



Universidad de Valladolid

MÁSTER EN INGENIERÍA AMBIENTAL

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

TÍTULO: OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS BIOLÓGICOS PARA LA ELIMINACIÓN DE N₂O.

AUTOR: ILAN ALEXANDER ARVELO YAGUA.

FECHA: JULIO 2014.

RAÚL MUÑOZ TORRE, profesor contratado doctor permanente, y **OSVALDO FRUTOS**, estudiante de doctorado del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Valladolid, certifican:

Que **ILAN ALEXANDER ARVELO YAGUA** ha realizado bajo su dirección el Trabajo Fin de Máster “*Optimización de procesos biológicos para la eliminación de N₂O*”, con una duración de 225 horas distribuidas en 3 meses (9 créditos).

Valladolid, 25 de julio de 2014.

Fdo. RAÚL MUÑOZ TORRE

Fdo. OSVALDO FRUTOS

Reunido el Tribunal designado en Junta de Sección para la evaluación de Trabajos fin de máster, y después de atender a la defensa del trabajo “*Optimización de procesos biológicos para la eliminación de N₂O*”, presentado por el alumno ILAN ALEXANDER ARVELO YAGUA, con una dedicación de 225 horas distribuidas en 3 meses y realizado bajo la dirección del profesor contratado doctor permanente RAÚL MUÑOZ TORRE y el estudiante de doctorado OSVALDO FRUTOS, del Depto. de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Valladolid, decidió otorgarle la calificación de _____.

Valladolid, 25 de julio de 2014.

Pérez Elvira, Sara I.

Lebrero, Raquel.

Quijano, Guillermo.

ÍNDICE

RESUMEN	4
1. INTRODUCCIÓN.	5
2. OBJETIVOS.....	7
2.1. Objetivo general.....	7
2.2. Objetivos específicos.	7
3. MATERIALES Y MÉTODOS.	7
3.1. Microorganismos.	7
3.2. Reactivos.....	7
3.3. Ensayo de cinética de degradación de N ₂ O por desnitrificación.	9
3.4. Ensayo de degradación de N ₂ O por nitrificación: efecto de la concentración de carbono inorgánico.	10
3.5. Operación de un sistema biológico continuo para la eliminación de N ₂ O.	11
3.6. Procedimientos analíticos.	14
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	15
4.1. Ensayo de cinética de degradación de N ₂ O por desnitrificación.	15
4.2. Ensayo de degradación de N ₂ O por nitrificación: efecto de la concentración de carbono inorgánico.	16
4.3. Operación de un sistema biológico continuo para la eliminación de N ₂ O.	18
5. CONCLUSIONES.	22
6. REFERENCIAS.....	23

RESUMEN

El N₂O es uno de los principales gases de efecto invernadero, ocupando el tercer lugar de las emisiones globales medidas en toneladas de CO₂ equivalente, siendo la principal fuente antropogénica el uso de fertilizantes nitrogenados.

Actualmente la tecnología para su tratamiento por mecanismos biológicos presenta escasos avances, y debido a ello surge la necesidad de la investigación experimental para el conocimiento de parámetros operacionales y de diseño que permitan el uso óptimo de reactores biológicos como una tecnología viable de eliminación.

Esta investigación evaluó la velocidad de eliminación de N₂O por acción biológica, la hipótesis de la nitrificación como uno de los mecanismos de eliminación del N₂O y el potencial de un sistema en continuo compuesto por una columna empacada de absorción y un tanque de desnitrificación con metanol para el tratamiento de una corriente gaseosa continua de aire con 100 ppm_v de N₂O para contribuir con el desarrollo de conocimientos en la aplicación de la tecnología, identificando límites operacionales y oportunidades de mejoras.

Durante la investigación se logró demostrar la degradación de N₂O por desnitrificación biológica, registrándose una velocidad promedio de 4,175 mgN₂O/(gSSV•h). No se pudo demostrar la degradación por nitrificación como mecanismo de eliminación del N₂O en condiciones aerobias. Y se logró la eliminación global de hasta un 39,90 ± 1,09 % del N₂O de una corriente gaseosa con un sistema biológico continuo, en el cual, se identificó como principal limitante la velocidad de transferencia de N₂O de la fase gaseosa a la líquida.

