de la concentración de OD en el MBR y en el RA, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011. 37

Figura 5.5 Evolución de la concentración de OD en el RA en función del caudal de recirculación, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011. 38

Figura 5.6 Evolución del pH en el MBR y en el RA, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011. 39

Figura 5.7 Evolución de la DQO del afluente, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011. 40

Figura 5.8 Evolución de la DQO del efluente en el tratamiento biológico, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011. 41

Figura 5.9. Evolución del rendimiento de eliminación de materia orgánica en el tratamiento biológico, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011. 41

Figura 5.10 Evolución de la concentración de amonio en el afluente y efluente del tratamiento biológico de nitrificación/desnitrificación, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011. 42

Figura 5.11 Evolución del rendimiento de eliminación de amonio en el tratamiento biológico de nitrificación/desnitrificación, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011. 43

Figura 5.12 Evolución del rendimiento de eliminación de amonio en función de la relación DQO/N, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011. 44

Figura 5.13 Evolución de la carga másica, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011. 45

Figura 5.14 Respirograma dinámico para la determinación de la tasa de respiración máxima. Ensayo 1. 51

Figura 5.15 Respirograma dinámico para la determinación de la tasa de respiración máxima. Ensayo 2 52

Figura 5.16 Respirograma dinámico para la determinación de la tasa de respiración máxima. Ensayo 3 52

Figura 5.17 Respirograma dinámico para la determinación de la tasa de respiración máxima. Ensayo 4 53

Figura 5.18 Respirograma dinámico para la determinación de la tasa de respiración máxima. Ensayo 5 53

1. INTRODUCCIÓN

El nitrógeno es un nutriente esencial para las plantas y los animales. Aproximadamente el 80 por ciento de la atmósfera de la Tierra está compuesto de nitrógeno, y es además un elemento clave de las proteínas y las células. La masa total de nitrógeno de la Tierra se encuentra dentro de la biosfera: la atmósfera, la hidrosfera, la corteza terrestre y en los tejidos de organismos vivos y muertos (EPA. 1993)

Existen diversos tipos de industrias que generan aguas residuales que contienen una elevada carga de nitrógeno amoniacal, tales como petroquímicas, farmacéuticas, de fertilizantes o alimentarias. El vertido incontrolado de efluentes nitrogenados puede causar serios problemas al medio acuático que los recibe, niveles por encima de 0,2 mg/l de amoniaco libre disuelto en agua son extremadamente tóxicos para la vida acuática y producen una acusada disminución del oxígeno disuelto en el agua. Por esta razón la eliminación de nitrógeno de las aguas residuales no es sólo deseable sino que esta explícitamente exigida por el Real Decreto 849/1986 de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico.

El nitrógeno puede afectar al medio ambiente de una manera u otra según en la forma en que se encuentre. Si el nitrógeno está en forma amoniacal, consumirá el oxígeno del medio acuático para pasar al estado oxidado de nitratos (1 g N-NH_4^+ necesita 4,6 g de oxígeno), además es tóxico para algunos peces y plantea dificultades en el tratamiento de agua potable. Si el nitrógeno está en forma de nitratos, este contribuirá a la eutrofización de los lagos, pantanos y cursos de aguas lentos y además puede ser perjudicial para la salud humana.

La eliminación biológica de nutrientes (EBN) en las plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR) comenzó a principios de la década de 1960. Pioneros como Ludzack y Ettinger (1961) y Wuhrman (1964) realizaron esfuerzos para desarrollar un sistema de tratamiento biológico de eliminación de nitrógeno en aguas residuales (nitrificación-desnitrificación). En 1972 Barnard modificó el diseño utilizado hasta entonces a fin de conseguir también la eliminación de fósforo. La EBN comenzó a ser implementada en Europa, de forma generalizada, en 1987, primero en Alemania y los Países Bajos, seguido de Dinamarca, Austria, República Checa, Italia y Francia (EPA. 2010).

De todos los métodos posibles para la eliminación del nitrógeno, la nitrificación y desnitrificación biológica suele ser el más adecuado por las siguientes razones: (1) elevado rendimiento potencial de eliminación; (2) alta estabilidad y fiabilidad del proceso; (3) relativa facilidad de control del proceso; (4) reducidas necesidades de espacio, y (5) coste moderado. La eliminación del nitrógeno por nitrificación y desnitrificación biológica es un proceso de dos etapas. En la primera de ellas, el amoníaco se transforma por vía aerobia a nitrato (NO_3^-) (nitrificación). En la segunda etapa, los nitratos se convierten a nitrógeno gas (desnitrificación) (Metcalf & Eddy. 1995).

En el presente trabajo, el efluente de agua residual con el que se va a realizar el estudio proviene de un proceso de obtención de harinas de carne, el cual contiene una elevada carga orgánica (grasas y proteínas) y una elevada concentración de nitrógeno procedente de las proteínas de la carne. Las harinas son unos productos estabilizados que se aprovechan para alimentación animal, fabricación de piensos, fertilizantes y otros productos. En la Directiva 92/87/CEE del 26 de Octubre de 1992 define harina de carne y harina de carne y huesos como: “Producto obtenido por calentamiento, desecación y molturación de animales terrestres de sangre caliente, enteros o de partes de éstos, de los que la grasa podrá haber sido parcialmente extraída o eliminada por medios físicos. El

producto debe estar prácticamente exento de cascos, cuernos, cerdas, pelos y plumas, así como del contenido del aparato digestivo (contenido mínimo de proteína bruta 50% en materia seca)”

En la actualidad, este sector industrial no presenta ningún tipo de proceso de tratamiento y por ello recurren a evaporar la totalidad de las aguas residuales producidas, con lo que el consumo energético es extraordinariamente elevado.

Para desarrollar el sistema de tratamiento del efluente de la industria de harinas de carne, se realizó un estudio analítico detallado de este tipo de efluentes. Posteriormente se realizó un estudio de depuración biológica en una planta piloto de fangos activados a escala de laboratorio, en la que se estudió tanto la eliminación de la materia carbonada (DQO y DBO), como la eliminación de nitrógeno amoniacal a través de los procesos de nitrificación y desnitrificación. Como última etapa del proyecto y utilizando los datos obtenidos en el estudio de fangos activados se diseñó una planta piloto de bioreactor de membrana con objetivo de eliminar tanto la materia carbonada como el nitrógeno orgánico y amoniacal. Esta última etapa del proyecto es objeto principal del presente trabajo final de máster.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal planteado en este trabajo final de máster de Ingeniería Ambiental es el estudio de un proceso de eliminación biológica de nitrógeno, de un efluente procedente de la industria de harinas de carne. Este objetivo general se concreta en los siguientes objetivos específicos:

1. Mostrar el funcionamiento y las características principales de un bioreactor de membrana (MBR) y evaluar el contenido de carga orgánica

2. Evaluar los rendimientos de eliminación de materia orgánica en función de los factores determinantes del proceso.

3. Mostrar el funcionamiento y las características principales de un proceso de eliminación biológica de nitrificación/desnitrificación.

4. Evaluar los rendimientos de eliminación de nitrógeno (nitrificación y desnitrificación), bajo las distintas configuraciones del proceso.

5. Determinar las velocidades de nitrificación y desnitrificación que tienen lugar en el MBR y RA respectivamente.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 Proceso de Bioreactor de Membrana (MBR)

3.1.1 Introducción

Los bioreactores de membrana (MBR), de forma genérica, pueden ser definidos como sistemas en los que se integra la degradación biológica de los efluentes con la filtración de membrana (Cicek et al. 1998b). La aplicación de esta tecnología ha ido ganando mayor aceptación en el tratamiento de aguas residuales, debido a una reducción significativa de los costes de las membranas (Li et al. 2008).

Los bioreactores de membrana están compuestos por dos partes principales que son:

- La unidad biológica, responsable de la degradación de los compuestos presentes en el agua residual.
- El módulo de la membrana, encargado de llevar a cabo la separación física del licor de mezcla.

De bioreactores de membrana se distinguen dos tipos, en función de su configuración:

- Bioreactores con membrana integrada o sumergida, donde la unidad de membrana que realiza la separación física está inmersa en el tanque biológico.

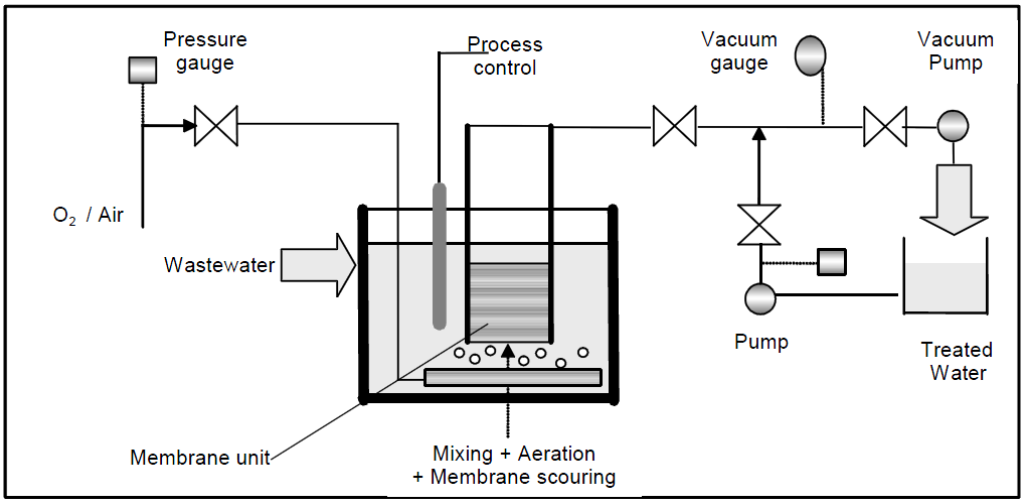

Figura 3.1. Bioreactor con membrana integrada o sumergida MBR (Cicek. 2003).

- Bioreactores con membranas externas, que consiste en la recirculación del licor de mezcla desde el bioreactor hasta la unidad de membrana que se dispone externamente a la unidad biológica (Cicek et al.1998b).

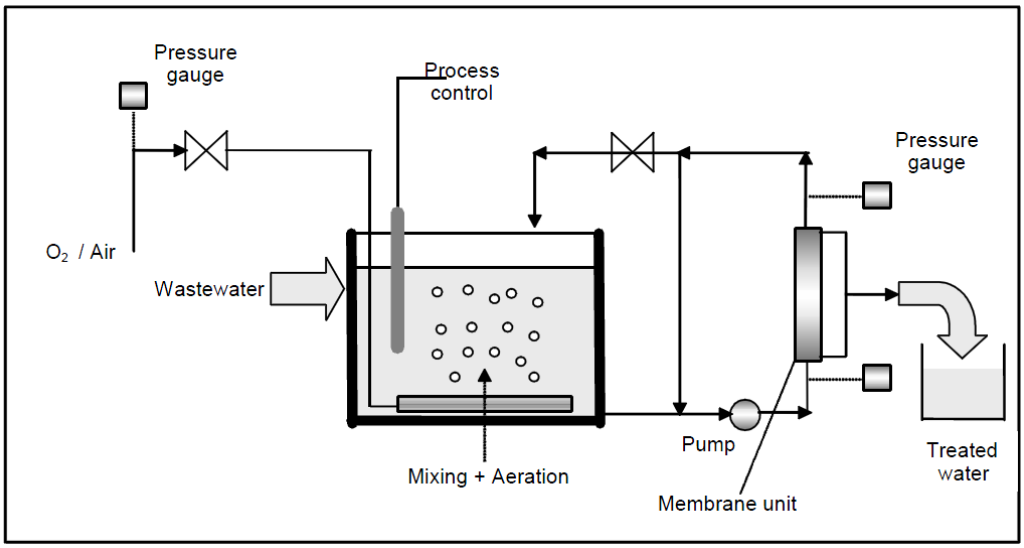

Figura 3.2 Bioreactor con membrana externa MBR (Cicek. 2003).

3.1.2 Ventajas e inconvenientes de los MBR

La tecnología MBR presenta ciertas ventajas que los hacen competitivos en comparación con otras tecnologías de tratamiento, algunas de estas ventajas son:

- Alta eficacia en la retención de los sólidos suspendidos y de los compuestos más solubles dentro del bioreactor, proporcionando así una excelente calidad del efluente (Chiemchaisri et al. 1992)

- Reducción del coste de tratamiento de fangos, ya que la biomasa queda retenida en la membrana (Teck et al. 2009)

- Los bioreactores de membrana tienen la capacidad de funcionar a niveles altos de materia en suspensión (MES) permitiendo así una edad de fango más alta y poder así realizar procesos de nitrificación y desnitrificación (Sarioglu et al. 2009).

- La ausencia del clarificador, permite que se desarrollen bacterias de crecimiento lento por ejemplo, bacterias nitrificantes, y que persistan en el bioreactor incluso a tiempos de retención de sólidos cortos (Cicek et al. 2001)

- Los bioreactores de membrana no tienen limitaciones de carga y caudal, lo que permite el diseño de sistemas con altos tiempos de retención, permitiendo así reducir el volumen del reactor (Sarioglu et al. 2009).

Pero por otro lado los MBR presentan ciertas limitaciones como:

- La deficiente oxigenación debido a un alto nivel de la edad del fango, produciendo así un coste de aireación (Teck et al. 2009).

- Ensuciamiento de la membrana debido a la gran concentración de sólidos en el bioreactor (Teck et al. 2009)

- Acumulación en el bioreactor de compuestos inorgánicos no filtrables como metales pesados que a determinadas concentraciones pueden ser dañinos para la población bacteriana o afectar a la integridad de la membrana (Cicek et al. 1999a)

3.1.3 Tipos de membranas

En el proceso MBR hay varios tipos de membranas (Visvanathan et al. 2000):

- Según la forma pueden ser, planas, tubulares, de disco rotatorio o de fibra hueca.

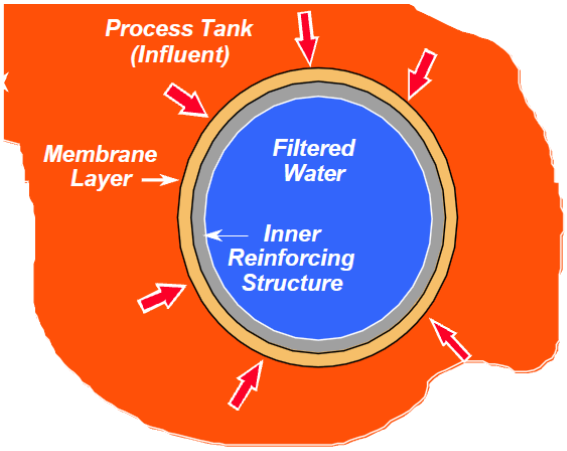

Figura 3.3. Sección transversal de una fibra hueca (Zenon. 2003).

- Según la composición pueden ser, orgánicas, que son aquellas cuya capa activa está fabricada por un polímero o copolímero orgánico (polisulfona, poliestersulfona, polietileno, etc), o inorgánicas (fundamentalmente cerámicas).

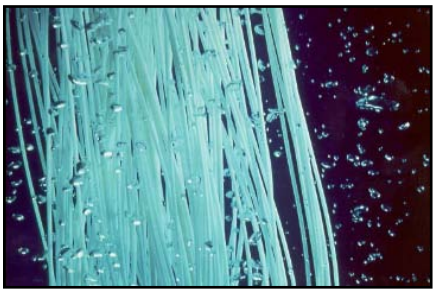

Figura 3.4 Paquete de membrana de fibra hueca ZeeWeed (Zenon. 2003).

3.2 Proceso de nitrificación y desnitrificación

3.2.1 Introducción

En el agua residual, el nitrógeno puede estar presente en múltiples formas, y son numerosas las transformaciones que puede sufrir en los diferentes procesos de tratamiento. Estas transformaciones permiten convertir el nitrógeno amoniacal en otros productos fácilmente separables del agua residual (Metcalf & Eddy. 1995)

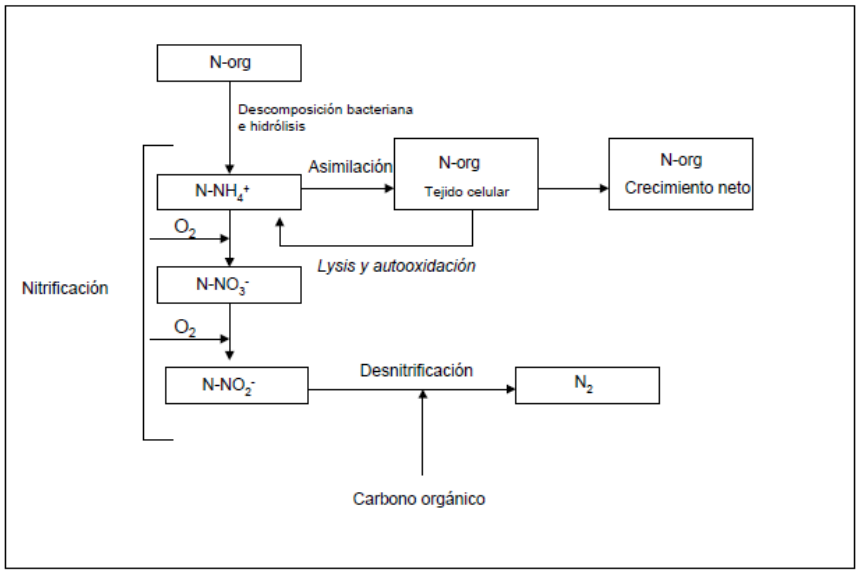

Figura 3.5 Transformaciones del nitrógeno durante el tratamiento biológico (Metcalf & Eddy. 1995).

Normalmente en las aguas residuales el nitrógeno se encuentra en forma reducida, influyendo en las aguas de varias formas:

- Como nitrógeno amoniacal da lugar a procesos biológicos de oxidación a nitritos y nitratos, provocando así un consumo excesivo de oxígeno.
- Tanto el nitrito como el amoníaco son tóxicos para los peces. La relación NH_4^+/NH_3 depende del pH y la temperatura. Si sube el pH sobre 7 la proporción de amoníaco aumenta.
- El nitrógeno es un factor eutrofizante, por ello es necesario la eliminación de las formas nitrogenadas y así evitar las consecuencias (Freixó. 2007)
- Así mismo, el nitrógeno amoniacal presente en el agua tratada reacciona con el cloro utilizado como desinfectante, dando lugar a la formación de cloraminas y tricloruro de nitrógeno de menor poder desinfectante que el cloro. (Ferrer y Seco. 2003)

En el proceso de nitrificación y desnitrificación, la eliminación del nitrógeno se consigue en dos etapas de conversión. En la primera, la nitrificación, se reduce la demanda de oxígeno del amoniaco mediante su conversión a nitrato. No obstante, en este paso, el nitrógeno apenas ha cambiado de forma y no se ha eliminado. En el segundo paso, la desnitrificación, el nitrato se convierte en un producto gaseoso (N_2O o nitrógeno gas) que es eliminado (Metcalf & Eddy. 1995).

El proceso de nitrificación y desnitrificación constituye el método más adecuado para la eliminación del nitrógeno ya que presenta una elevada eficacia de eliminación, una alta estabilidad y fiabilidad, un fácil control del proceso, unas bajas necesidades de espacio y un coste no muy elevado (Ferrer y Seco. 2003) (Metcalf & Eddy. 1995).

3.3 Nitrificación biológica

La nitrificación es el primer paso en la eliminación del nitrógeno. Este proceso se puede llevar a cabo gracias a dos géneros de bacterias, Nitrosomas y Nitrobacter.

La nitrificación es un proceso autotrófico, la energía necesaria para el crecimiento bacteriano se obtiene de la oxidación de compuestos de nitrógeno, principalmente amoniaco. Y para la síntesis de células nuevas, los organismos nitrificadores emplean el dióxido de carbono (carbono orgánico) (Metcalf & Eddy. 1995).

3.3.1 Fundamentos microbiológicos de los procesos de nitrificación

La nitrificación se produce en dos pasos, cada uno de ellos realizado por un tipo específico de bacterias. El primer paso se conoce como nitritación, y el grupo de bacterias que lo lleva a cabo son los Nitrosomas. Estas oxidan el amoniaco en nitrito, siendo este un producto intermedio.

$$NH_4^+ + \frac{3}{2}\,O_2 \xrightarrow{Nitrosomas} NO_2^- + 2H^+ + H_2O \qquad (1)$$

El segundo paso se conoce como nitratación y es llevado a cabo por el grupo de bacterias denominados Nitrobacter. Estas transforman el nitrito a nitrato.

$$NO_2^- + \frac{1}{2}\,O_2 \xrightarrow{Nitrobacter} NO_3^- \qquad (2)$$

La no acumulación de nitrito en el sistema evidencia que la conversión de amoniaco a nitrito tiene lugar por medio de una serie de complejas reacciones que gobiernan el proceso de conversión global.

Las ecuaciones (1) y (2) son reacciones en las que se produce energía. Los Nitrosomas y los Nitrobacter utilizan la energía desprendida en estas reacciones para el crecimiento y mantenimiento celular. En la ecuación (3) se representa la reacción energética global.

$$NH_4^+ + 2\,O_2 \rightarrow NO_3 + H_2O + 2\,H^+ \qquad (3)$$

Junto con la producción de energía, una fracción del ión amonio se asimila como parte del tejido celular. En la ecuación (4) se representa la reacción de síntesis de biomasa.

$$2CO_2 + HCO_3^- + NH_4^+ + H_2O \rightarrow C_5H_7O_2N + 5O_2 \qquad (4)$$

La reacción global de oxidación y síntesis se representa de la siguiente manera:

$$NH_4^+ + 1{,}83O_2 + 1{,}98HCO_3^- \rightarrow 0{,}021C_5H_7O_2N + 0{,}98NO_3^- + 1{,}041H_2O + 1{,}88H_2CO_3$$

Las bacterias nitrificantes son organismos extremadamente sensibles a gran cantidad de sustancias inhibidoras, agentes tanto orgánicos como inorgánicos, que pueden impedir el crecimiento y la actividad de estos organismos. Las altas concentraciones de amoniaco y de ácido nitroso pueden resultar inhibidoras, siendo también importante el efecto de pH. El intervalo óptimo del pH es entre 7,5 y 8,6. La temperatura también ejerce una gran influencia sobre el crecimiento de las bacterias nitrificantes, aunque la cuantificación de dicha influencia es difícil de establecer. Además para que se produzca la nitrificación, es fundamental que existan concentraciones de oxígeno disuelto superiores a 1 mg/l (Metcalf & Eddy. 1995) (Freixó. 2007).

Tabla 3.1 Relaciones clave de la nitrificación (WEF Manual of Practice No. 30. 2005).

Parámetro	Coeficiente	Unidades
Uso de oxígeno	4,57	g O_2/ g N-NH_4
Consumo de alcalinidad	7,14	g alcalinidad ($CaCO_3$)/ g N-NH_4

3.4 Cinética de nitrificación

El crecimiento de los Nitrosomas y Nitrobacter es debido por la oxidación del amoniaco y el nitrato respectivamente. En general, se considera que el crecimiento de cualquier especie de bacterias está limitada por la concentración de sustrato, por ello la cinética de puede ser descrita mediante una expresión de Monod (EPA. 1993):

$$\mu_{obs} = \mu_{max} \frac{S_2}{S_2 + K_S}$$

donde:

μ_{obs}, es el crecimiento específico observado (d^{-1}).

μ_{max}, es el máximo crecimiento específico (d^{-1}).

S_2, es la concentración de sustrato en el reactor (NH_4^+) (mg/l).

K_S, es la constante de saturación para el sustrato (mg/l).

En algunos casos, donde las aguas residuales industriales contienen una alta concentración de sustrato, la cinética de la nitrificación se puede describir mediante una expresión de orden cero, es decir, si $S_2 >> K_S$ (Teira. 1996):

$$\mu_{obs} = \mu_{max}$$

3.5 Factores que influyen en la nitrificación

Diferentes factores ambientales pueden influir sobre el proceso de nitrificación. Estos factores pueden afectar significativamente la tasa de crecimiento de los microorganismos y como consecuencia afectar al rendimiento de eliminación de amonio. Los principales factores que influyen sobre la nitrificación son: la temperatura, la concentración de oxígeno disuelto, el pH, especies inhibidoras y la relación DBO_5/NTK. Cabe destacar que en la práctica la etapa limitante del proceso global es la oxidación del amonio, lo que significa que sólo aparecerán cantidades importantes de nitrito cuando el proceso opere en condiciones no estacionarias debidas por ejemplo a variaciones en la carga, puesta en marcha, lavado del reactor u otro tipo de problemas operacionales (García i Fernandez-Polanco. 1996).

3.5.1 Temperatura

La temperatura ejerce un efecto importante sobre las constantes de nitrificación. Al igual que ocurre con la mayor parte de los microorganismos la dependencia de la velocidad de crecimiento con la temperatura puede describirse mediante una ecuación exponencial del tipo:

$$\mu_m(T)=\mu_m(20^oC)exp(k(T-20)$$

donde:

μ_m, es la velocidad máxima de crecimiento específica.

Los microorganismos nitrificantes son muy sensibles a cambios bruscos en la temperatura. Cuando el incremento de la temperatura es rápido el aumento de la velocidad de crecimiento es menor del esperado, mientras que si se produce una repentina caída de la temperatura se provocará una disminución en la actividad mayor de la esperada (García i Fernandez-Polanco. 1996).

3.5.2 Concentración de oxígeno disuelto

Las bacterias nitrificantes son más sensibles que las bacterias heterótrofas a bajas concentraciones de oxígeno. El proceso de nitrificación puede llevarse a cabo teóricamente sin problemas con concentraciones de OD de 1 mg/l, pero en la práctica se recomienda que los niveles de OD se encuentren por encima de 2 mg/l, para así garantizar que el oxígeno llegue al interior de los flóculos formados por las bacterias (EPA. 2009)

3.5.3 pH

La tasa de nitrificación disminuye rápidamente con la disminución del pH por debajo de 6,8. El pH óptimo de la nitrificación está en un rango de pH de 6,8 a 8,0. Para pH cercanos a 6,0 la tasa de nitrificación es mucho más lenta.

El efecto del pH puede originar tres consecuencias sobre el proceso de nitrificación: la activación y desactivación de las bacterias nitrificantes, un efecto nutricional ligado al consumo de alcalinidad del medio e inhibición por sustancias cuya concentración está en función del pH como por ejemplo el amoniaco libre, el ácido nitroso libre y los metales pesados. La alcalinidad se consume durante el proceso de nitrificación, cada mg/l de amonio oxidado provoca la destrucción de 7,1 mg/l de alcalinidad expresada como $CaCO_3$. Esta disminución de la alcalinidad se produce únicamente durante la primera etapa de la nitrificación, es decir cuando sucede la transformación de amonio a nitrito (García i Fernandez-Polanco. 1996) (EPA. 2009).

3.5.4 Relación DBO_5/NKT

Los organismos nitrificantes están presentes en casi todos los procesos aerobios de tratamiento biológico, pero su número suele ser limitado. Se ha observado una correlación entre la capacidad nitrificadora de varios procesos de fangos activados con el valor del cociente DBO_5/NKT. Una relación muy alta disminuye la fracción de bacterias nitrificantes en el medio.

Tabla 3.2 Relación entre la fracción de organismos nitrificantes y la relación DBO_5/NKT (Metcalf & Eddy. 1995).

Relación DBO_5/NKT	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fracción de nitrificantes	0,35	0,21	0,12	0,083	0,064	0,054	0,043	0,037	0,033	0,029

3.5.5 Efecto de las especies inhibidoras

La nitrificación puede verse afectada por un elevado número de sustancias tanto orgánicas como inorgánicas. Los efectos de la inhibición pueden producir desde la disminución de la velocidad de nitrificación, hasta la muerte de bacterias nitrificantes. Son diversos los factores que influyen en la inhibición como por ejemplo la naturaleza de la materia orgánica biodegradable, la aclimatación de los microorganismos nitrificantes, la temperatura e incluso las condiciones de calidad del agua (EPA. 2009).

Los Nitrosomas y Nitrobacter son inhibidas por sus propios sustratos (amonio y nitritos) cuando se presentan en concentraciones excesivas (Baeza et. al. 1996).

El rendimiento de la nitrificación puede verse significativamente afectada por metales pesados, incluyendo el níquel (0,25 mg/l), el cromo (0,25 mg/l) y el cobre (0,10 mg/l) (Metcalf & Eddy. 2003)

3.6 Desnitrificación biológica

La desnitrificación es la segunda etapa de la eliminación del nitrógeno. Al contrario de lo que ocurre en la nitrificación, este proceso se puede llevar a cabo gracias a la acción de diversos géneros de bacterias. De entre todas ellas, se pueden destacar: Achromobacter, Aerobacter, Alcaligenes, Bacillus, Brevibavterium, Lactobacillus, Micrococcus, Proteus, Pseudomonas y Spirillum (Metcalf & Eddy. 1995).

3.6.1 Fundamentos microbiológicos de los procesos de desnitrificación

La desnitrificación es un proceso anóxico, donde previamente el nitrato es reducido a nitrito y posteriormente a nitrógeno gas, mediante la acción de bacterias heterótrofas facultativas (Fernández-Nava. 2010). Las bacterias heterótrofas facultativas utilizan el carbono de la materia orgánica para la síntesis celular y fuente de energía (heterótrofo), y en ausencia de oxígeno utilizan el nitrato como aceptor de electrones (anaerobia facultativa) (EPA. 2009)

Las reacciones de reducción del nitrógeno son las siguientes:

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$$

La reacción global de la desnitrificación, considerando el metanol como fuente de carbono, puede ser descrita del siguiente modo:

$$6\ NO_3^- + 5\ CH_3OH \rightarrow 5CO_2 + 3N_2\uparrow + 7\ H_2O + 6OH^-$$

En los sistemas de desnitrificación, el parámetro crítico es la concentración de oxígeno disuelto. La presencia de oxígeno disuelto suprime el sistema enzimático necesario para el desarrollo del proceso de desnitrificación. La alcalinidad se produce durante la conversión de nitrato en nitrógeno gas, lo cual provoca un aumento del pH. El pH óptimo se sitúa entre 7 y 8, con diferentes valores óptimos que dependen de las diferentes poblaciones bacterianas posibles. La temperatura afecta a la tasa de eliminación del nitrato y a la de crecimiento microbiano. Los organismos son sensibles a los cambios de temperatura (Metcalf & Eddy. 1995) (Freixó. 2007).

Tabla 3.3 Relaciones clave de la nitrificación (WEF Manual of Practice No. 30. 2005).

Parámetro	Coeficiente	Unidades
Consumo de metanol	1,91	g metanol / g N-NO_3
Consumo de demanda de oxígeno	2,86	g COD / g N-NO_3
Alcalinidad generada	3,57	g alcalinidad ($CaCO_3$) / g N-NO_3

3.7 Cinética de desnitrificación

La cinética de desnitrificación puede ser descrita mediante las mismas ecuaciones que describen los procesos de nitrificación y de eliminación de materia orgánica. La expresión cinética de Monod sirve para describir los conceptos generales de la desnitrificación. El crecimiento de las bacterias desnitrificantes es función de la concentración de sustrato, en este caso de nitrato (EPA. 1993).

$$\mu_D = \mu_{Dmax} \frac{D}{K_D + D}$$

donde:

μ_D, es la tasa de crecimiento específico de las bacterias desnitrificantes (d^{-1}).

μ_{Dmax}, es la tasa de máximo crecimiento de las bacterias desnitrificantes (d^{-1}).

D, es la concentración de nitrato, NO_3^- (mg/l).

K_D, es la constante de afinidad del sustrato (mg/l).

Cabe destacar que las bacterias desnitrificantes tienen una velocidad de crecimiento mayor que las bacterias nitrificantes, permitiendo que el tiempo de retención celular sea mucho menor para la desnitrificación.

3.8 Factores que influyen en la desnitrificación

La desnitrificación puede ser afectada por varios factores, entre los diferentes factores posibles cabe destacar, la temperatura, el oxigeno disuelto, el pH, la fuente de carbono orgánico y la concentración de nitrato.

3.8.1 Temperatura

En general, cuando se incrementa la temperatura del agua residual, la tasa de desnitrificación también aumenta. El óptimo de temperatura se encuentra entre 65 y 75 ºC, y el mínimo en el intervalo de 2 a 5ºC.

Cabe destacar el efecto sinérgico que se produce entre la temperatura y el oxígeno, pues al aumentar la temperatura disminuye la solubilidad del oxígeno, con lo que favorece las condiciones anóxicas necesarias para la desnitrificación (García y Fernández-Polanco. 1996).

3.8.2 Oxígeno disuelto

El oxígeno puede considerarse como el regulador más importante de la actividad nitrificante. Para la desnitrificación se necesitan condiciones de anoxia, para que la actividad biológica se regule a partir del nitrato y no del oxígeno. La presencia de oxígeno disuelto tiene efectos tanto sobre el comienzo de la desnitrificación como sobre la velocidad de desnitrificación (García y Fernández-Polanco. 1996).

3.8.3 pH

El efecto de la desnitrificación sobre el pH del sistema es el contrario del que produce la nitrificación. La desnitrificación aumenta el pH del medio, debido a que durante el proceso de desnitrificación se produce un aumento de la alcalinidad en forma de iones bicarbonato y una disminución de la concentración de ácido carbónico (Barajas. 2002)

El pH óptimo para el proceso de desnitrificación se encuentra en el intervalo de 7,0 a 9,0, aunque el proceso puede llevarse a cabo a pH próximos a 11 (Prakasan y Loehr. 1972).

El pH tiene influencia sobre el producto final de la desnitrificación, si el pH está por encima de 7,3 el producto final es el N_2, si está por debajo es N_2O (Delwiche. 1976).

3.8.4 Fuente de carbono orgánico

Para obtener una buena cinética de desnitrificación es esencial que exista una relación adecuada de C/N, y una fuente de carbono fácilmente degradable, para evitar que el proceso principal sea hacia la producción de amonio en vez de hacia productos gaseosos.

También cabe destacar que la velocidad de desnitrificación variará en función de la fuente de carbono. Según estudios realizados de Garcia y Fernandez-Polanco (1996), el ácido acético presentaba mayores velocidades de nitrificación. Otras fuentes de carbono que son utilizadas en los procesos de desnitrificación son: metanol, etanol, acetona, azúcar, así como fuentes de carbono interno como por ejemplo la propia materia orgánica del agua residual (Barajas. 2002).

3.8.5 Concentración de nitrato

Los valores típicos de la constante de afinidad K_D son bastante bajos, entre 0,1 y 0,2 mg de nitrógeno en forma de nitratos Este valor hace que se pueda considerar el proceso de desnitrificación como una reacción de orden cero con respecto a la concentración de nitratos, y por ello una concentración superior a 1 ó 2 mg de nitrógeno en forma de nitratos no afecta la cinética del proceso de desnitrificación (EPA. 1993).

3.8.6 Sustancias tóxicas

Sobre las sustancias inhibidoras existe muy poca información, pero se ha podido observar que el proceso resulta inhibido por altas concentraciones de amoníaco y nitrógeno total (García y Fernández-Polanco. 1996).

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Puesta en marcha de la instalación

4.1.1 Introducción

El estudio se ha realizado en una planta piloto de fangos activados con dos etapas separadas: nitrificación y desnitrificación. En la etapa de nitrificación se ha utilizado un bioreactor de membrana tipo ZeeWeed®-10, este tipo de membrana nos realiza un proceso de ultrafiltración. La planta piloto utiliza la misma membrana que los módulos industriales ZeeWeed®-500, por lo tanto la calidad del agua tratada es totalmente análoga a la que se obtendría del módulo industrial. Sin embargo, debido a las diferencias en la longitud de la membrana y el sistema de aeración, no son extrapolables los datos concernientes a las variables de filtración, el flujo, la presión o las necesidades energéticas. En la etapa de desnitrificación se ha utilizado un reactor anóxico.

4.1.2 Descripción de la planta piloto

La planta piloto utilizada para el desarrollo de este estudio consta de dos unidades de experimentación, un reactor biológico con una membrana de ultrafiltración sumergida (MBR) y un reactor anóxico (RA) con un sistema de agitación. Además de estas dos unidades la planta piloto presenta diversos elementos, que permiten el control y la manipulación de ambas unidades. Estos elementos son:

- Panel de control

Figura 4.1 Panel de control de la planta piloto. (1) Temporizador, (2) posición bomba en contralavado, filtración o automático, (3) on/off bomba, (4) variador de frecuencia filtración, (5) variador frecuencia contralavado, (5) on/off aire y (6) on/off general.

- Bomba de filtración

Figura 4.2 Bomba pistón Fluid Metering Inc. (modelo ST2QP).

- Bomba de recirculación

Figura 4.3 Bomba peristáltica Watson Marlow (modelo 313S).

- Bomba de permeado

Figura 4.4 Bomba prominent Extronic®.

- Compresor

Figura 4.5 Compresor para aireación del bioreactor de membrana.

Además el piloto dispone de un medidor de caudal para el aire introducido (regulable mediante una válvula), un medidor de caudal para la recirculación, un manovacuómetro

que permite la medición de la presión en el interior de la membrana (hasta 1,5 bar) y depresión (hasta -1 bar) y un controlador para el agitador del RA. Los caudales de filtración, de contralavado y de permeado se miden manualmente.

Figura 4.6 Caudalímetro del aire, caudalímetro de la recirculación (l/min), manovacuómetro (bar y/o mmHg), controlador agitador Optidrive E2 (rpm).

El RA es un depósito de polietileno de 250 litros (160 litros útiles). La entrada del agua se controla a través de una boya que actúa como válvula de apertura o cierre. La agitación del líquido de mezcla se realiza mediante un agitador vertical, y su giro se reguló a 12 rpm.

El bioreactor es un depósito de polietileno de 220 litros (150 litros útiles). El bioreactor está conectado con el RA con un sistema de llenado a nivel. El módulo de membrana de fibra hueca, que se encontraba sumergido en el reactor, tiene un tamaño de poro de 0,036 µm y una superficie equivalente a 0,93 m^3. La aireación se realiza mediante el compresor y desde la parte inferior del módulo de membrana, permitiendo además la agitación de los fangos activados.

La bomba filtrante dispone de dos cabezales y tiene la posibilidad de invertir el sentido del flujo rápidamente. El panel de control permite el control de la bomba y del compresor a través de los interruptores on/off, y para mayor control y autonomía de la bomba el panel de control contiene un temporizador que permite definir el tiempo de filtración y de contralavado, y además existe un variador de frecuencia para cada uno de los sentidos.

El bombeo del agua permeada (efluente) se realizó mediante una bomba prominent Extronic® y la recirculación se realizó mediante una bomba peristáltica Watson Marlow (modelo 313S) con capacidad de giro de 20 a 40 rpm, permitiendo un caudal variable entre 0,8 y 2000 ml/min.

A continuación en la Figura 4.7 se muestra un diagrama de flujo de la planta piloto con los principales elementos:

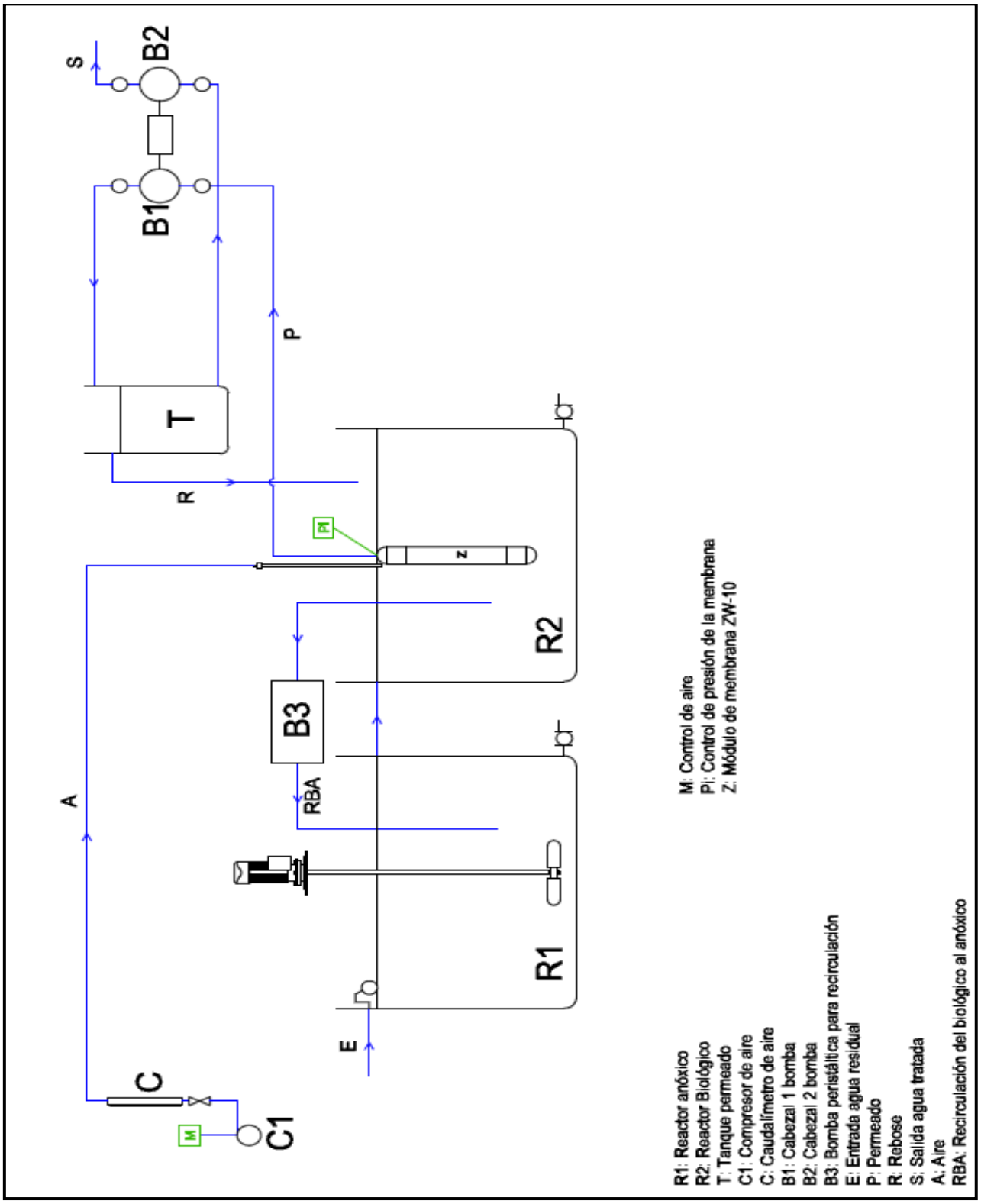

Figura 4.7 Diagrama de la planta piloto.

4.1.3 Condiciones de operación

Las condiciones de operación aplicadas a lo largo del estudio en la planta piloto, se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Condiciones de operación de la planta piloto.

Parámetros	Unidades	Valor
Caudal de filtración	l/h	6
Caudal de contralavado	l/h	12
Caudal de recirculación	l/h	15
Caudal del efluente o permeado	l/día	24
Tiempo de retención hidráulica (TRH)	días	6-7

Cabe destacar que a lo largo del periodo de estudio se realizaron modificaciones en el caudal de recirculación y en el de permeado.