1. INTRODUCCIÓN.

1.1 N₂O como gas de efecto invernadero.

El Óxido Nitroso (N₂O) es uno de los principales gases de efecto invernadero (GEI), con un potencial de calentamiento global del orden de 298 veces el CO₂. La concentración global promedio de N₂O se ha incrementado desde la era pre-industrial desde un valor de 270 ppb a 324 ppb en 2011. La tasa de incremento ha sido considerablemente constante desde 1980 promediando 0,75 ppb/año; siendo su principal fuente antropogénica el uso de fertilizantes nitrogenados (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013).

La proporción de las emisiones de los principales GEI se ha mantenido estable en la última década, siendo la contribución del N₂O alrededor de un 6% de las emisiones totales de GEI para el año 2010, un 76% para el CO₂, el CH₄ un 16% y la categoría de gases fluorados un 2% (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014).

El inventario de la Agencia Europea de Medio Ambiente contabilizó para el año 2012 un total de 341 millones de tCO₂ equivalente (28 países) por emisiones de N₂O. De estas millones de tCO₂ equivalente categorizadas por sector 9 provienen de producción de ácido nítrico, 12 del tratamiento de agua residual, 32 de la quema de combustibles fósiles y 272 de la de la agricultura (European Environment Agency, 2014).

La concentración de N₂O en las emisiones varía en amplio rango dependiendo de la actividad. La concentración de 1500 ppm_v ha sido considerada representativa para el estudio de tratamiento de emisiones en plantas de producción de ácido nítrico (Xu y col., 2004). Estudios en plantas de tratamiento de aguas residuales han mostrado una gran variación en la concentración de N₂O emitido, detectándose desde 0-4000 ppm_v dependiendo de las condiciones operacionales y tecnología de tratamiento aplicada de la planta en estudio (Kampschreur y col., 2007), necesitándose estudios más específicos para poder estimar las emisiones con certeza.

1.2 Interacción del N₂O con sistemas biológicos.

El N₂O puede eliminarse por reducción con la materia orgánica como donadora de electrones en el proceso biológico de desnitrificación; sin embargo, puede producirse bajo ciertas condiciones en los procesos de nitrificación y desnitrificación.

La nitrificación es un proceso autotrófico donde el NH₃ es primeramente oxidado por bacterias a NO₂⁻ y posteriormente NO₃⁻. Durante la oxidación del NH₃ a NO₂⁻ se forma el compuesto NH₂OH como intermediario, el cual por descomposición química puede llegar a

producir N_2O , siendo la enzima que cataliza la oxidación de NH_2OH a NO_2^- la oxidorreductasa hidroxilamina (López y col., 2012).

En la desnitrificación convencional se da un proceso de reducción del NO_3^- por bacterias heterótrofas en la siguiente secuencia NO_2^- , NO , N_2O para finalizar en N_2 (López y col., 2012). La última etapa de reducción es muy sensible, la presencia de oxígeno puede causar el detenimiento de la desnitrificación y la acumulación de N_2O (Metcalf y Eddy, 2003). También, en condiciones de operación con fuentes de carbono limitadas se han reportado incrementos en las emisiones de N_2O debido a desnitrificación incompleta (Foley y col., 2009).

En resumen, la óptima operación de los sistemas biológicos puede llevar a cabo la eliminación de N_2O por reducción en el proceso de desnitrificación, sin embargo dado su complejidad, ciertas condiciones desfavorables pueden nuevamente resultar en su producción reduciendo la efectividad de sistemas diseñados para su tratamiento.

1.3 Estado de la tecnología de biorreactores para eliminación de N_2O .

Actualmente las técnicas de control de emisiones de N_2O se han enfocado principalmente en la minimización o prevención de su generación o su liberación a la atmósfera. Las tecnologías que han sido más desarrolladas para el tratamiento de N_2O son la descomposición térmica, reducción catalítica selectiva o adsorción, sin embargo, estos métodos conllevan altos costos operativos cuando se tratan corrientes gaseosas con las concentraciones típicamente bajas de N_2O (López y col., 2012).