4.1.4 Características del agua residual de entrada

La planta piloto fue alimentada con agua de una industria de harinas de carne, esta agua provenía del proceso de extracción de las grasas y proteínas de restos de animales. El agua residual de la entrada presentaba un alto contenido en carga orgánica y en nitrógeno amoniacal. En la Tabla 4.2 se muestran las concentraciones máximas, mínimas y medias del nitrógeno amoniacal y de la materia orgánica del agua residual de entrada.

Tabla 4.2 Características del agua residual de entrada.

Parámetros	Unidades	Máximo	Mínimo	Media	Número de muestras
Nitrógeno amoniacal	mg N-NH_4^+/l	1128	273	622	35
Amonio	mg NH_4^+/l	1450	351	799	35
DQO	mg/l	17696	909	4802	35

En las Figuras 4.8 y 4.9 se observan las concentraciones de amonio y DQO, respectivamente, del agua de entrada, utilizada para el estudio realizado en la planta piloto, desde su puesta en marcha en noviembre de 2010, hasta su finalización en junio de 2011.

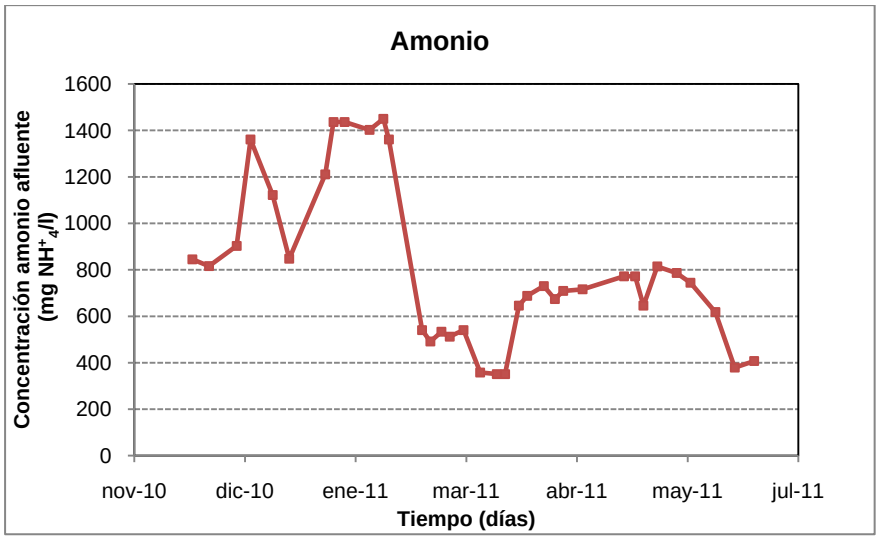

Figura 4.8 Concentraciones de amonio en el afluente de la planta piloto, desde noviembre de 2010 hasta junio 2011.

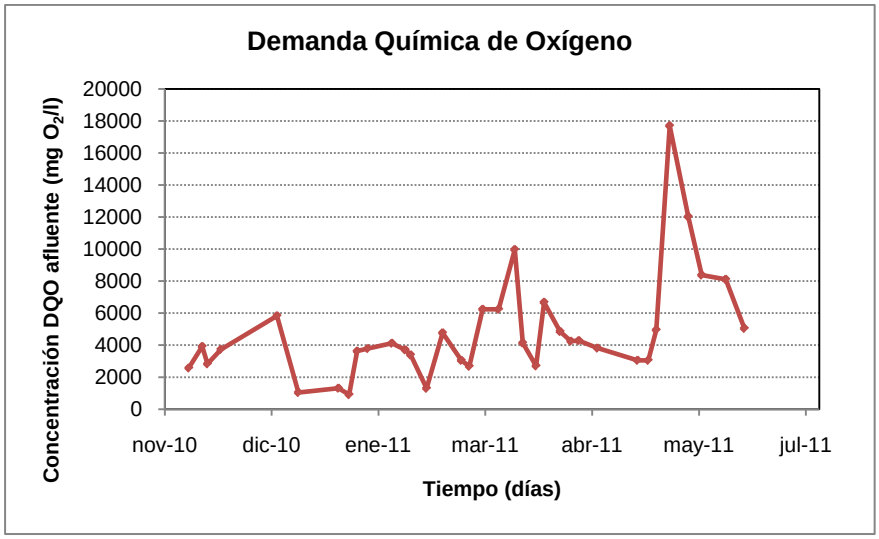

Figura 4.9 Concentraciones de DQO en el afluente de la planta piloto, desde noviembre de 2010 hasta junio 2011.

Como se puede observar el afluente ha presentado gran variabilidad en las concentraciones de amonio a lo largo del estudio, y la carga orgánica también ha sido muy variable, pero cabe destacar tres periodos donde ha habido un aumento mayor de DQO, a finales de febrero, principios de marzo y durante mayo de 2011. Durante estos tres periodos al agua residual a tratar se le añadió ácido láctico procedente de la empresa Purac Bioquímica S.A., este ácido láctico presentaba una concentración en DQO de 786960 mg/l. El objetivo principal de esta adición era la de incrementar la relación DQO/N para que en el proceso de nitrificación y desnitrificación fuera el adecuado, puesto que el contenido de DQO/N determina la competencia en el crecimiento que se establece entre las poblaciones de microorganismos autótrofos y heterótrofos que llevan a cabo el proceso (Muyo. 2001).

4.1.5 Puesta en marcha de la planta piloto

La puesta en marcha de la planta piloto tuvo lugar el 12 de noviembre de 2010, en ella se introdujeron 150 l de fangos del reactor biológico de la EDAR de Granollers.

El caudal de filtración y de contralavado se reguló mediante el panel de control y la bomba pistón hasta obtener un caudal de 6 l/h y de 12 l/h respectivamente. El caudal del efluente y de la recirculación se reguló mediante la bomba prominent y peristáltica correspondiente, hasta obtener un caudal de 24 l/día y de 15 l/h respectivamente. Se anotó la presión inicial que presentaba la membrana de ultrafiltración, obteniéndose una presión de filtración de 0 bar y de depresión también de 0 bar.

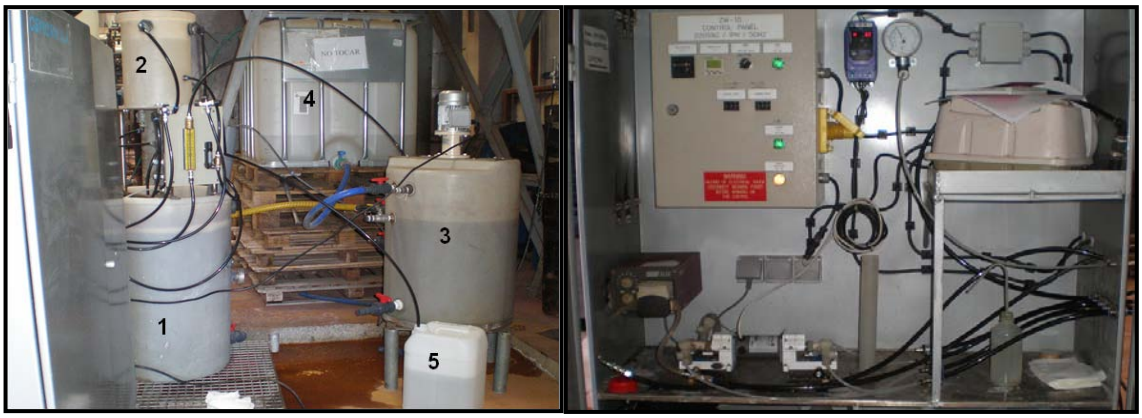

Figura 4.10 Planta piloto utilizada en el estudio. (1) MBR, (2) agua permeada, (3) RA, (4) bidón con agua residual, (5) bidón agua tratada.

A lo largo del estudio se han realizado cambios en los caudales de permeado y de recirculación y cambios en el volumen del RA para optimizar el proceso de tratamiento biológico de nitrificación/desnitrificación.

4.2 Variables medidas y métodos de análisis

El seguimiento de la planta se realizó semanalmente desde su puesta en marcha, y se realizaban dos visitas semanales en las que también se recogían muestras para su posterior análisis en el laboratorio.

Las muestras se extrajeron en recipientes de plástico, limpios, etiquetados y de diferentes capacidades de acuerdo al parámetro a ensayar, y se conservaron a 4ºC en el laboratorio donde se realizaron los análisis. El protocolo de muestreo fue similar en todas las tomas.

Periódicamente se mantenía un control de la planta piloto, mediante mediciones de caudales (filtración, contralavado, recirculación, permeado) y presiones (filtración y contralavado). Y análogamente se mantenía un control periódico del sistema aerobio y anóxico, mediante mediciones de concentración de oxígeno, pH y temperatura.

El control del rendimiento de la planta piloto se realizaba a través de los análisis en el Laboratorio de Contaminación del Instituto de Investigación Textil y Cooperación Industrial de Terrassa (Intexter). Para ello se muestrearon y analizaron el afluente (agua residual), el liquido de mezcla del MBR (fangos activados), el liquido de mezcla del RA y el efluente (permeado).

Los análisis realizados a estas muestras han sido los siguientes: sólidos en suspensión (MES), sólidos en suspensión volátiles (MESV), alcalinidad, nitrógeno amoniacal, demanda química de oxígeno (DQO), nitratos, nitritos.

4.2.1 Medidas físicas

- **Temperatura**

La medición de la temperatura se realizó con el equipo de medición del OD (oxímetro Crison, modelo oxi-330). (Véase Figura 4.14)

- **Materia en suspensión (MES)**

El análisis de materia en suspensión se realizó a partir de la filtración de un volumen conocido de muestra, suficientemente homogeneizado y representativo, mediante un filtro de fibra de vidrio Millipore de 47 mm de diámetro. Previamente este filtro se seca y pesa, y a continuación se filtra un volumen determinado de muestra, y el residuo retenido en el mismo se introduce en la estufa a 105ºC ± 2ºC durante un mínimo de1 h y máximo de 14h a 16h. El aumento de peso del filtro representa los sólidos totales en suspensión.

Figura 4.11 Bomba de vacío Büchi, kitasato, estufa Memmert (modelo UFB400) y balanza analítica Ohaus (modelo Analytical Plus AP 250D).

La MES se realizó según norma UNE-EN 872, Determinación de los sólidos en suspensión.

El cálculo se realiza según la siguiente expresión:

$$MES = \frac{(M_1 - M_0) \cdot 1000}{V}$$

donde:

M_1, es la masa del filtro antes de la filtración (mg).

M_0, es la masa del filtro después de la filtración (mg).

V, es el volumen de muestra filtrada (ml).

- **Materia en suspensión volátil (MESV)**

El análisis de la materia en suspensión volátil representa de una forma aproximada el contenido de materia orgánica en los sólidos totales de un volumen de agua residual, de fangos activados y aguas industriales. También permite estimar la cantidad de microorganismos presentes en un tratamiento de fangos activados. Este parámetro se determina introduciendo el filtro utilizado para determinar la MES en una mufla a 550ºC durante 20 minutos.

Figura 4.12 Mufla Hobersal (modelo HD-230).

La MESV se realizó según la metodología descrita en el Standard Methods, 2540 E. Fixed and Volatile Solids Ignited at 550ºC (APHA. 2005).

El cálculo se realiza según la siguiente expresión:

$$MESV = \frac{(M_1 - M_0) \cdot 1000}{V}$$

donde:

M_1, es la masa del filtro antes de la ignición (mg).

M_0, es la masa del filtro después de la ignición (mg).

V, es el volumen de muestra filtrada en la determinación de la MES (ml).

- **Carga másica (F/M)**

La carga másica (F/M) es un parámetro ampliamente utilizado en el control del proceso de fangos activados. Representa los kg diarios de sustrato introducidos en el proceso por kg de biomasa presente en el reactor por día. Puede aplicarse a la DBO o a la DQO. En este último caso se calcula aplicando la siguiente ecuación (Metcalf y Eddy, 1996):

$$F/M = \frac{DQOa}{TRH \times MESV}$$

donde:

DQOa, es la DQO del afluente (kg/l)

TRH, es el tiempo de retención hidráulico del reactor (d)

MESV, es la materia en suspensión volátil (kg/l)

4.2.2 Medidas químicas

Componentes inorgánicos

- **pH**

La concentración de ión hidrógeno es un parámetro de calidad de gran importancia tanto para el caso de aguas naturales como residuales (Metcalf & Eddy. 1995)

En el estudio realizado, es un parámetro de gran importancia para el desarrollo de la biomasa nitrificante. La medición de pH se realizó mediante un pH-metro portátil Crison (modelo GLP-21) y según la metodología descrita en el Standard Methods, 4500-H^+ B. Electrometric method (APHA. 2005)

Figura 4.13 pH-metro portátil Crison, modelo GLP-21.

- **Oxígeno disuelto (OD)**

Los niveles de oxígeno disuelto (OD) en aguas naturales y residuales dependen de la actividad física, química y bioquímica del sistema de aguas. El análisis de OD es una prueba clave en la contaminación del agua y control del proceso de tratamiento de aguas residuales.

En el estudio realizado, el OD es un parámetro clave para el control del bioreactor, debido a que las bacterias nitrificantes son aerobias estrictas. Si el OD no es el óptimo (OD > 2mg/l) el crecimiento de las bacterias se reduce significativamente La medición del OD se realizó mediante un oxímetro Crison (modelo Oxi-330) y según la metodología descrita en el Standard Methods 4500-O G. Membrane Electrode Method (APHA. 2005).

Figura 4.14 Oxímetro Crison, modelo Oxi-330.

- **Alcalinidad**

La alcalinidad es un parámetro esencial de la calidad de un agua y está relacionada con los procesos de nitrificación y desnitrificación (Escaler. 1997). Es una medida de la capacidad tampón de un agua.

Para la medición de alcalinidad se hizo uso de un test de alcalinidad total (CHEMestrics), el cual determina la alcalinidad total usando ácido clorhídrico como valorante y como indicador verde de bromocresol/rojo de metilo. El punto final de la valoración ocurre a pH 4,5. Los resultados se expresan en ppm (mg/l) de $CaCO_3$ (APHA StandardMethods, método 2320 B. 1995).

- **Nitritos (NO_2^-) y Nitratos (NO_3^-)**

El nitrito, como intermedio en el ciclo del nitrógeno, se forma durante la descomposición de materia orgánica pero es oxidado rápidamente para formar nitrato.

El nitrato es la forma más oxidada del nitrógeno y es el producto final de la nitrificación.

Para la medición de nitritos y de nitratos se hizo uso de un análisis semicuantitativo mediante unas tiras reactivas (QUANTOFIX® Nitrato/Nitrito), estas tiras nos permiten una determinación rápida y fiable del nitrito y del nitrato en soluciones acuosas, además estas nos permiten una medición al instante en la planta piloto. La escala de graduación es de 0 a 500 ppm para los nitratos y de 0 a 80 ppm para los nitritos.

Figura 4.15 Test de nitratos/nitritos Quantofix®.

Para la medición de nitratos también se hizo uso en el laboratorio de un análisis cualitativo y cuantitativo, haciendo uso de un cromatógrafo iónico y de la norma UNE-EN ISO 10304-1. La cromatografía iónica se basa en la separación de los diferentes iones que contiene una disolución, pasando a través de una columna intercambiadora de iones y midiendo la señal recibida en los diferentes tiempos de respuesta de cada ión. Para la realización de este análisis se requería una filtración previa de la muestra con filtros Whatman® de 0,2 µm.

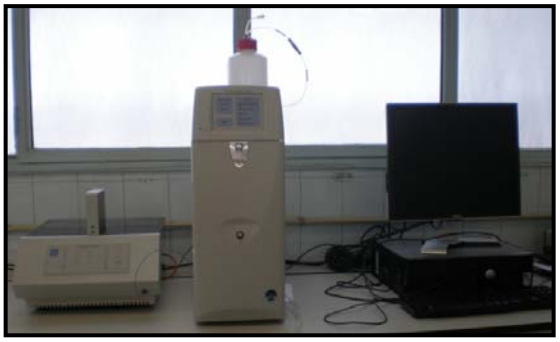

Figura 4.16 Cromatógrafo iónico Dionex (modelo ICS1100).

Mediante el cromatógrafo iónico se pudo comprobar que las tiras reactivas eran una determinación fiable, por ello se decidió que para la determinación de nitratos se haría uso exclusivo de las tiras reactivas, por ser una determinación más rápida. Además para el análisis de la concentración de nitratos en los fangos de ambos reactores (MBR y RA), la cromatografía no era un método sencillo, pues estas muestras requerían un tratamiento previo de centrifugación, ya que debido a su alto contenido de materia en suspensión no podían ser filtradas con un diámetro de poro de 0,2 µm.

- **Nitrógeno amoniacal ($N\text{-}NH_4^+$)**

El nitrógeno amoniacal es un parámetro esencial para el estudio de un proceso de tratamiento de nitrificación/desnitrificación. Concentraciones elevadas de amonio son tóxicas para la vida acuática.

Para analizar el nitrógeno amoniacal se utilizó la metodología descrita en el Standard Methods 4500-NH3 C. Titrimetric Method (APHA. 2005).

Figura 4.17 Unidad de destilación Kjeldahl Büchi (modelo B-324) y viraje durante la valoración.

El cálculo para obtener la concentración de $N\text{-}NH_4^+$ se realiza mediante la siguiente expresión:

$$mg\ N\text{-}NH_4^+/l = \frac{(A\text{-}B)\cdot 280}{V}$$

donde:

A, es el volumen de H_2SO_4 gastado en la valoración de la muestra (ml).

B, es el volumen de H_2SO_4 gastado en la valoración del blanco (ml).

V, es el volumen de muestra destilado (ml).

Para la medición del nitrógeno amoniacal en la planta piloto se hizo uso de un análisis cuantitativo mediante unas tiras reactivas (QUANTOFIX® Amonio), estas tiras nos permiten una determinación rápida y fiable del amonio en soluciones acuosas. La escala de graduación es de 10 a 400 ppm de amonio.

Figura 4.18 Test de amonio Quantofix®.

Componentes orgánicos

- Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno determinada por el método del dicromato puede considerarse como una medida aproximada de la demanda teórica de oxígeno, es decir, la cantidad de oxígeno consumida en la oxidación química total de los constituyentes orgánicos para transformarse en productos finales inorgánicos. La DQO se determinó en este estudio mediante una cantidad conocida de dicromato de potasio reducido por las materias oxidables presentes en la muestra y durante dos horas de digestión, en medio ácido, con reflujo y en presencia de sulfato de plata como catalizador.

Figura 4.19 Tubos de digestión para el análisis de DQO.

El dicromato potásico residual se valora con sulfato de hiero (II) y amonio, utilizando ferroína como indicador. La demanda química de oxígeno se realizó siguiendo la metodología descrita en la norma UNE 77004:2002.

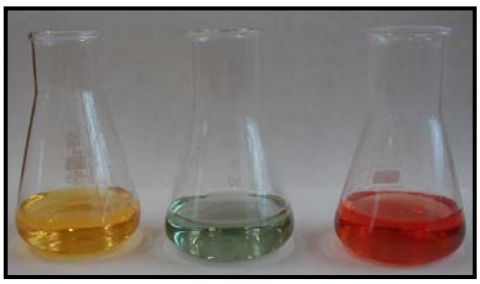

Figura 4.20 Viraje durante la valoración de la DQO.

El cálculo de la demanda química de oxígeno se realiza mediante la siguiente expresión:

$$\text{DQO}\ \left(\text{mg } O_2\ /\text{l}\right) = \frac{8000\cdot(V_0\text{-}V_1)\cdot T}{V}$$

$$T\ (\text{N Sal de Mohr}) = \frac{2\cdot N_{\text{dicromato potásico}}}{V_t}$$

donde:

V_o, es el volumen de Sal de Mohr utilizados para el ensayo del testigo (ml).

V_1, es el volumen de Sal de Mohr utilizados para el ensayo de la muestra (ml).

V, es el volumen de muestra (ml).

T, es la normalidad de la Sal de Mohr (N).

V_t, es el volumen de Sal de Mohr utilizados para la estandarización de esta (ml).

4.3 Determinación de las velocidades de nitrificación y desnitrificación

4.3.1 Determinación de las velocidades mediante ensayo no normalizado

Para la determinación de las velocidades de nitrificación y desnitrificación se utilizó un ensayo no normalizado en los que se pretendía simular las condiciones reales en una planta de tratamiento.

Para la nitrificación el ensayo consistía en introducir en un reactor, 1 litro del fango activado del MBR de la planta piloto e introducir un soplador para proporcionar el oxigeno necesario para que tuviera lugar la nitrificación. Para asegurar que el proceso de nitrificación tuviera lugar se determinaba la cantidad de amonio inicial, en los casos en que la concentración de amonio era deficiente (<50 ppm), se realizaban los cálculos correspondientes y se le añadía al reactor amonio en forma de cloruro de amonio (NH_4Cl).

Para la desnitrificación el ensayo consistía en introducir en un reactor, 575 ml del líquido de mezcla del RA de la planta piloto. Y a continuación, a partir de los cálculos correspondientes, se añadía la cantidad de nitrato de sodio ($NaNO_3$) necesaria para que hubiera del orden de 100 a 500 ppm de nitratos en el reactor, y en algunos ensayos se añadía una cantidad determinada de fuente de carbono (ácido láctico) para que en el reactor hubiera del orden de 5 g DQO/g N.

Para ambos ensayos, periódicamente se determinaba la formación (nitrificación) y la eliminación (desnitrificación) de nitratos mediante las tiras reactivas Quantofix y se estudiaba su evolución en el tiempo. El cromatógrafo iónico no pudo ser utilizado en estos ensayos, porque la cantidad de MES que contenían los fangos era tan elevada que no permitían ser filtrados con los filtros de 0,2 µm.