Los tratamientos físico-químicos en contraparte a los biológicos presentan un mayor impacto ambiental en términos de energía, materiales, consumo de reactivos y producción de residuos peligrosos (Estrada y col., 2010). Sin embargo, los estudios de la aplicación de reactores biológicos para la eliminación de N_2O son escasos aunque su potencial ha sido demostrado (López y col., 2012).

La puesta en marcha de un sistema de tratamiento biológico de una corriente gaseosa con N_2O en un reactor en operación continua permitirá incrementar el conocimiento de los parámetros óptimos de diseño y operación de esta tecnología, descubrir las limitaciones y efectividad en la eliminación de N_2O ; información que es esencial para determinar el uso correcto de esta tecnología para llegar a ser utilizada en aplicaciones a escala industrial.

2. OBJETIVOS.

2.1. Objetivo general.

Optimizar la capacidad de eliminación de N₂O por sistemas biológicos.

2.2. Objetivos específicos.

Estudio del potencial de degradación del N₂O mediante desnitrificación bajo condiciones anóxicas y con metanol como donador de electrones.

Evaluar la hipótesis de degradación del N₂O por nitrificación autótrofa a diferentes concentraciones de carbono inorgánico.

Estudio de la eliminación del N₂O de una corriente gaseosa continua en un sistema formado por una columna de absorción acoplada a un tanque agitado desnitrificante.

Este estudio no contempla el análisis económico de las instalaciones, equipos de medición analíticos y reactivos; el manejo de residuos, balances energéticos y la microbiología de las especies que se encuentran involucradas dentro del proceso biológico.

3. MATERIALES Y MÉTODOS.

3.1. Microorganismos.

Durante la experimentación de los objetivos de este trabajo se utilizó para el inóculo microorganismos de fango activo aerobio del sedimentador secundario proveniente de la estación depuradora de agua residual de Valladolid, la cual cuenta con una configuración de reactor con la secuencia desnitrificación-nitrificación en su proceso.

3.2. Reactivos.

Para la realización de las experiencias de esta investigación se preparó una disolución de medio mineral para el suministro de nutrientes. En todos los casos la concentración de micronutrientes utilizada se muestra a continuación:

Sustancia	mg/L	Sustancia	mg/L	Sustancia	mg/L
FeCl₂·4H₂O	2,487	CoCl₂·6H₂O	0,030	ZnCl₂	0,085
EDTA	5,348	NiCl₂·6H₂O	0,030	Na₂WO₄·2H₂O	0,041
MnCl₂·4H₂O	0,124	CuCl₂·2H₂O	0,021	Na₂MoO₄	0,030

Tabla 1. Micronutrientes en medio mineral.

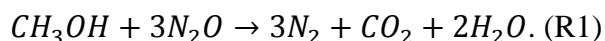
Concentraciones similares de sales en medio mineral han sido utilizadas como suministro de nutrientes en estudios para la degradación de compuestos orgánicos volátiles por desnitrificación (Muñoz y col., 2013). La concentración de macronutrientes de cada experiencia de esta investigación se preparó con pequeñas variaciones en función del objetivo a desarrollar.

La concentración de macronutrientes en medio mineral para el ensayo de cinética de degradación de N₂O por desnitrificación se muestra a continuación:

Sustancia	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	KH ₂ PO ₄	MgSO ₄ ·7H ₂ O	CaCl ₂ ·2H ₂ O	NH ₄ Cl
Conc. (g/L)	6,15	1,52	0,05	0,02	1,80

Tabla 2. Macronutrientes: Ensayo de cinética de degradación de N₂O por desnitrificación.

La reacción teórica de desnitrificación utilizada en los cálculos se muestra como referencia a continuación:



El óxido nitroso (N₂O) en fase gaseosa se obtuvo de una bombona comercial de Abello Linde a concentración de 10.000 ppm_v en N₂. El metanol (CH₃OH) utilizado es de fuente comercial Carlo Erba Reagents (Milano, Italy) reactivo de pureza 99.9% en fase líquida.

Durante el ensayo de degradación de N₂O por nitrificación el medio mineral utilizado fue similar al descrito en la Tabla 1 y 2, exceptuando dos compuestos: el NH₄Cl y el carbono inorgánico suministrado por adición de NaHCO₃ ya que son las variables de la experimentación.