Tanto para el ensayo de nitrificación como para el de desnitrificación se procuró utilizar las muestras de fangos antes de que pasasen 6 horas desde su muestreo. Si no era posible se dejaban en aireación las muestras que iban a ser utilizadas para el ensayo de nitrificación, y en agitación en el caso de las muestras que iban a ser utilizadas en ensayos de desnitrificación. La temperatura utilizada en ambos ensayos ha sido 20 - 25ºC.

4.3.2 Determinación de la tasa de nitrificación por respirometría

Para la determinación de la tasa de nitrificación se utilizó un ensayo respirométrico. Para ello se utilizó un repirómetro Electrolitico (Bioscience, modelo BI -1000), que pertenece al tipo de respirómetros manométricos. El respirómetro electrolítico consta de ocho unidades de reacción, un módulo central, un baño termostatizado y un ordenador.

Figura 4.21 Respirómetro electrolítico Bioscience (modelo BI-1000). (1) Unidad de reacción, (2) módulo central y (3) baño termostatizado.

Entendemos por tasa de nitrificación a la velocidad con la que la biomasa nitrificante es capaz de llevar a cabo la eliminación general y progresiva del amonio.

El ensayo respirométrico consistía en introducir en las unidades de reacción 1 litro del fango activado del reactor biológico de la planta piloto. A continuación, se aseguraba que el pH estuviera en un rango de 7,5 y 8, y que la temperatura fuera mayor de 15ºC. Paralelamente se realizaba un ensayo en blanco, donde se añadía 10 mg de 2-cloro-6(triclorometil)piridina, que es un inhibidor de la nitrificación. A continuación, cada unidad de reacción se cierra mediante el módulo central, dentro del cual va un papel de filtro empapado en hidróxido potásico (KOH) al 45% y encima se acopla una celda electrolítica. Esta celda lleva una solución de ácido sulfúrico 1N cuyo nivel llega justo a tocar el electrodo que actúa como sensor manométrico.

Finalizado el ensayo se obtenía el valor de la tasa de respiración máxima o velocidad de consumo de oxígeno ($R_{s,max}$), y teniendo en cuenta que en el proceso de nitrificación por cada mg de amonio se consume 4,57 mg de oxígeno, se puede calcular la tasa específica de consumo de amonio máxima (AUR).

Tabla 4.3 Cálculos de la tasa de nitrificación.

Parámetros	Unidades	Descripción	Cálculo
$R_{N,max}$	mg N-NH_4^+ / l / h	Tasa de nitrificación máxima	$R_{s,max}$/4,57
AUR	mg N-NH_4^+ / g MESV / h	Tasa específica de consume de amonio máxima	$R_{N,max}$/MESV

El rango de normalidad de cada uno de estos parámetro es bastante específico de cada planta, pero a modo de orientación podemos citar que los valores de R_N están en el rango de 1 a 6 mg N-NH_4^+ / l / h, y los valores normales de AUR están en el rango de 2 a 8 mg N-NH_4^+ / g MESV / h

Con estos parámetros se puede establecer una base de partida para el análisis de la capacidad de nitrificación del proceso, pero también tiene especial importancia la estimación del tiempo necesario para el proceso de nitrificación (T_N). Este parámetro se calcula a partir del valor de R_N, y se debe comparar con el TRH.

Las expresiones matemáticas del TRH y del T_N son:

$$TRH = Vr \times 24 / Q$$

donde:

TRH, es el tiempo de retención hidráulica (hora)

Vr, es el volumen del reactor (l)

Q, es el caudal del efluente (l/d)

$$T_N = [NH_4^+]afluente / R_N$$

donde:

T_N, es el tiempo de nitrificación (hora)

$[NH_4^+]$afluente, es la concentración de amonio en el agua residual (mg/l)

R_N, es la tasa de nitrificación (mg N-NH_4^+ / l / h)

Para que se desarrolle una nitrificación completa es necesario que el T_N sea menor que el TRH.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presenta el análisis de los resultados obtenidos en el estudio realizado en una planta piloto de tratamiento biológico de nitrificación/desnitrificación, empleada para la eliminación de materia orgánica y de nitrógeno.

En esta primera sección se presentan las condiciones operacionales del MBR (presión) y las condiciones físicas (MES, MESV y carga másica), ambientales (temperatura y OD) y químicas (pH, DQO y NH_4^+) de los dos reactores que forman parte de la planta piloto (MBR y RA).

Y en la última sección se presentan los resultados de las velocidades de nitrificación y desnitrificación obtenidos a partir de la realización de ensayos no normalizados y mediante respirometrías.

5.1 Condiciones operacionales del MBR

La Tabla 5.1 resume los valores medios, la desviación estándar y los intervalos máximos y mínimos de variación de la presión en la membrana de ultrafiltración del reactor aerobio, registrada durante el periodo del estudio.

Tabla 5.1 Presiones registradas en el MBR de la planta piloto durante el periodo de estudio, noviembre 2010-junio 2011. n indica el número de datos

Presión	Media (bar)	Desviación estándar (bar)	Máx (bar)	Mín (bar)	n
Filtración	-0,1	0,1	-0,4	0,1	60
Contralavado	0,2	0,1	1,0	0,0	60

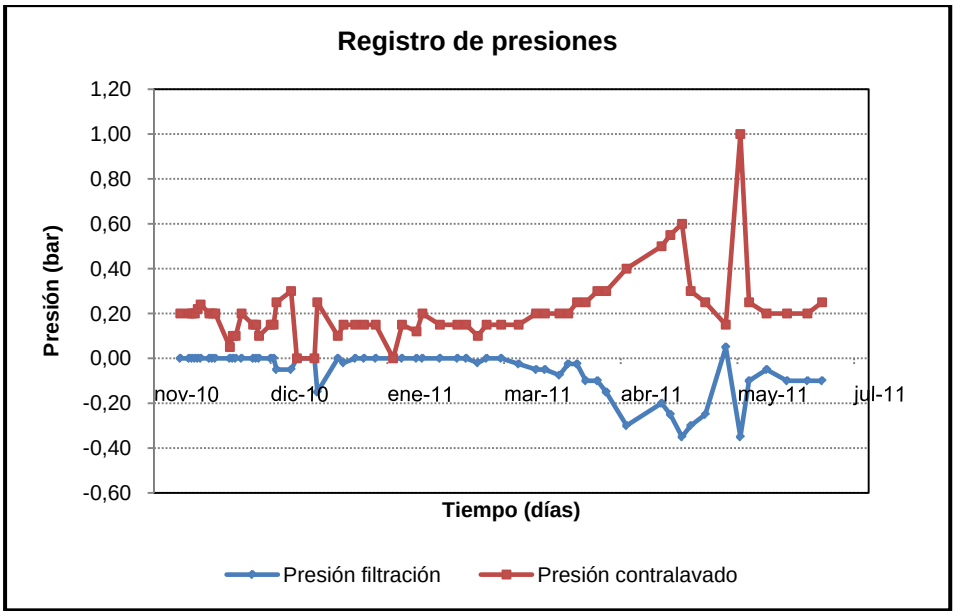

Figura 5.1 Registro de presiones en el MBR durante el periodo de estudio, noviembre 2010-junio 2011.

Durante todo el periodo de estudio, exceptuando el mes de abril, se han registrado unas presiones promedio de -0,1 bar para la filtración y de 0,2 bar para el contralavado. Durante el mes de abril las presiones empezaron a aumentar llegando a un valor máximo de -0,4 bar para la filtración y de 1 bar para el contralavado. Este aumento de presión indicaba el ensuciamiento de la membrana de ultrafiltración. Además durante este periodo donde la presión aumento, se produjo una disminución del caudal de filtración. Para restablecer la permeabilidad de la membrana se realizó una limpieza de recuperación. La limpieza de recuperación se realizó el 26 de mayo de 2011 y consistió en una secuencia de retropulsación química seguido por un periodo de remojo químico. La limpieza química se realizó extrayendo la membrana del reactor e introduciéndola durante 2 horas en un tanque con una solución de 1000 ppm de hipoclorito sódico (NaOCl), esta solución permite eliminar los componentes orgánicos. Pasado este tiempo se introdujo en otro tanque con una solución de ácido láctico de 2 g/l, para eliminar los componentes inorgánicos. Con esta limpieza de recuperación se consiguió restablecer las presiones que teníamos inicialmente, y no fue necesario cambiar la membrana.

Cuando se ensucian las membranas se requiere una mayor frecuencia de limpiezas e incluso se puede requerir una sustitución de la membrana provocando una repercusión económica, por otro lado se requiere un caudal de filtración constante y con el ensuciamiento de las membranas este caudal disminuye, para evitar esta disminución y mantener el caudal constante se debe aplicar una mayor fuerza de succión lo que conlleva mayor gasto energético. En definitiva, el ensuciamiento de la membrana es un gran inconveniente desde el punto de vista económico y energético.

5.2 Condiciones físicas de los reactores

5.2.1 Materia en suspensión (MES) y Materia en suspensión volátil (MESV)

La Tabla 5.2 resume los valores medios, la desviación estándar y los intervalos máximos y mínimos de MES y MESV de los dos reactores, obtenidas durante el periodo del estudio.

Tabla 5.2 MES y MESV en el MBR y en el RA de la planta piloto durante el periodo de estudio, noviembre 2010-junio 2011. n indica el número de datos.

	Reactor	Media (g/l)	Desviación estándar (g/l)	Máx (g/l)	Mín (g/l)	n
MES	MBR	3,2	2,1	7,0	0,3	39
	RA	2,9	1,7	7,5	0,8	39
MESV	MBR	3,0	2,0	6,6	0,3	39
	RA	2,6	1,7	7,1	0,7	39

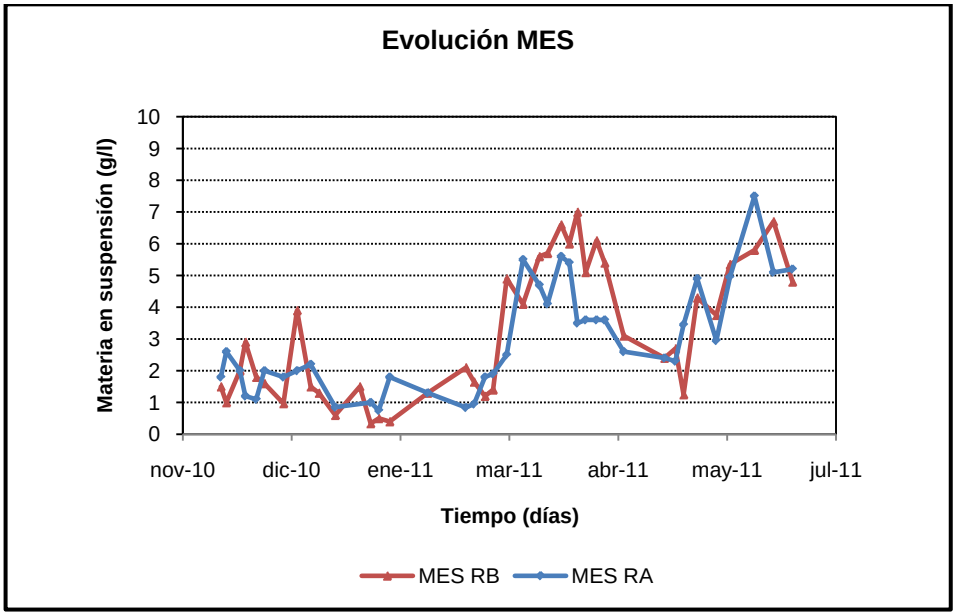

Figura 5.2 Evolución de la MES en el MBR y en el RA, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011.

Los MBR permiten trabajar con contenidos de sólidos elevados y como consecuencia permite ahorrar espacio y aumentar el factor de depuración.

En el presente estudio, durante la primera etapa (noviembre - febrero) la concentración de MES en el MBR y en el RA osciló entre 0,3 – 3,9 g/l y 0,8 – 2,6 g/l respectivamente, siendo estos unos niveles de sólidos muy bajos tanto para el proceso de eliminación biológica como para el proceso de nitrificación/desnitrificación. No fue hasta la etapa intermedia del estudio (marzo – abril) donde se alcanzaron valores óptimos de MES, con un intervalo de 2,4 – 7,0 g/l en el MBR y de 2,4 – 5,6 g/l en el RA. Este aumento de la MES fue en parte debido a la adición de ácido láctico en el agua residual durante el mes de marzo (1 l de ácido por cada 100 l de agua residual) y el mes de mayo (500 ml de ácido por cada 100 l de agua residual).

Los porcentajes relativos de MESV respecto de MES (MESV/MES) indican el grado de mineralización de los fangos. En el presente estudio la relación MESV/MES osciló entre 89-97% en el MBR y entre 91-98% en el RA. Cuanto más alto es este porcentaje, menos mineralizados están los fangos, es decir, su contenido orgánico es mayor.

5.3 Condiciones ambientales de los reactores

5.3.1 Temperatura

La Tabla 5.3 resume los valores medios, la desviación estándar y los intervalos máximos y mínimos de variación de la temperatura del MBR y del RA, registrados durante el periodo del estudio. La Figura 5.3 muestra la evolución temporal de la temperatura del reactor MBR y del RA durante todo el periodo de estudio.

Tabla 5.3 Temperatura registrada en los reactores de la planta piloto durante el periodo de estudio, noviembre 2010 - junio 2011. n indica el número de datos.

Reactor	Media (ºC)	Desviación estándar (ºC)	Máx (ºC)	Mín (ºC)	n
MBR	15,6	4,6	26,0	5,0	59
Anóxico	13,8	5,4	23,4	2,3	57

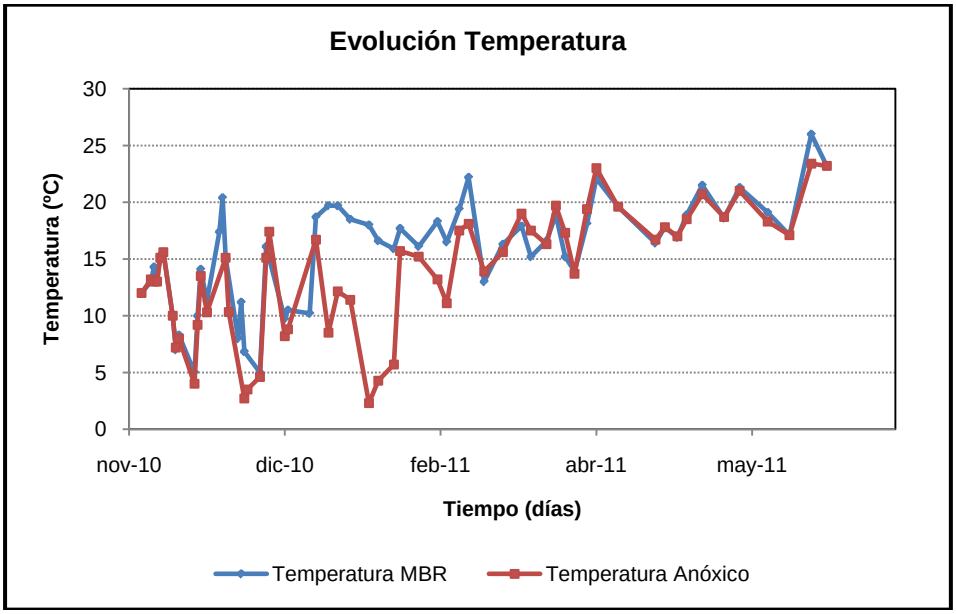

Figura 5.3 Evolución de la temperatura en el MBR y en el RA, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011.

La temperatura es un parámetro clave para la nitrificación. La actividad máxima de nitrificación se registra a lo largo de un rango de 15 a 35ºC. Cuando la temperatura desciende de los 15ºC la nitrificación se reduce bruscamente.

Durante los meses más fríos del periodo de estudio (noviembre y diciembre) se registraron temperaturas muy por debajo de las óptimas para el tratamiento biológico de nitrificación/desnitrificación, por ello en el mes de enero se aisló térmicamente el MBR y se le instaló una resistencia térmica. Esto provocó que se registraran valores de temperatura mayores en el MBR durante los meses de enero, febrero y marzo. El RA presentó el mismo problema, pero no fue hasta finales de enero que se aisló térmicamente y se instaló la resistencia térmica. Claramente se observa en la Figura 5.3 como aumentó la temperatura en el RA a raíz del aislamiento térmico. En el RA la temperatura es también un parámetro clave, pues a altas temperaturas la solubilidad del

oxígeno disminuye, con lo que se favorecen las condiciones anóxicas necesarias para el proceso de desnitrificación.

Durante los meses más cálidos del periodo de estudio (abril, mayo y junio) se registraron las temperaturas más elevadas en ambos reactores. La temperatura media para este periodo fue de, 19,8ºC y 19,6ºC para el MBR y RA respectivamente.

5.3.2 Oxígeno disuelto

La Tabla 5.4 resume los valores medios, la desviación estándar y los intervalos de variación de la concentración de OD del MBR y del RA, registrados durante el periodo de estudio. La Figura 5.4 muestra la evolución temporal del OD en el MBR y el RA a lo largo de estudio.

Tabla 5.4 Concentración de OD registrada en los reactores de la planta piloto durante el periodo de estudio, noviembre 2010 - junio 2011. n indica el número de datos.

Reactor	Media ($mg\ O_2/l$)	Desviación estándar ($mg\ O_2/l$)	Máx ($mg\ O_2/l$)	Mín ($mg\ O_2/l$)	n
MBR	6,5	2,6	9,7	1,3	40
Anóxico	0,5	0,2	0,5	0,2	44

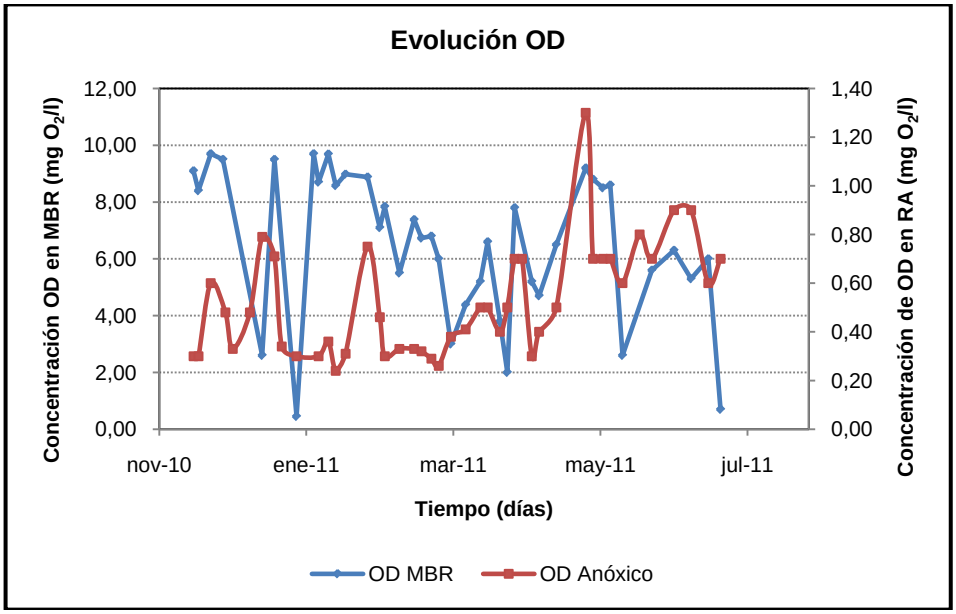

Figura 5.4 Evolución de la concentración de OD en el MBR y en el RA, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011.

El OD en el MBR es necesario para el proceso de nitrificación (oxidación del amonio a nitrato), y se recomienda que esta concentración sea superior a 2 mg/l. La concentración de OD en el MBR ha sido muy variable durante todo el periodo de estudio. La Figura 5.4 muestra dos descensos acentuados en la concentración de OD en la primera etapa del estudio (noviembre - enero). Este descenso se vio influenciado por dos motivos, uno por el arranque del piloto, puesto que los fangos activados requieren de un período para que

estén en un régimen estable. Y el otro motivo fue por la concentración de nitrógeno amoniacal presente en el efluente durante este periodo (noviembre -enero). La concentración media de nitrógeno amoniacal durante este periodo fue de 885 mg N-NH_4^+/l. Estos descensos de OD en el MBR provocó que se tomasen medidas correctoras y se instalase en el reactor un difusor externo conectado con una bombona de oxígeno, para conseguir que este parámetro estuviera dentro de los valores óptimos necesarios.

El OD en el RA debe ser lo más bajo posible para que las bacterias heterótrofas utilicen el nitrato como aceptor de electrones y tenga lugar la desnitrificación. En la Figura 5.4 se observa que la concentración de OD en el RA ha sido más estable durante todo el periodo de estudio. Esta estabilidad también se ve reflejada por la desviación estándar obtenida de 0,2 mg O_2/l. Pero pese a esta estabilidad en el OD se pueden observar ciertas variaciones de aumento a partir del mes de marzo. Estas variaciones son debidas a cambios realizados en el caudal de recirculación del MBR al RA. En la Figura 5.5 se muestra la influencia de la recirculación sobre la concentración de OD en el RA. A partir de marzo la recirculación pasó de un caudal medio de 14 l/h a un caudal medio de 25 l/h, este caudal se mantuvo hasta finales de marzo y en mayo se aumentó hasta un caudal medio de 32 l/h, y finalmente en la última etapa del proyecto la recirculación se disminuyó a un caudal medio de 11 l/h. Esta variabilidad en el caudal de recirculación ha influido en parte en la concentración de OD en el RA, sobre todo cuando el caudal de recirculación medio fue de 32 l/h

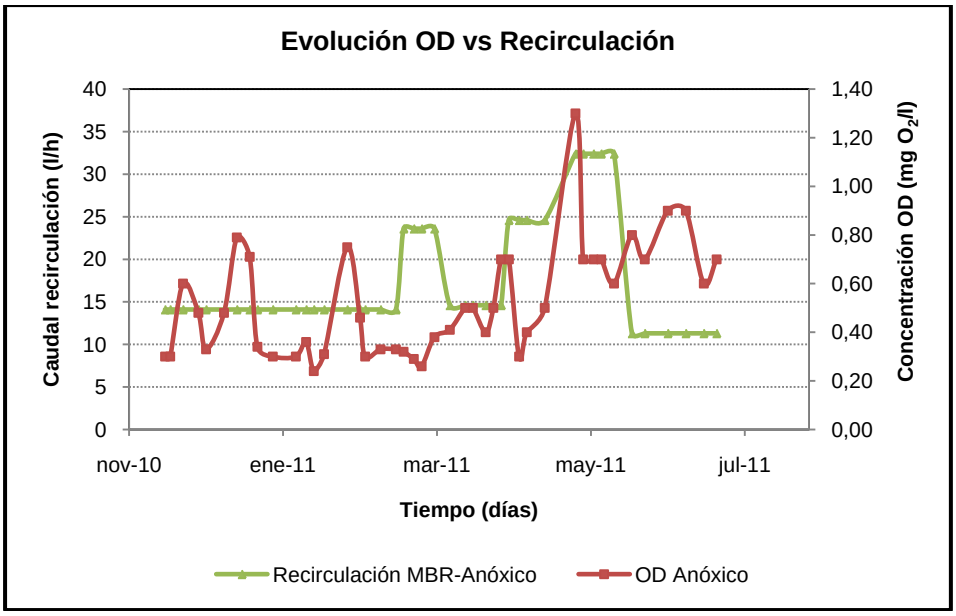

Figura 5.5 Evolución de la concentración de OD en el RA en función del caudal de recirculación, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011.

5.4 Condiciones químicas de los reactores

5.4.1 pH

La Tabla 5.5 resume los valores medios, la desviación estándar y los intervalos de variación del pH del MBR y del RA, registrados durante el periodo de estudio. La Figura 5.6 muestra la evolución temporal del pH en el MBR y el RA a lo largo de estudio.

Tabla 5.5 pH registrado en los reactores de la planta piloto durante el periodo de estudio, noviembre 2010 - junio 2011. n indica el número de datos.

Reactor	Media	Desviación estándar	Máx	Mín	n
MBR	8,5	0,3	9,1	7,7	59
Anóxico	8,2	0,6	9,3	6,3	62

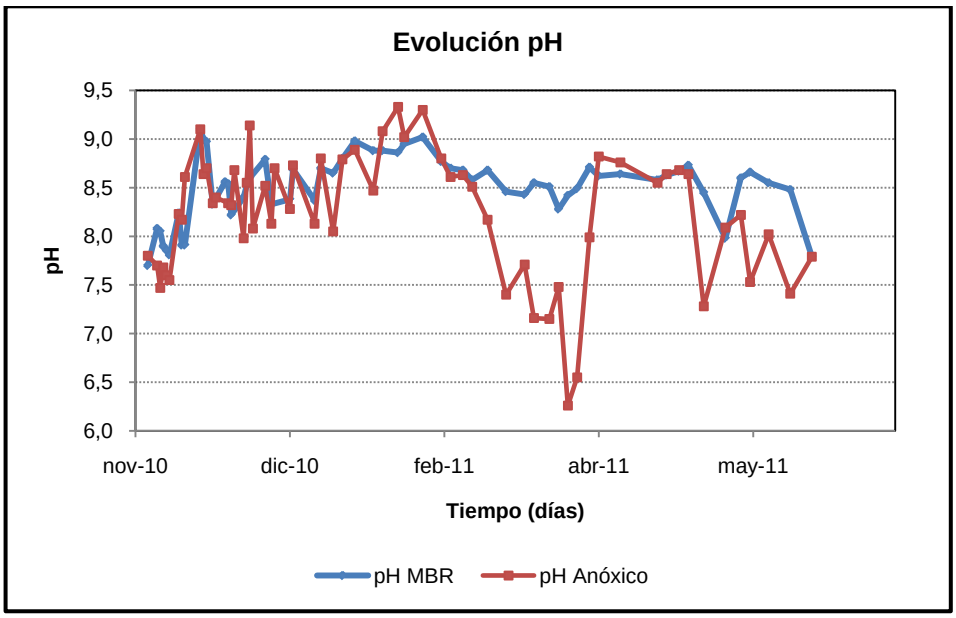

Figura 5.6 Evolución del pH en el MBR y en el RA, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011.

El pH es un parámetro clave en los procesos de nitrificación y desnitrificación. El pH en los procesos de nitrificación y desnitrificación es un indicador del consumo y generación de alcalinidad respectivamente. Y por ello durante los procesos de nitrificación el pH disminuye y en los procesos de desnitrificación el pH aumenta.

En la Figura 5.6 se observa que durante la primera etapa del estudio (noviembre – enero), la evolución del pH en el proceso de nitrificación no es la esperada, pues existe un ligero aumento, en cambio a partir de febrero y durante todo el mes de marzo el pH disminuye ligeramente desde un valor inicial de 9,0 a un valor final de 8,3. Esta disminución indica que tiene lugar el proceso de nitrificación y por lo tanto existe un consumo de alcalinidad. Este hecho se refleja en los datos de rendimiento de eliminación de amonio obtenidos durante este periodo del estudio y que son discutidos en el punto 5.4.3 del presente trabajo.

Por otro lado, en la Figura 5.6 se puede observar que durante el mes de marzo el pH del RA disminuyó rápidamente hasta un valor mínimo de 6,3. Esta disminución fue debida a la adición de ácido láctico en el afluente. Este pH de 6,3 se reguló rápidamente, adicionando una solución de hidróxido sódico 1 M (NaOH), puesto que este pH influye a que el producto final de la desnitrificación sea N_2O en vez de N_2.

El pH óptimo para la nitrificación esta en entre 6,8 y 8,0 y para la desnitrificación está entre 7,0 y 9,0. El rango de pH que se ha obtenido en el MBR durante el estudio ha sido

de 7,7-9,1 y en el RA ha sido de 6,3-9,3. Como se puede apreciar, en el rango de pH obtenido para la nitrificación hay una ligera desviación en el valor máximo, en cambio en el caso del rango de pH para la desnitrificación el valor mínimo obtenido en la experimentación sobrepasa el mínimo óptimo.

5.4.2 Eliminación biológica de materia orgánica

En la Tabla 5.6 se resume las concentraciones medias, la desviación estándar y los intervalos máximos y mínimos de variación de la DQO en el afluente y en el efluente de la planta piloto. La Figura 5.7 muestra la evolución temporal de la DQO en el afluente y la Figura 5.8 muestra la evolución temporal de la DQO en el efluente durante todo el periodo de estudio, además esta última figura incluye el límite de DQO permitido por el RD 849/1976 para una industria de harinas de carne.

Tabla 5.6 DQO en el afluente y efluente durante el periodo de estudio, noviembre 2010 - junio 2011. n indica el número de datos.

	Media ($mg\ O_2/l$)	Desviación estándar ($mg\ O_2/l$)	Máx ($mg\ O_2/l$)	Mín ($mg\ O_2/l$)	n
Afluente	4802	3290	17696	909	35
Efluente	99	55	289	30	35

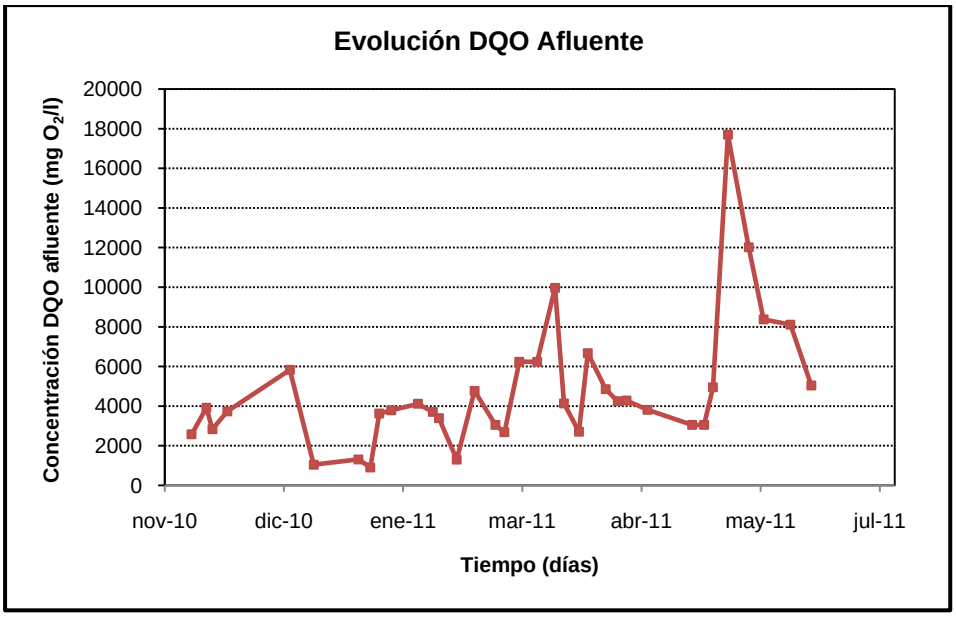

Figura 5.7 Evolución de la DQO del afluente, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011.

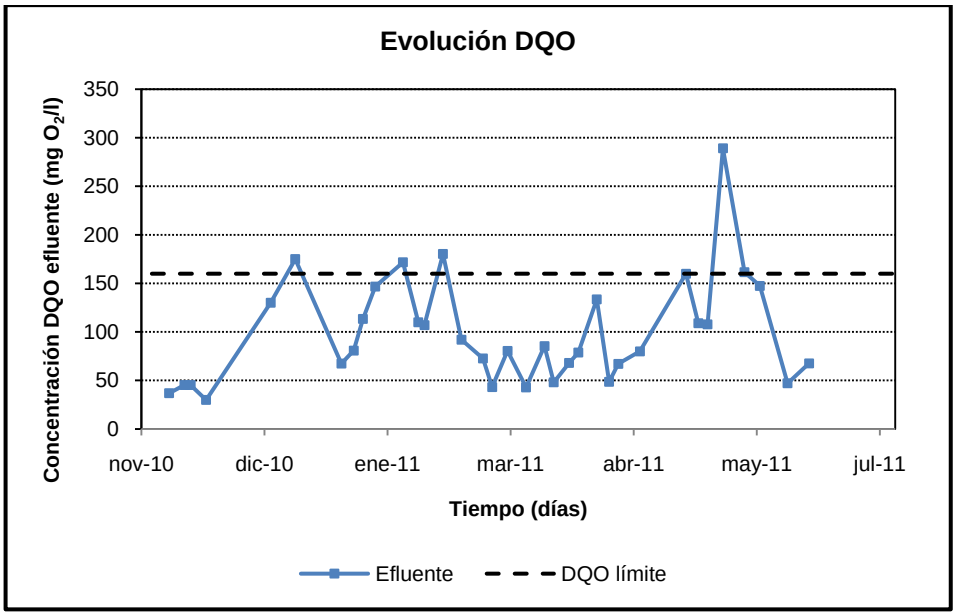

Figura 5.8 Evolución de la DQO del efluente en el tratamiento biológico, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011.

En el afluente se registraron concentraciones entre 909 y 17696 mg O_2/l, con una media de 4802 mg O_2/l. En el efluente se registraron concentraciones entre 30 y 289 mg O_2/l, con una media de 99 mg O_2/l. Según el RD 849/1986, para una industria de harinas de carne el límite permitido de DQO en el efluente es de 160 mg O_2/l. Un 86% de los datos de DQO registrados a lo largo del estudio, han cumplido ampliamente los requisitos del RD.

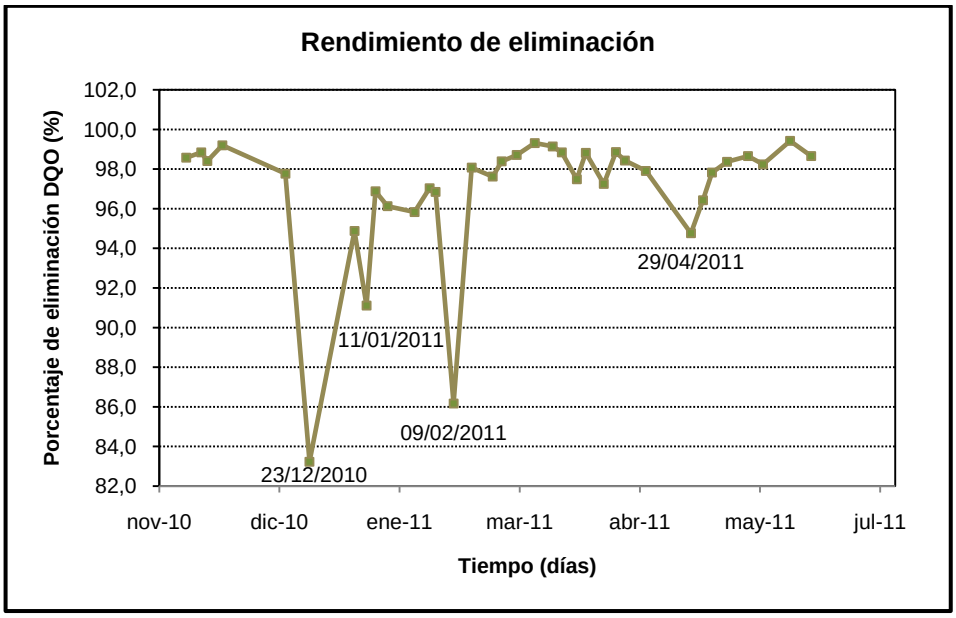

Figura 5.9. Evolución del rendimiento de eliminación de materia orgánica en el tratamiento biológico, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011.

El rendimiento de eliminación de la materia orgánica se calculó teniendo en cuenta la DQO total del afluente y del efluente. Los rendimientos de eliminación de materia orgánica durante todo el periodo de estudio oscilaron entre el 83 y el 99%, con una media del 97%. En la Figura 5.9 se muestra los rendimientos obtenidos durante el periodo del estudio y se puede observar una clara estabilidad en términos de eliminación de materia orgánica. Pero pese a esta estabilidad en el rendimiento de eliminación de la materia orgánica, se observan cuatro puntos correspondientes al día 23 de diciembre de 2010 y

11 de enero, 9 de febrero y 29 de abril de 2011, donde el rendimiento fue menor. Estos cuatro días tuvieron un denominador común, se produjo la rotura del tubo de recirculación, y como consecuencia la perdida de fangos activados del MBR, provocando así la disminución de la eliminación de materia orgánica.

5.4.3 Eliminación biológica de nitrógeno

En la Tabla 5.7 se resume las concentraciones medias, la desviación estándar y los intervalos máximos y mínimos de variación del amonio en el afluente y en el efluente de la planta piloto. La Figura 5.10 muestra la evolución temporal del amonio en el afluente y en el efluente y además se incluye el límite de amonio permitido por el RD 849/1986 para una industria de harinas de carne.

Tabla 5.7 Concentración de amonio en el afluente y efluente durante el periodo de estudio, noviembre 2010 - junio 2011. n indica el número de datos.

	Media (mg NH_4^+/l)	Desviación estándar (mg NH_4^+/l)	Máx (mg NH_4^+/l)	Mín (mg NH_4^+/l)	n
Afluente	798	346	1450	351	35
Efluente	337	208	725	7	35

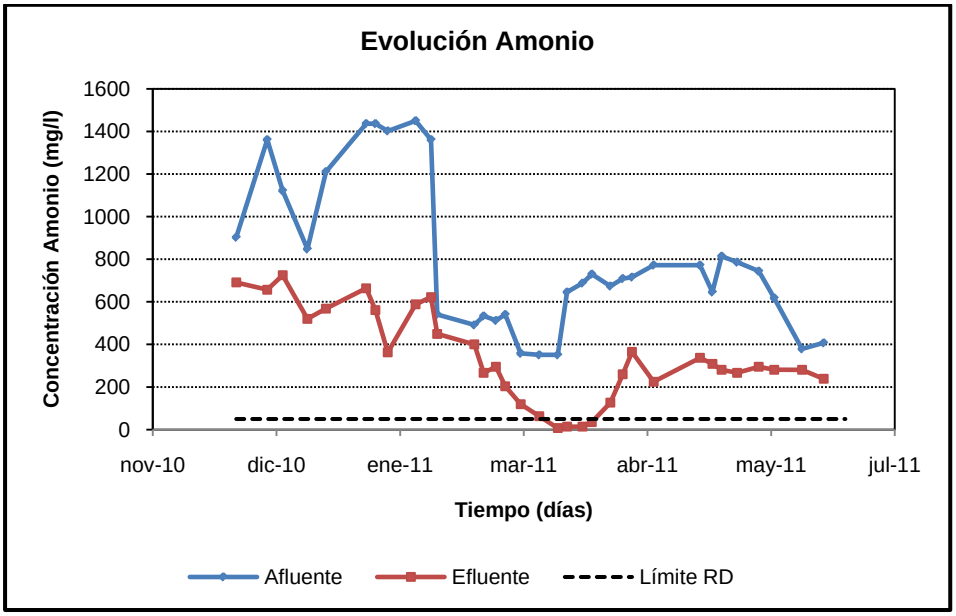

Figura 5.10 Evolución de la concentración de amonio en el afluente y efluente del tratamiento biológico de nitrificación/desnitrificación, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011.

En el afluente se registraron concentraciones entre 351 y 1450 mg NH_4^+/l, con una media de 798 mg NH_4^+/l. En el efluente se registraron concentraciones entre 7 y 351 mg NH_4^+/l, con una media de 337 mg NH_4^+/l. El nitrógeno total, tanto del afluente como del efluente de la planta piloto se encontró como nitrógeno amoniacal.

Según el RD 849/1986 para una industria de harinas de carne, el límite permitido de amoniaco en el efluente es de 50 mg/l. En este caso los resultados obtenidos no son tan favorables como los de eliminación de materia orgánica, pues sólo un 14% de los datos de amonio registrados a lo largo del estudio, han cumplido ampliamente los requisitos del presente RD.

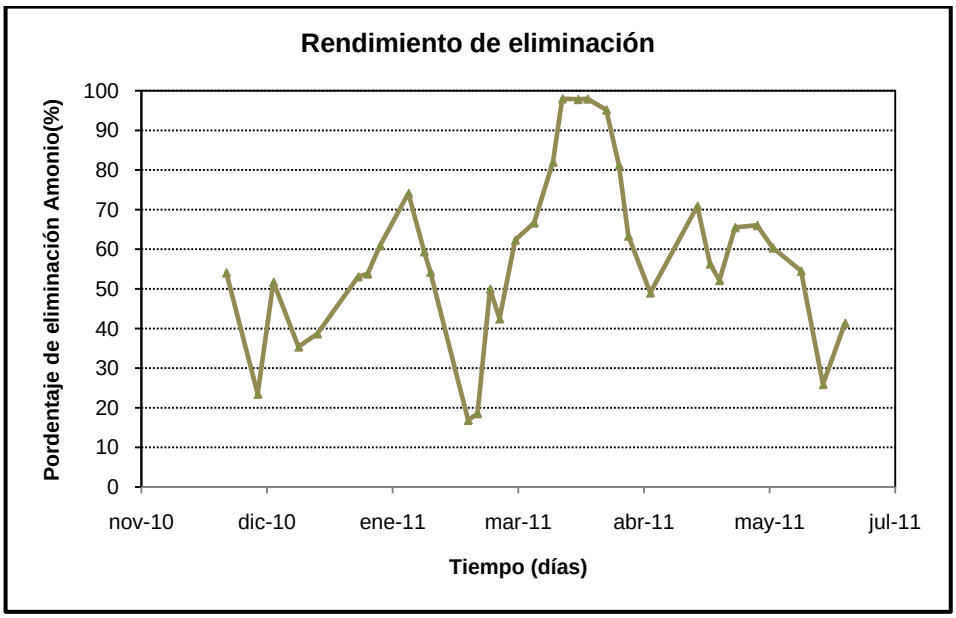

Figura 5.11 Evolución del rendimiento de eliminación de amonio en el tratamiento biológico de nitrificación/desnitrificación, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011.

El rendimiento de eliminación de amonio se calculó teniendo en cuenta el amonio del afluente y del efluente. Los rendimientos de eliminación del amonio durante todo el periodo de estudio oscilaron entre el 17 y el 98 %, con una media del 58%. En la Figura 5.11 se muestra los rendimientos obtenidos durante el periodo del estudio y se puede observar que los rendimientos de eliminación no han sido muy elevados a lo largo del estudio.

El proceso global de EBN incrementó de un porcentaje promedio de eliminación del 64% a un porcentaje promedio del 98%, al incrementar la relación promedio DQO/N de 8,5 a 22 g DQO/g N. En la Figura 5.12 se observa que se aumenta el rendimiento de eliminación del amonio de un 17% a un 98% cuando la relación DQO/N varía de 7,4 a 36,5.