Durante la operación del sistema biológico continuo para eliminación de N₂O se utilizó la siguiente concentración de macronutrientes en medio mineral:

Sustancia	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	KH ₂ PO ₄	MgSO ₄ ·7H ₂ O	CaCl ₂ ·2H ₂ O	NaHCO ₃	NH ₄ Cl
Conc. (g/L)	6,15	1,52	0,05	0,02	4,90	1,80*
*Ausente en primeras etapas de operación (Ver Tabla 4).						

Tabla 3. Macronutrientes: Medio mineral para remplazo de volumen líquido en sistema biológico continuo para la eliminación de N₂O.

3.3. Ensayo de cinética de degradación de N₂O por desnitrificación.

Se pretende comprobar de manera experimental la afirmación conceptual de la capacidad de eliminación mediante metabolismo biológico del N₂O en un cultivo discontinuo, registrando la reducción en el tiempo de N₂O y la producción de CO₂ como producto de la oxidación con metanol (CH₃OH) como donador de electrones en función del tiempo, lo cual a su vez aporta información acerca de la velocidad de utilización del sustrato en gN₂O/(gSSV·h).

En primer lugar se determinó la concentración de los sólidos suspendidos totales (8,25 g/L) y sólidos suspendidos volátiles (6,35 g/L) del fango recibido de la depuradora. Este luego fue centrifugado a 10.000 rpm y se reemplazó la fase líquida sobrenadante por el mismo volumen de medio mineral en tres ocasiones (conteniendo macro y micro nutrientes), con el objetivo de obtener biomasa suspendida en disolución conocida para ser inoculada posteriormente.

Se purgó el oxígeno contenido en 1,5 L de disolución de nutrientes mediante burbujeo con nitrógeno, luego se realizó la inoculación para obtener 0,16 g/L de sólidos suspendidos volátiles (SSV) y se agregó metanol para obtener una concentración inicial de 32 mgCH₃OH/L (suficiente para consumir el óxido nitroso presente en el espacio de cabezas de las botellas por reacción teórica R1). Se introdujo después 0,25 L del medio líquido inoculado en botellas de cuello estrecho de 1,16 L de capacidad, y se reemplazó el volumen de fase gaseosa (0,91 ± 0,01 L) con una mezcla conteniendo una concentración nominal de 10.000 ppm_v de N₂O y el resto de N₂.

De manera paralela, se prepararon dos ensayos de control, uno sin biomasa para descartar la degradación abiótica del N₂O y otro sin N₂O para registrar la cantidad de CO₂ producido por respiración endógena de los microorganismos. El resumen de los ensayos se muestra a continuación:

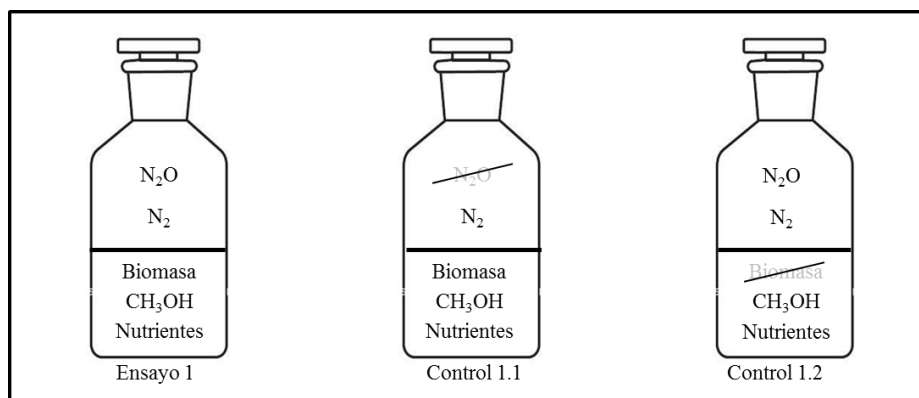


Figura 1. Casos de estudio - Ensayo de cinética de degradación de N₂O por desnitrificación.

El Ensayo 1 y el Control 1.1 fueron realizados por duplicado, para el Control 1.2 solo se preparó una botella debido a que lo que se espera de la misma son concentraciones constantes.