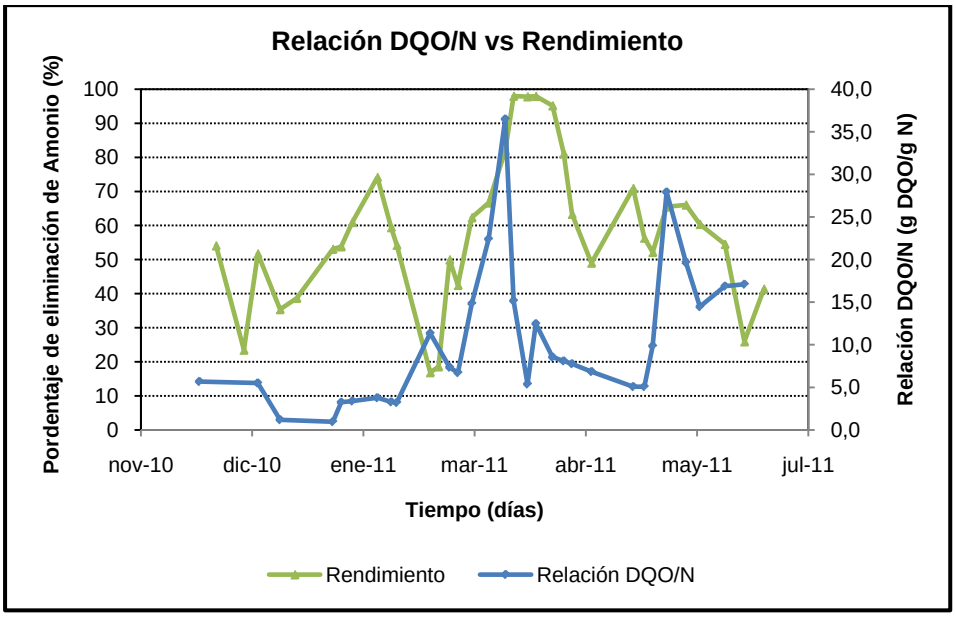

Figura 5.12 Evolución del rendimiento de eliminación de amonio en función de la relación DQO/N, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011.

5.5 Comportamiento de la carga másica del sistema

En la Tabla 5.8 se presenta el valor medio, la desviación estándar y el intervalo máximo y mínimo de variación de la carga másica, expresada en función de la DQO dado que no se disponen de medidas de materia orgánica como DBO_5. La Figura 5.13 muestra la evolución temporal de la carga másica.

Tabla 5.8 Carga másica del tratamiento biológico durante el periodo de estudio, noviembre 2010 - junio 2011. n indica el número de datos.

Media (kg DQO/kg MESV · d)	Desviación estándar (kg DQO/kg MESV · d)	Máx (kg DQO/kg MESV · d)	Mín (kg DQO/kg MESV · d)	n
0,4	0,3	1,2	0,1	22

Los valores de la F/M durante el periodo de estudio oscilaron entre 1,2 y 0,1 kg DQO/kg MESV·d, con una media de 0,4 kg DQO/kg MESV·d.

Según Oliveira et al. (2001), valores de F/M menores de 0,2 kg DQO/kg MESV·d, indican un sistema microbiológico limitado por el sustrato, mientras que valores de F/M mayores de 0,6 kg DQO/kg MESV·d, indican un sistema con exceso de alimento en relación con la biomasa existente. El mantener una adecuada relación de F/M en un proceso microbiológico es de gran importancia debido a que los microorganismos dependen directamente de la cantidad de sustrato disponible para obtener energía y mantenerse.

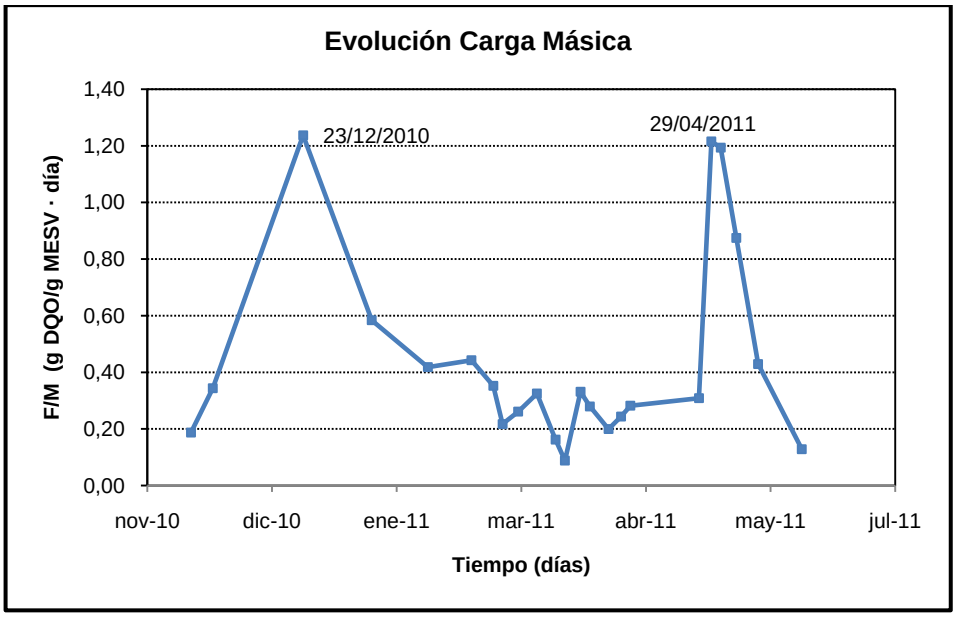

Figura 5.13 Evolución de la carga másica, durante el periodo de estudio, noviembre 2010 – junio 2011.

La carga másica a lo largo del estudio se ha mantenido estable entre los valores de 0,2 y 0,6 kg DQO/kg MESV·d, pero en la Figura 5.13 se puede observar dos picos donde la carga másica llegó hasta un valor máximo de 1,2 kg DQO/kg MESV·d. Esto valores máximos fueron causados por una pérdida de biomasa debido a la rotura del tubo de recirculación.

5.6 Velocidades de nitrificación y desnitrificación

5.6.1 Determinación de las velocidades mediante ensayo no normalizado

- Nitrificación

Como ya se ha explicado en el apartado 4.3.1 de Materiales y métodos, para la determinación de la velocidad de nitrificación se realizó un ensayo no normalizado, que consistía en introducir en un reactor aireado, 1 litro de fangos del MBR. La condición inicial que se tuvo en cuenta para todos los ensayos fue que la concentración de nitratos fuera menor a 10 ppm. Una vez empezaba el ensayo, se registraba el tiempo transcurrido y la cantidad de nitratos que se formaban. En la Tabla 5.9 se resumen los datos experimentales obtenidos en los ensayos realizados.

Tabla 5.9 Datos experimentales obtenidos en el ensayo no normalizado para obtener la velocidad de nitrificación.

Ensayo	Fecha	[NO_3^-] formados (ppm)	MES (g/l)	MESV (g/l)	Tiempo (min)	Tiempo (h)
1	08/03/11*	250	4,1	3,9	245	4,1
2	14/03/11	250	5,6	5,3	140	2,3
3	16/03/11*	500	5,6	5,3	445	7,4
4	29/03/11*	500	5,4	4,3	435	7,3
5	07/04/11**	500	6,1	4,9	960	16,0
6	07/04/11*	250	5,4	4,3	1090	18,2
7	14/04/11*	25	3,1	2,5	300	5,0

*Representación gráfica de la concentración de nitratos respecto al tiempo. (Véase Anexo 1).

**Ensayo realizado con el fango del reactor anóxico.

Una vez obtenidos estos datos experimentales, se procede a calcular las velocidades de nitrificación, v_N, obtenidas para cada uno de los ensayos realizados. Por otro lado también se realiza el cálculo de la velocidad de nitrificación gráficamente.

Para el ensayo del día 8 de marzo de 2011 la velocidad de nitrificación a partir de los datos experimentales obtenidos es la siguiente:

$$250\ \frac{\text{mg } NO_3^-}{\text{l}} \times \frac{1\text{ g } NO_3^-}{1000\text{ mg } NO_3^-} \times \frac{1\text{ mol } NO_3^-}{62\text{ g } NO_3^-} \times \frac{1\text{ mol N-}NO_3^-}{1\text{ mol } NO_3^-} \times \frac{14\text{ g N-}NO_3^-}{1\text{ mol N-}NO_3^-} \times \frac{1000\text{ mg N-}NO_3^-}{1\text{ g N}} = 56{,}4\text{ ppm N-}NO_3^-$$

$$56{,}4\ \frac{\text{mg N-}NO_3^-}{\text{l}} \times \frac{1\text{ l}}{3{,}9\text{ g MESV}} \times \frac{1}{4{,}1\text{ h}} = 3{,}5\text{ mg N-}NO_3^-\text{/ g MESV} \cdot \text{h}$$

$$\mathbf{v_N = 3{,}5\text{ mg N-}NO_3^-\text{/ g MESV} \cdot \text{h}}$$

La velocidad de nitrificación a partir de la ecuación obtenida gráficamente (véase Figura A1.1), donde la pendiente de la ecuación corresponde a los mg NO_3^-/l·h, es la siguiente:

$$y_{\text{ensayo 8/03/11}} = 65{,}548x - 35{,}86$$

$$65{,}548\ \frac{\text{mg } NO_3^-}{\text{l} \cdot \text{h}} \times \frac{1\text{ mmol } NO_3^-}{62\text{ mg } NO_3^-} \times \frac{1\text{ mmol N-}NO_3^-}{1\text{ mmol } NO_3^-} \times \frac{14\text{ mg N-}NO_3^-}{1\text{ mmol N-}NO_3^-}$$

$$\times \frac{1\ l}{3{,}9\ g\ MESV} = 3{,}8\ mg\ N\text{-}NO_3^-/\ g\ MESV \cdot h$$

$$\mathbf{v_{Ngráfico} = 3{,}8\ mg\ N\text{-}NO_3^-/\ g\ MESV \cdot h}$$

A continuación en la Tabla 5.10 se resume los resultados obtenidos de las velocidades de nitrificación.

Tabla 5.10 Velocidades de nitrificación obtenidas a partir del ensayo no normalizado.

Ensayo	Fecha	$[NO_3^-]$ formados (ppm)	MESV (g/l)	Tiempo (h)	v_N (mg N-NO_3^-/ g MESV ·h)	$v_{Ngráfico}$ (mg N-NO_3^-/ g MESV ·h)
1	08/03/11	250	3,9	4,1	3,5	3,8
2	14/03/11	250	5,3	2,3	4,6	-
3	16/03/11	500	5,3	7,4	2,9	2,9
4	29/03/11	500	4,3	7,3	3,5	3,6
5	07/04/11	500	4,9	16,0	1,4	1,5
6	07/04/11	250	4,3	18,2	0,7	0,7
7	14/04/11	25	2,5	5,0	0,4	0,4

Como se puede observar en la Tabla 5.10, las muestras recogidas durante el mes de marzo han dado unos resultados de velocidades de nitrificación mayores que las muestras de fangos recogidas en abril. Estas velocidades de nitrificación mayores corresponden también a los rendimientos mayores obtenidos en cuanto a eliminación de amonio. Por ejemplo, el 14 de marzo de 2011 el rendimiento de eliminación de amonio fue de un 82 % y la velocidad de nitrificación, resultante del ensayo que se realizó con el fango recogido de ese mismo día, es de 4,6 mg N-NO_3^-/ g MESV ·h, en cambio para el 7 de abril de 2011 la velocidad de nitrificación sólo es de 0,7 mg N-NO_3^-/ g MESV ·h y el rendimiento de eliminación de amonio sólo fue de un 63%.

En definitiva los ensayos de nitrificación pueden ser de gran ayuda para saber si el proceso de nitrificación tiene o no una buena cinética, y por lo tanto la conversión de amonio a nitratos es lo máximo posible.

- **Desnitrificación**

Para la determinación de la velocidad de desnitrificación se utilizó un reactor de 575 ml donde se introdujo el fango del RA, una cantidad determinada de nitrato de sodio ($NaNO_3$) y en algunos casos se añadía una cantidad determinada de ácido láctico para asegurar que en el reactor hubiese 5 g DQO/g N. La condición inicial que se tuvo en cuenta para todos los ensayos fue que la concentración de nitratos fuera del orden de 100 a 500 ppm de nitratos. Una vez empezaba el ensayo, se registraba el tiempo transcurrido y la cantidad de nitratos que se eliminaban, el ensayo se daba por finalizado cuando la concentración de nitratos era inferior a 10 ppm. En la Tabla 5.11 se resumen los datos experimentales obtenidos en los ensayos realizados.

Tabla 5.11 Datos experimentales obtenidos en el ensayo no normalizado para obtener la velocidad de desnitrificación.

Ensayo	Fecha	$[NO_3^-]$ iniciales (ppm)	g $NaNO_3$ (peso teórico)	g $NaNO_3$ (peso real)	MES (g/l)	MESV (g/l)	Tiempo (min)	Tiempo (h)
1	08/03/11*	500	0,394	0,389	5,5	5,1	90	1,5
2	14/03/11***	250	0,197	-	5,6	5,3	70	1,2
3	16/03/11*	500	0,394	0,398	4,7	4,3	130	2,2
4	23/03/11	500	0,394	0,399	4,1	3,9	180	3,0
5	24/03/11	500	0,394	0,379	5,6	5,2	180	3,0
6	29/03/11*	500	0,394	0,416	5,4	4,3	75	1,3
7	31/03/11*	500	0,394	0,391	3,6	2,9	180	3,0
8	23/05/11*	250	0,197	0,196	4,9	4,0	70	1,2
9	23/05/11*	250	0,197	0,201	4,9	4,0	85	1,4
10	01/06/11*	250	0,197	0,175	7,5	6,0	140	2,3

*Representación gráfica de la concentración de nitratos respecto al tiempo. (Véase Anexo 1).

***Ensayo realizado con el fango del reactor biológico.

Una vez obtenidos estos datos experimentales, se procede a calcular las velocidades de desnitrificación, v_{DN}, obtenidas para cada uno de los ensayos realizados. Por otro lado también se realiza el cálculo de la velocidad de desnitrificación gráficamente.

Para el ensayo del día 8 de marzo de 2011, la velocidad de desnitrificación a partir de los datos experimentales obtenidos, es la siguiente:

$$0{,}389\ \frac{\text{g NaNO}_3}{575\ \text{ml}} \times \frac{1000\ \text{ml}}{1\ \text{l}} \times \frac{1\ \text{mol NaNO}_3}{85\ \text{g NaNO}_3} \times \frac{1\ \text{mol N-NO}_3^-}{1\ \text{mol NaNO}_3} \times \frac{14\ \text{g N-NO}_3^-}{1\ \text{mol N-NO}_3^-} \times \frac{1000\ \text{mg N-NO}_3^-}{1\ \text{g N}} = 111{,}4\ \text{ppm N-NO}_3^-$$

$$111{,}4\ \frac{\text{mg N-NO}_3^-}{\text{l}} \times \frac{1\ \text{l}}{5{,}1\ \text{g MESV}} \times \frac{1}{1{,}5\ \text{h}} = 14{,}6\ \text{mg N-NO}_3^-/\ \text{g MESV} \cdot \text{h}$$

$$\mathbf{v_{DN} = 14{,}6\ mg\ N\text{-}NO_3^-/\ g\ MESV \cdot h}$$

La velocidad de desnitrificación a partir de la ecuación obtenida gráficamente (véase Figura A1.7), donde la pendiente de la ecuación corresponde a los mg NO_3^-/l·h, es la siguiente:

$$y_{ensayo\ 8/03/11} = -330x + 460$$

$$330\ \frac{mg\ NO_3^-}{l \cdot h} \times \frac{1\ mmol\ NO_3^-}{62\ mg\ NO_3^-} \times \frac{1\ mmol\ N\text{-}NO_3^-}{1\ mmol\ NO_3^-} \times \frac{14\ mg\ N\text{-}NO_3^-}{1\ mmol\ N\text{-}NO_3^-}$$

$$\times \frac{1\ l}{5{,}1\ g\ MESV} = 14{,}6\ mg\ N\text{-}NO_3^-/\ g\ MESV \cdot h$$

$$\mathbf{v_{DNgráfico} = 14{,}6\ mg\ N\text{-}NO_3^-/\ g\ MESV \cdot h}$$

A continuación en la Tabla 5.12 se resume los resultados obtenidos de las velocidades de desnitrificación.

Tabla 5.12 Velocidades de desnitrificación obtenidas a partir del ensayo no normalizado.

Ensayo	Fecha	$[NO_3^-]$ iniciales (ppm)	g $NaNO_3$ iniciales	MESV (g/l)	Tiempo (h)	v_{DN} (mg N-NO_3^-/ g MESV ·h)	$v_{DNgráfico}$ (mg N-NO_3^-/ g MESV ·h)
1	08/03/11	500	0,389	5,1	1,50	14,6	14,6
2	14/03/11	250	0,197	5,3	1,2	8,9	9,0
3	16/03/11	500	0,398	4,3	2,2	12,0	11,3
4	23/03/11	500	0,399	3,9	3,0	9,8	-
5	24/03/11	500	0,379	5,2	3,0	7,0	-
6	29/03/11	500	0,416	4,3	1,3	21,3	20,2
7	31/03/11	500	0,391	2,9	3,0	12,9	12,8
8	23/05/11	250	0,196	4,0	1,2	11,7	12,4
9	23/05/11	250	0,201	4,0	1,4	10,3	11,0
10	01/06/11	250	0,175	6,0	2,3	3,6	4,2

Como se puede observar en la Tabla 5.12, las velocidades de desnitrificación son más elevadas que las velocidades obtenidas para la nitrificación. El valor máximo de v_{DN} obtenido ha sido de 21 mg N-NO_3^-/ g MESV ·h, con una media de 11 mg N-NO_3^-/ g MESV ·h.

Estas velocidades reflejan que el proceso de desnitrificación que ha tenido lugar en el RA, ha presentado una excelente cinética. Pero no sólo estas velocidades reflejan la excelente cinética del proceso de desnitrificación, sino también los análisis de concentración de nitratos realizados en el efluente. Durante todo el periodo de estudio la concentración de nitratos en el efluente, mediante el análisis semicuantitativo (Quantofix), fue inexistente o prácticamente inexistente (< 10 ppm).

Cabe destacar que las velocidades obtenidas para las reacciones de nitrificación y desnitrificación, dan una idea de la velocidad de crecimiento de las bacterias. Las bacterias nitrificantes tienen una velocidad menor que las bacterias desnitrificantes, por ello las velocidades de desnitrificación son mayores. Esta velocidad de crecimiento mayor en las bacterias desnitrificantes permite una disminución del volumen del RA y por lo tanto una optimización tanto económica como de espacio.

5.6.1 Determinación de la tasa de nitrificación por respirometría

Para la determinación de la tasa de nitrificación se han realizado diferentes análisis respirométricos. En todos los ensayos respirométricos se realizo un ensayo blanco. En el primer análisis respirométrico (ensayo 1), al blanco no se le añadió el inhibidor de nitrificación, pero se aseguró que la concentración de amonio en el blanco fuera menor de 50 ppm de amonio y en el ensayo de la muestra de fango activado del MBR de la planta piloto, se le añadió una cantidad determinada de cloruro de amonio para asegurar que en el litro de fango introducido en el reactor respirométrico, hubiera una cantidad mínima de 50 ppm de amonio. El cálculo para obtener la cantidad necesaria de cloruro de amonio es el siguiente:

$$50\ \text{mg}\frac{NH_4^+}{l}\times\frac{1\ \text{g}\ NH_4^+}{1000\ \text{mg}\ NH_4^+}\times\frac{1\ \text{mol}\ NH_4^+}{1\ \text{g}\ NH_4^+}\times\frac{1\ \text{mol}\ NH_4Cl}{1\ \text{mol}\ NH_4^+}\times\frac{53{,}5\ \text{g}\ NH_4Cl}{1\ \text{mol}\ NH_4Cl}=2{,}7\ \text{g}\ NH_4Cl/\ l$$

En los análisis respirométricos realizados posteriormente, se les añadió a los ensayos en blanco el inhibidor de nitrificación y no requirió de adición de cloruro de amonio en los ensayos de las muestras, pues ya contenían concentraciones entre 50 y 400 ppm de amonio.

A continuación en la Tabla 5.13 se resumen las condiciones iniciales de los diferentes ensayos realizados durante el periodo de estudio.

Tabla 5.13 Condiciones iniciales de los ensayos respirométricos realizados.

	Ensayo 1		**Ensayo 2**		**Ensayo 3**	
	Blanco	Muestra	Blanco	Muestra	Blanco	Muestra
Fecha	28/03/11		11/05/11		26/05/11	
g NH_4Cl	0,0	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0
[NH_4^+] inicial (ppm)	0,0	46,8	250	100	100	200
mg inhibidor nitrificación	0,0	0,0	10,0	0,0	10,0	0,0
pH	7,9	7,9	7,8	7,9	7,9	7,8

Tabla 5.13 Condiciones iniciales de los ensayos respirométricos realizados.

	Ensayo 4		Ensayo 5	
	Blanco	Muestra	Blanco	Muestra
Fecha	1/06/11		8/06/11	
g NH_4Cl	0,0	0,0	0,0	0,0
[NH_4^+] inicial (ppm)	200	200	200	200
mg inhibidor nitrificación	10,0	0,0	10,0	0,0
pH	7,9	7,9	7,8	7,7

A continuación, se presentan los resultados experimentales obtenidos a partir de los ensayos respirométricos realizados. Estos resultados se muestran a partir de las gráficas de la tasa de respiración obtenida y seguidamente el cálculo realizado para determinar la AUR.

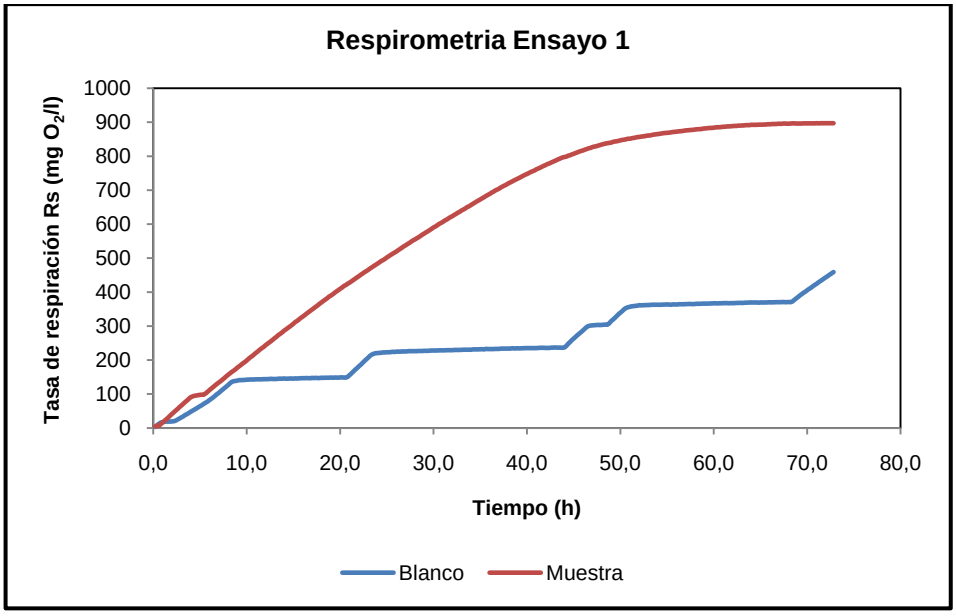

Figura 5.14 Respirograma dinámico para la determinación de la tasa de respiración máxima. Ensayo 1.

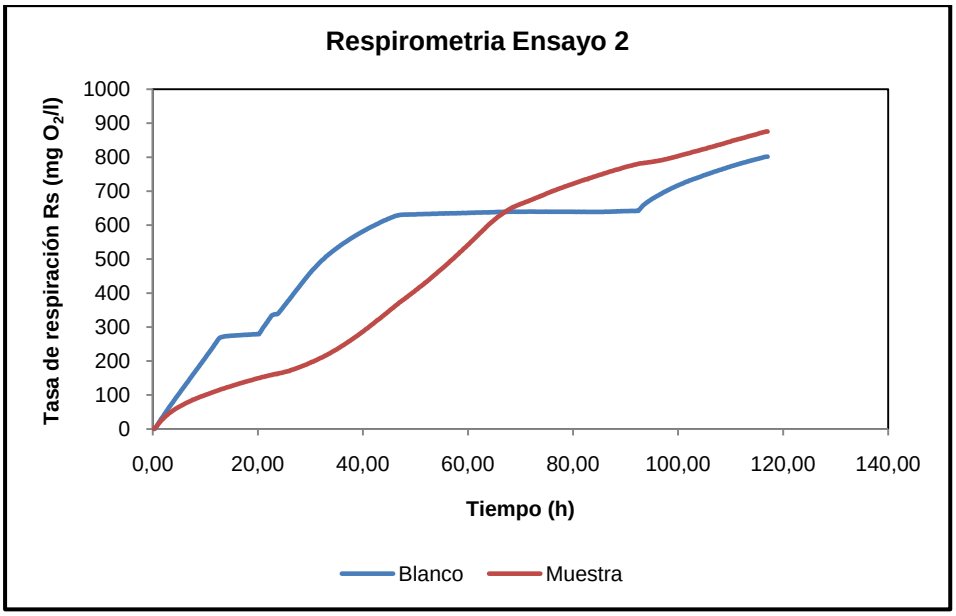

Figura 5.15 Respirograma dinámico para la determinación de la tasa de respiración máxima. Ensayo 2

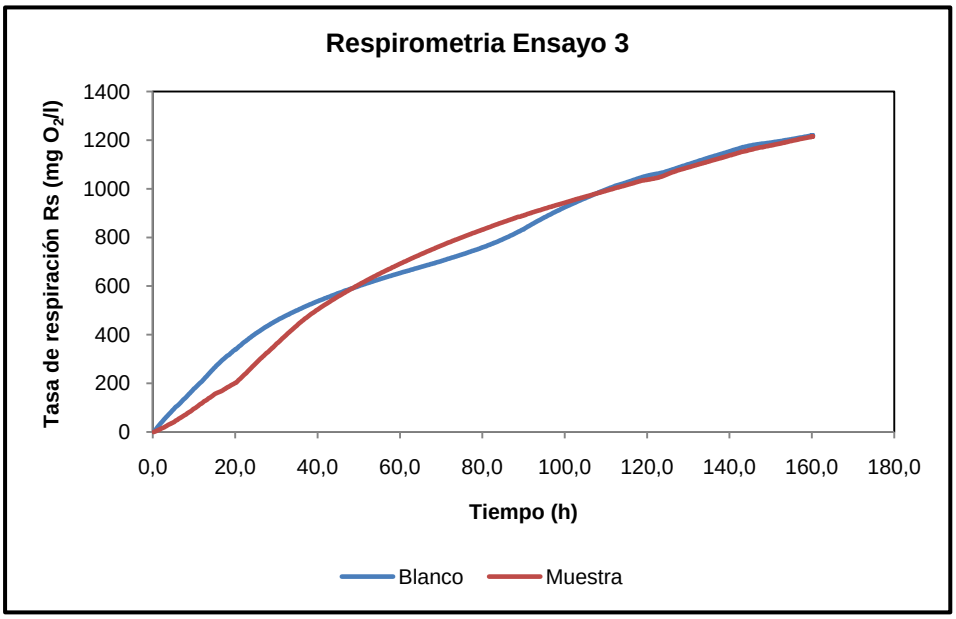

Figura 5.16 Respirograma dinámico para la determinación de la tasa de respiración máxima. Ensayo 3

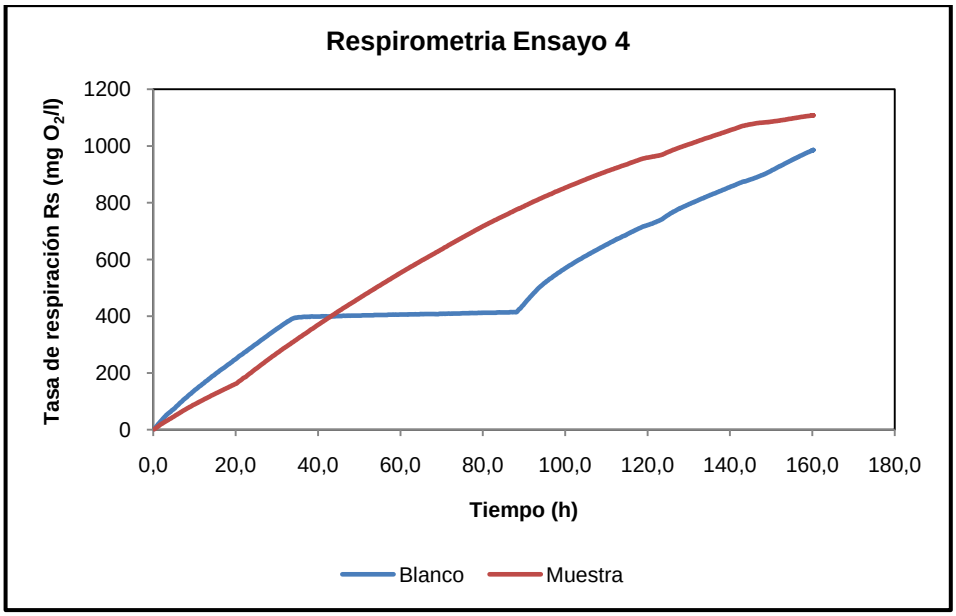

Figura 5.17 Respirograma dinámico para la determinación de la tasa de respiración máxima. Ensayo 4

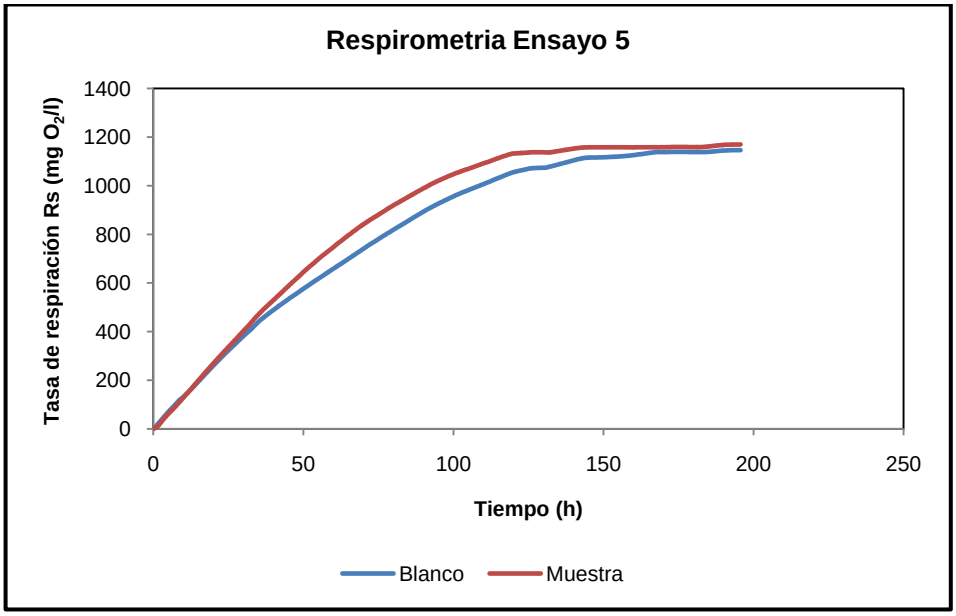

Figura 5.18 Respirograma dinámico para la determinación de la tasa de respiración máxima. Ensayo 5

En el ensayo 1 se han obtenido unas tasas de respiración de la muestra y del blanco de 897 mg O_2/ l y de 459 mg O_2/l respectivamente. La tasa de respiración de la muestra es más elevada que el blanco, esto nos indica que la tasa de respiración de la muestra es debida a procesos biológicos y procesos de nitrificación conjuntamente. En cambio el blanco sólo representa la tasa de respiración debida a los procesos biológicos. Podemos afirmar que en el blanco del ensayo 1 no tuvo lugar la nitrificación porque el fango utilizado no contenía amonio siendo este el principal sustrato para la nitrificación. En los blancos de los ensayos 2, 3, 4 y 5, tampoco tuvo lugar la nitrificación, pese a contener amonio inicial, ya que a estos se les ha añadió un inhibidor, para que el proceso de nitrificación no tuviera lugar y la tasa de respiración fuese únicamente de los procesos biológicos.

Observando los respirogramas correspondientes a los ensayos 2, 3 4 y 5 (Figuras 5.15, 5.16, 5.17 y 5.18), se observa que el proceso de nitrificación ha tenido lugar en menor grado que para el ensayo 1, puesto que la tasa de respiración de estas muestras está prácticamente al mismo nivel que las del blanco correspondiente.

La AUR se calcula a partir de la tasa de nitrificación máxima y a su vez esta se obtiene a partir de la tasa de respiración máxima obtenida mediante la respirometría. En la Tabla 5.14 se muestra los resultados obtenidos de tasa de nitrificación máxima y tasa específica de consumo de amonio máxima para cada uno de los ensayos.

Tabla 5.14 Resultados de tasa de nitrificación máxima y tasa específica de consumo de amonio máxima

Ensayo	MESV (g/l)	Blanco $R_{s,max(B)}$ (mg O_2/l)	Muestra $R_{s,max(M)}$ (mg O_2/l)	Diferencia ($R_{s,max(M)}$-$R_{s,max(B)}$) (mg O_2/l)	$R_{N,max}$ (mg N-NH_4^+/ l /h)	AUR (mg N-NH_4^+/ g MESV/h)
1	6,6	459	897	438	95,8	14,5
2	2,2	801	875	74	16,2	7,4
3	4,2	1220	1254	34	7,4	1,8
4	4,6	986	1108	122	26,7	5,8
5	5,4	1147	1170	23	5,0	0,9

Si comparamos los valores normales de R_N y AUR con los obtenidos en la Tabla 5.14, se puede observar que únicamente se obtuvieron valores de R_N dentro del rango de normalidad en los ensayos 3 y 4, y de AUR en los ensayos 2 y 4.

A partir del cálculo de la AUR y de los respirogramas resultantes del ensayo respirométrico se puede afirmar, que la capacidad nitrificadora de los fangos de MBR de la planta piloto ha disminuido considerablemente en los últimos 3 meses del periodo de estudio (abril, mayo y junio)

A continuación en la Tabla 5.15 se muestran los resultados obtenidos del cálculo del TRH y del T_N

Tabla 5.15 Resultados de TRH y T_N.

Ensayo	Vr (l)	Q (l/d)	TRH (h)	[NH_4^+] afluente (mg/l)	R_N (mg N-NH_4^+/ l /h)	T_N (h)
1	160	43,2	88,9	730	95,8	7,6
2	160	40,8	94,1	814	16,2	50,2
3	160	41,0	93,7	744	7,4	100,5
4	160	43,2	88,9	618	26,7	23,1
5	160	24,0	160,0	379	5,0	75,8

Según los resultados obtenidos de TRH y T_N, el proceso de nitrificación tiene suficiente tiempo para que se desarrolle completamente, exceptuando para la muestra recogida el 11 de abril de 2011 (ensayo 2). Pero se ha podido observar que en realidad en la planta piloto el proceso de nitrificación no se ha desarrollado completamente porque en el efluente existían altas concentraciones de amonio. Así que el hecho de que la nitrificación no se produzca completamente no es un problema ni del TRH ni del T_N.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

Después de llevar a cabo el estudio de un proceso de eliminación biológica de nutrientes a escala de planta piloto, las conclusiones más destacadas son las siguientes:

1. La tecnología MBR no ha generado ningún problema a lo largo del periodo del estudio, por lo que se considera una tecnología válida para el tratamiento del agua residual utilizada para el estudio.
2. El tratamiento biológico de fangos activados utilizado para la eliminación de materia orgánica no ha presentado ningún problema, y se han obtenido muy buenos rendimientos de eliminación. Por ello se considera que es un tratamiento válido para la eliminación de materia orgánica de un agua residual.
3. Los rendimientos globales de eliminación de materia orgánica se han situado entre el 83 y el 99 %, con un valor promedio del 97%.
4. Se ha podido comprobar que los parámetros como la temperatura, el oxígeno disuelto y el pH, tienen una influencia muy importante en los procesos de nitrificación y desnitrificación.
5. Los rendimientos globales de eliminación de amonio no pueden considerarse buenos. Los rendimientos globales oscilaron entre un 17 y el 98 %. La concentración de amonio en el efluente, durante los 8 meses en que se tuvo en marcha la planta piloto, estuvo por encima del límite permitido que marca el RD 849/1986, exceptuando el mes de marzo donde se consiguió que fuese menor al límite establecido de 15 mg NH_3 / l.
6. La variabilidad en el agua residual a tratar ha impedido la generación de un estado estacionario en el que poder analizar comportamientos. Además de tener un comportamiento negativo en el proceso de nitrificación, en el que intervienen bacterias de crecimiento lento. De ahí que los rendimientos en la eliminación de nitrógeno amoniacal sean muy bajos.
7. Las velocidades de nitrificación han sido menores que las obtenidas en el proceso de desnitrificación con valores que oscilan entre 0,4 y 3,8 mg $N\text{-}NO_3^-$/g MESV·h.
8. Las velocidades de desnitrificación han tenido un valor medio de 11 mg $N\text{-}NO_3^-$/g MESV·h. Esta cinética elevada ha permitido optimizar el sistema, reduciendo el volumen del RA y por lo tanto el TRH.

6.2 Recomendaciones

A partir de los resultados obtenidos durante el desarrollo de este estudio se formulan las siguientes recomendaciones:

1. Se recomienda un control más exhaustivo de la planta piloto con visitas de 3 días semanales como mínimo, para conseguir un estado estacionario del tratamiento.
2. Se recomienda un agua residual con concentraciones de amonio y de materia orgánica menos variables, principalmente durante el primer mes de la puesta en marcha de la planta piloto, para que exista un periodo de acondicionamiento de las bacterias.

3. Se recomienda realizar más estudios del comportamiento cinético de nitrificación y desnitrificación aplicando diferentes temperaturas, para observar con más detalle la influencia de este parámetro en estos procesos de EBN.
4. Se recomienda hacer un seguimiento más exhaustivo de la alcalinidad en ambos reactores para asegurar que no se producen procesos de inhibición.
5. Se recomienda realizar ensayos con aguas residuales con concentraciones de amonio diferentes y observar si este produce una inhibición en el proceso de nitrificación.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA-AWWA-WPCF (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th edition. American Public Health Association. Washington, DC.

APHA-AWWA-WPCF (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21th edition. American Public Health Association. Washington, DC.

Barajas, M.G. (2002). *Eliminación biológica de nutrientes en un reactor biológico secuencial. Caracterización y estimulación de las fuentes de carbono del agua residual.* Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña, España

Baeza, J. Gabriel, D. Lafuente F.J. (1996). Monitorización y control de una planta piloto de eliminación de nutrientes. *2n Curs d'Enginyeria Ambiental. Eliminació de nutrients en aigües residuals*. Lleida, 28-30 d'Octubre de 1996.

Chiemchaisri, C., Y.K. Wong, T. Urase and K. Yamamoto. (1992). Organic stabilization and nitrogen removal in membrane separation bioreactor for domestic wastewater treatment. *Water Science and Technology* 25(10): 231-240.

Cicek, N., H. Winnen, M.T. Suidan, B.E. Wrenn, V. Urbain and J. Manem. (1998b). Effectiveness of the membrane bioreactor in the biodegradation of high molecular weight compounds. *Water Research* 32(5): 1553 1563.

Cicek, N., D. Dionysiou, M.T. Suidan, P. Ginestet and J.M. Audic. (1999a). Performance deterioration and structural changes of a ceramic membrane bioreactor due to inorganic abrasion. *Journal of Membrane Science* 163(1): 19-28.

Cicek, N., J. Macomber, J. Davel, M.T. Suidan, J. Audic and P. Genestet. (2001). Effect of solids retention time on the performance and biological characteristics of a membrane bioreactor. *Water Science and Technology* 43(11): 43-50.

Cicek N. (2003). A review of membrane bioreactors and their potential application in the treatment of agricultural wastewater. *Biosystems Engineering,* 45, 6.37-6.49*.* University of Manitoba*,* Canada.

Delwiche (1976). The nitrogen cycle. *Sci. Am* 223 (3) 136-146

Directiva 92/87/CEE, del 26 de octubre (DOCE L-319, de 04.11.92)

EPA (1993). *Nitrogen Control Manual*. EPA/625/R-23/010. United States Environmental Protection Agency, Washington D.C., EEUU.

EPA (2009). *Nutrient Control Design Manual*. EPA/600/R-09/012. United States Environmental Protection Agency, Washington D.C., EEUU.

EPA (2010). *Nutrient Control Design Manual*. EPA/600/R-10/100. United States Environmental Protection Agency, Washington D.C., EEUU.

Fernández-Nava, Y., Marañón, E., Soons, J., & Castrillón, L. (2010). Denitrification of high nitrate concentration wastewater using alternative carbon sources. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3), 682-688.

García P.A., Fernandez-Polanco F. (1996). Parámetros de operación en sistemas de eliminación de nutrientes. *2n Curs d'Enginyeria Ambiental. Eliminació de nutrients en aigües residuals*. Lleida, 28-30 d'Octubre de 1996.

Judd, S. (2006). *The MBR book: Principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment.* Elsevier

Knobelsdorf, M.J. (2005). *Eliminación biológica de nutrientes en un ARU de baja carga orgánica mediante el proceso VIP.* Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña, España.

Li, Y. Z., He, Y. L., Ohandja, D. G., Ji, J., Li, J. F., & Zhou, T. (2008). Simultaneous nitrification–denitrification achieved by an innovative internal-loop airlift MBR: Comparative study. Bioresource *Technology*, 99(13), 5867-5872.

Metcalf & Eddy (1995).*Ingeniería de aguas residuals. Tratamiento, vertido y reutilización.* Tercera edición. McGraw-Hill, New York.

Metcalf & Eddy (1996).*Ingeniería de aguas residuales: redes de alcantarillado y bombeo.* Tercera edición. McGraw-Hill, New York.

Muyo, J.C. (2001). *Eliminación biológica de nitrógeno en un efluente con alta carga. Estudio de los parámetros del proceso y diseño de una depuradora industrial*. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona, España

Oliveira, M.A., Reis, E.M. and Nozaki, J. (2001). Biological treatment of wastewater from the cassava meal industry. *Environmental Res.*, Section A, 85, 177-183.

Panreac Química SAU. Catálogo General 2009/10. Reactivos para análisis y productos para química fina.

Prakasan T.S.B. Loher R.C. (1972). Microbial nitrification and denitrification in concentrated wastes. *Water Res*. 6. 859-869.

RD 849/1986, de 11 de abril por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico que desarrolla los títulos preliminar, I, IV, V, VI, VII y VIII del texto refundido de la Ley de Aguas, aprobado por el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio. (BOE nº 103, de 30.04.1986)

Sarioglu, M., Insel, G., Artan, N., & Orhon, D. (2009). Model evaluation of simultaneous nitrification and denitrification in a membrane bioreactor operated without an anoxic reactor. *Journal of Membrane Science*, 337(1-2), 17-27.

Sedlak, R. (1991). *Phosphorous and Nitrogen removal from municipal wastewater. Principles and practice*. 2nd edition. Lewis Publishers, EEUU.

Teck, H. C., Loong, K. S., Sun, D. D., & Leckie, J. O. (2009). Influence of a prolonged solid retention time environment on nitrification/denitrification and sludge production in a submerged membrane bioreactor. *Desalination*, 245(1-3), 28-43.

Teira Esmatges, M.R. (1996). Bases microbiológicas, microorganismos nitrificantes, desnitrificantes y con capacidad de acumular fósforo*. 2n Curs d'Enginyeria Ambiental. Eliminació de nutrients en aigües residuals*. Lleida, 28-30 d'Octubre de 1996.

Ventoso, M.G. (1997). *Puesta en marcha de un proceso de nitrificación/desnitrificación: estudio de la influencia de la carga másica y la temperatura*. Proyecto de Máster. Universidad Politécnica de Cataluña, España.

Visvanathan, C., R. Ben Aim and K. Parameshwaran. (2000). Membrane separation bioreactors for wastewater treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 30(1): 1-48.

WEF Manual of Practice No. 30. (2005). *Biological Nutrient Removal (BNR) operation wastewater treatment plants.* McGraw-Hill. EEUU.

Zenon,(2003). Installation and Operation Manual, Zeeweed-10 (ZW-10) demonstration unit, Revision 4.

ANEXO 1

ENSAYOS VELOCIDADES DE NITRIFICACIÓN Y DESNITRIFICACIÓN

1. Lecturas de las concentraciones de nitratos

A continuación se muestran las tablas correspondientes a los ensayos realizados para la determinación de la velocidad de nitrificación en el proceso de nitrificación de la planta piloto.

Tabla A1. 1 Datos de las concentraciones de nitratos medidas en los ensayos de nitrificación

Ensayo 1		Ensayo 3		Ensayo 4		Ensayo 5	
Tiempo (h)	$[NO_3^-]$ ppm	Tiempo (h)	$[NO_3^-]$ ppm	Tiempo (h)	$[NO_3^-]$ ppm	Tiempo (h)	$[NO_3^-]$ ppm
0	0	0,0	0	0,0	0	0,0	0
0,5	0	2,2	100	0,9	0	1,0	0
1	10	2,7	100	1,3	10	2,0	10
1,5	25	3,6	250	2,3	100	16,0	500
4,1	250	4,6	250	3,1	100		
		7,4	500	5,3	250		
				7,3	500		

Ensayo 6		Ensayo 7	
Tiempo (h)	$[NO_3^-]$ ppm	Tiempo (h)	$[NO_3^-]$ ppm
0,0	0	0,0	0
2,2	25	2,8	10
3,2	25	4,0	10
4,2	50	5,0	25
18,2	250		

A continuación se muestran las tablas correspondientes a los ensayos realizados para la determinación de la velocidad de desnitrificación en el proceso de nitrificación de la planta piloto.

Tabla A1. 2 Datos de las concentraciones de nitratos medidas en los ensayos de desnitrificación.

Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3		Ensayo 6	
Tiempo (h)	$[NO_3^-]$ ppm	Tiempo (h)	$[NO_3^-]$ ppm	Tiempo (h)	$[NO_3^-]$ ppm	Tiempo (h)	$[NO_3^-]$ ppm
0,0	500	0,0	250	0,0	500	0,0	500
0,5	250	0,7	100	0,5	250	0,3	250
1,0	100	1,1	25	1,9	10	0,7	100
1,5	0	1,2	0	2,2	0	1,3	0

Ensayo 7		Ensayo 8		Ensayo 9		Ensayo 10	
Tiempo (h)	$[NO_3^-]$ ppm	Tiempo (h)	$[NO_3^-]$ ppm	Tiempo (h)	$[NO_3^-]$ ppm	Tiempo (h)	$[NO_3^-]$ ppm
0,0	500	0,0	250	0,0	250	0,0	250
1,0	250	0,4	250	0,4	250	1,3	10
2,0	100	0,9	100	0,9	100	2,3	0
3,0	0	1,2	0	1,2	50		
				1,4	0		

2. Determinación gráfica de las velocidades de nitrificación y desnitrificación

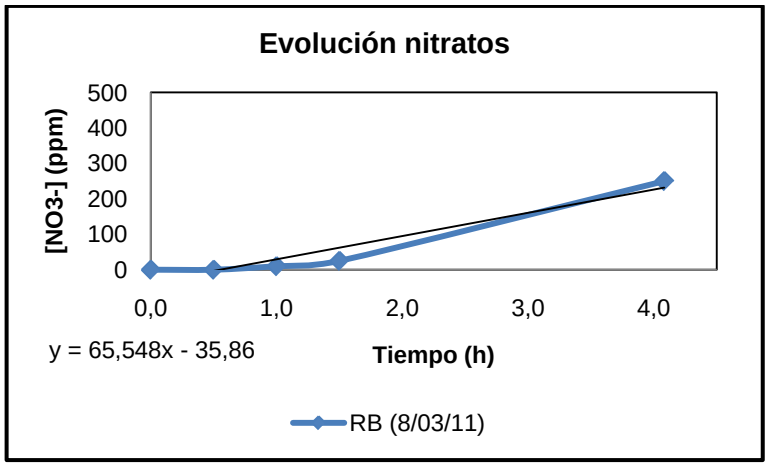

Figura A1. 1 Concentración de nitratos respecto al tiempo para el proceso de nitrificación. Ensayo 1.

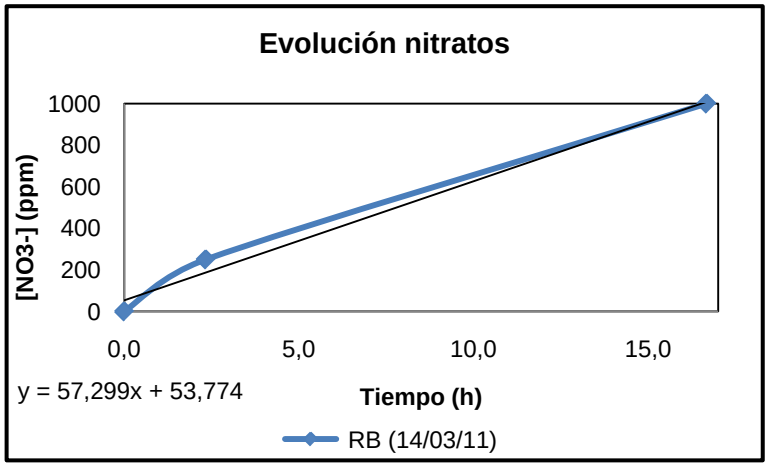

Figura A1. 2 Concentración de nitratos respecto al tiempo para el proceso de nitrificación. Ensayo 3.

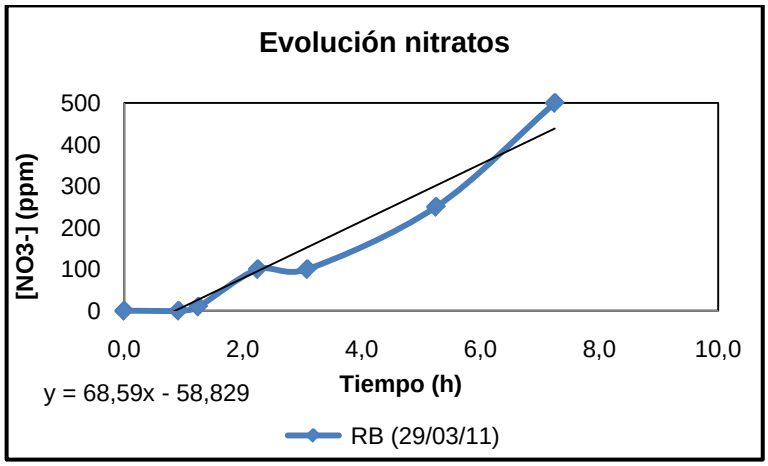

Figura A1. 3 Concentración de nitratos respecto al tiempo para el proceso de nitrificación. Ensayo 4.

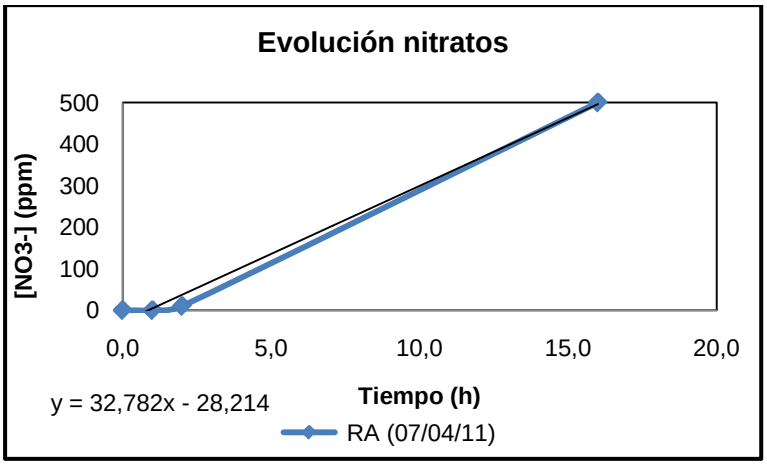

Figura A1. 4 Concentración de nitratos respecto al tiempo para el proceso de nitrificación. Ensayo 5.

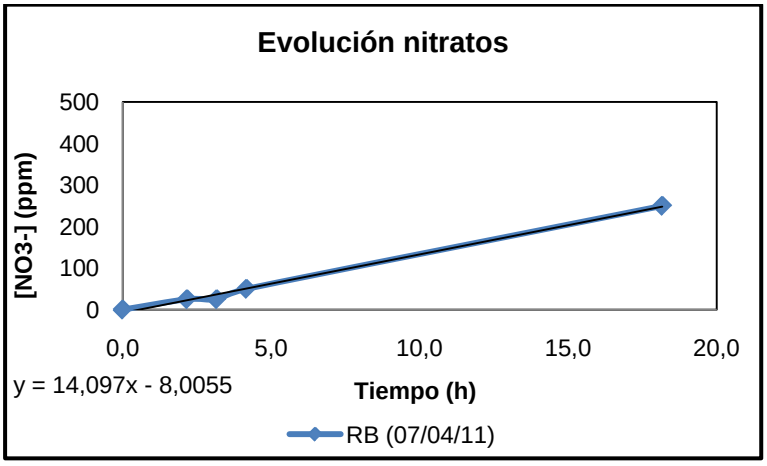

Figura A1. 5 Concentración de nitratos respecto al tiempo para el proceso de nitrificación. Ensayo 6.

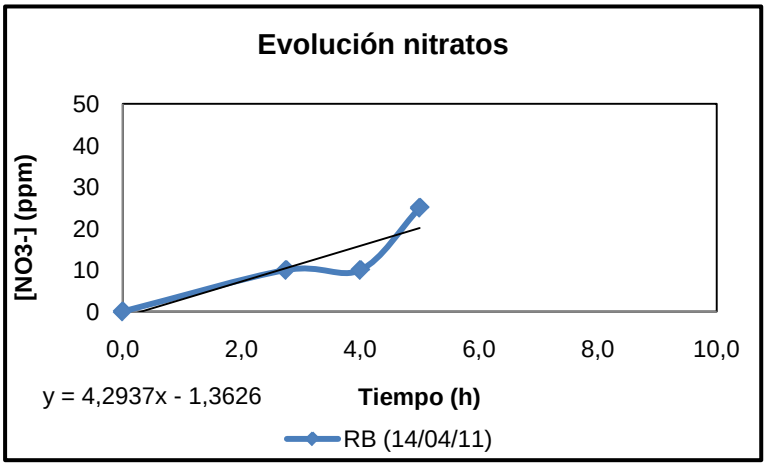

Figura A1. 6 Concentración de nitratos respecto al tiempo para el proceso de nitrificación. Ensayo 7.

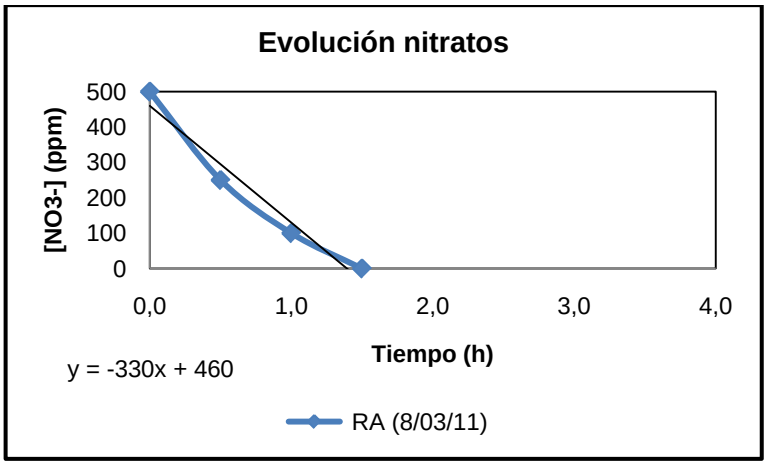

Figura A1. 7 Concentración de nitratos respecto al tiempo en el proceso de desnitrificación. Ensayo 1.

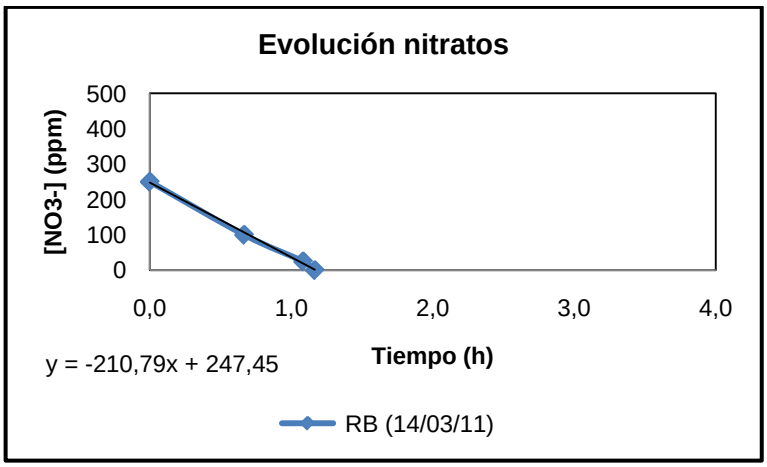

Figura A1. 8 Concentración de nitratos respecto al tiempo en el proceso de desnitrificación. Ensayo 2.

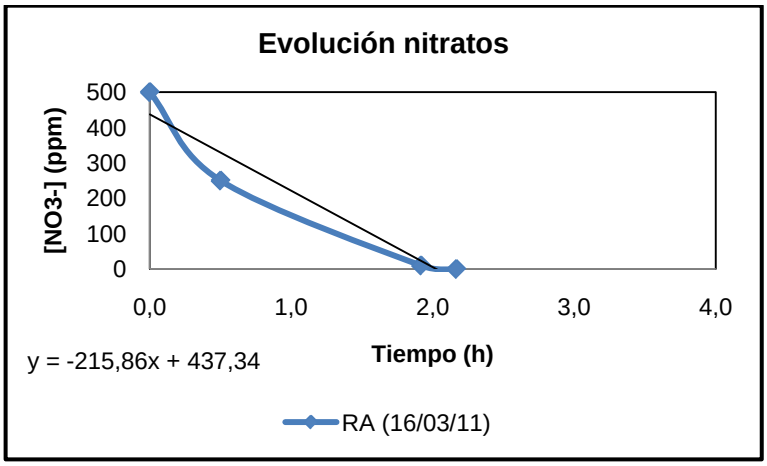

Figura A1. 9 Concentración de nitratos respecto al tiempo en el proceso de desnitrificación. Ensayo 3.

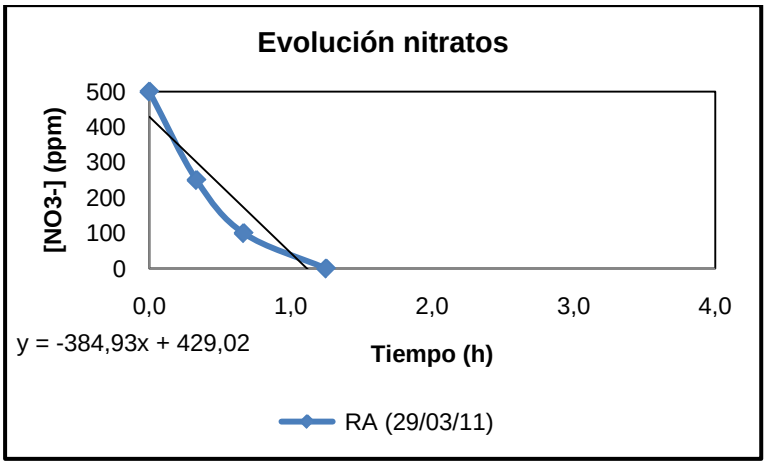

Figura A1. 10 Concentración de nitratos respecto al tiempo en el proceso de desnitrificación. Ensayo 6.

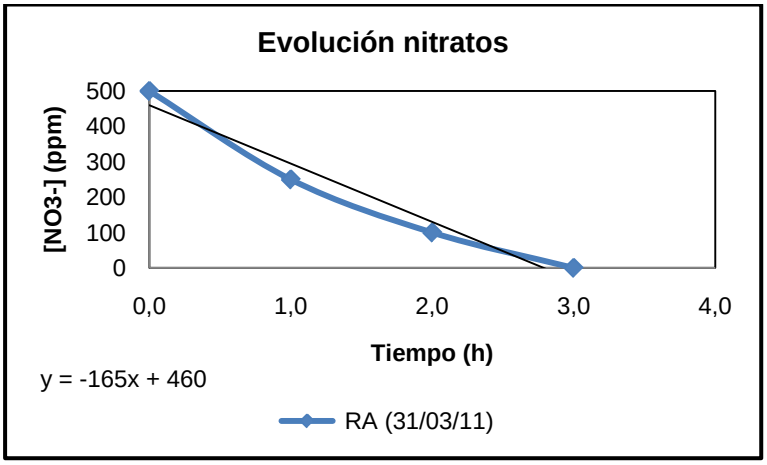

Figura A1. 11 Concentración de nitratos respecto al tiempo en el proceso de desnitrificación. Ensayo 7.

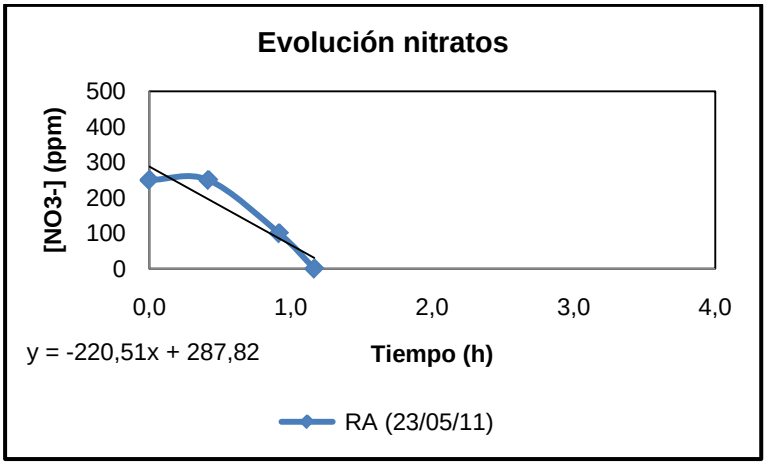

Figura A1. 12 Concentración de nitratos respecto al tiempo en el proceso de desnitrificación. Ensayo 8.

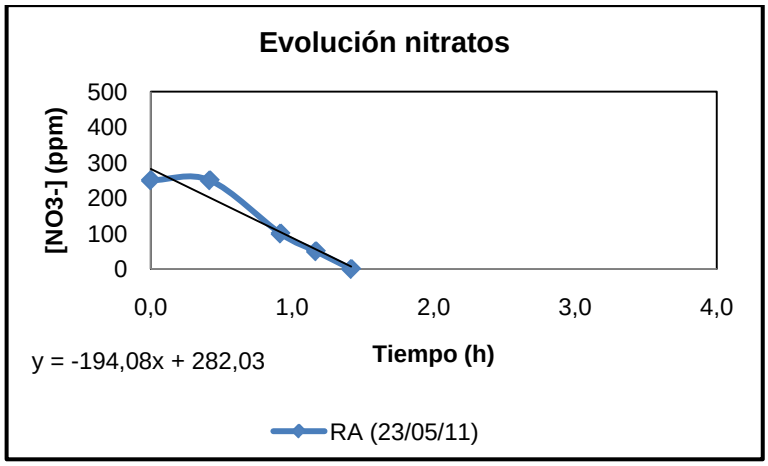

Figura A1. 13 Concentración de nitratos respecto al tiempo en el proceso de desnitrificación. Ensayo 9

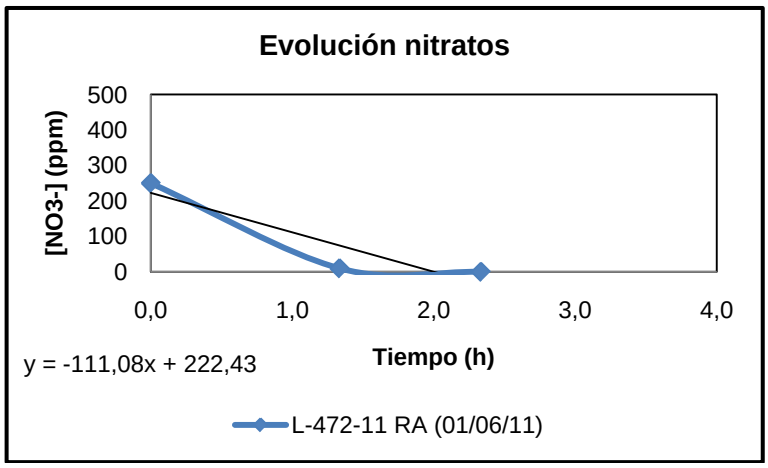

Figura A1. 14 Concentración de nitratos respecto al tiempo en el proceso de desnitrificación. Ensayo 10.