Durante la experimentación todas las botellas fueron colocadas sobre una placa de agitación magnética a 650 rpm para favorecer la transferencia del N_2O de la fase gaseosa a la líquida y a temperatura de 25 °C controlada por el sistema de climatización de la sala del laboratorio.

3.4. Ensayo de degradación de N_2O por nitrificación: efecto de la concentración de carbono inorgánico.

Este objetivo busca comprobar la hipótesis de nitrificación del N_2O y, observar el efecto de la concentración de carbono inorgánico en dicho proceso mediante cultivos discontinuos en botellas de cuello estrecho. Para la realización de este objetivo se inoculó fango aerobio (biomasa) tratado con el mismo procedimiento de resuspensión en medio mineral fresco. Las botellas se llenaron con 0,25 L de medio mineral que fueron inoculadas con fango activo a 0,16 gSSV/L de concentración al tiempo inicial.

Se prepararon 3 botellas con diferente concentración de carbono inorgánico (CI) mediante la adición de $NaHCO_3$ para obtener 25, 100 y 200 mgCI/L sin la presencia de NH_4Cl . Adicionalmente se preparó un control con presencia de NH_4Cl a una concentración inicial de 25 mgN/L para verificar que la nitrificación es posible con el fango inoculado, y que no existen inhibiciones biológicas. Todos estos ensayos fueron realizados por duplicado. En otra botella se preparó un control, con las mismas condiciones del ensayo pero sin biomasa para verificar la ausencia de eliminación de N_2O por otros mecanismos.

La concentración inicial de N_2O en el espacio de cabeza seleccionada fue de 500 ppm_v de N_2O contenida en un volumen de espacio de cabezas de $0,91 \pm 0,01$ L. Esta concentración fue seleccionada con el objeto de poder registrar un cambio significativo en la concentración (se espera baja velocidad y degradación), y de ocurrir la nitrificación del N_2O poder observar un incremento de hasta 1 mgN- NO_3^- /L.

Todas las botellas se colocaron en una placa con agitador magnético a 650 rpm para facilitar la transferencia gas-líquido del N_2O y a temperatura de la sala de laboratorio 25°C. El resumen de los casos se muestra a continuación:

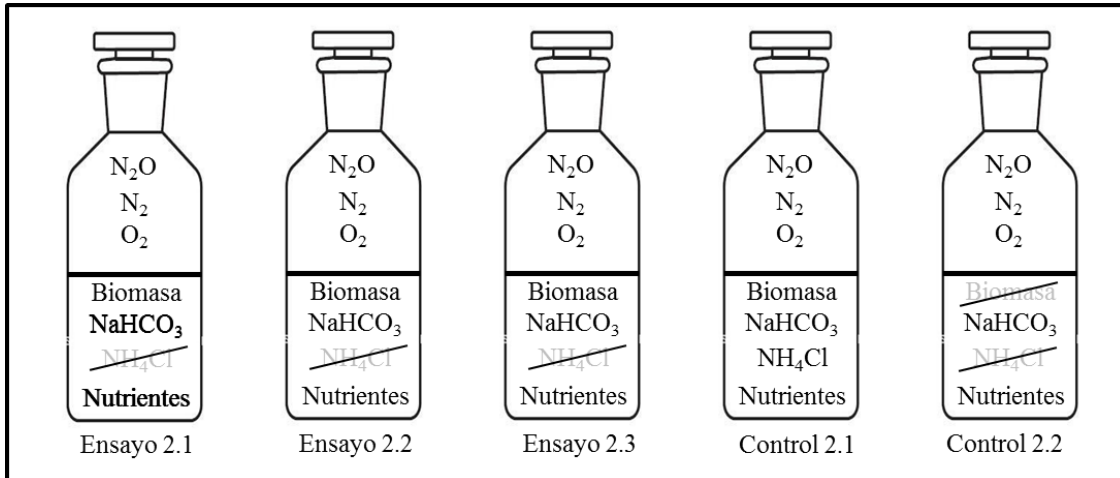


Figura 2. Casos de estudio - Ensayo de degradación de N_2O por nitrificación: efecto de la concentración de carbono inorgánico.

3.5. Operación de un sistema biológico continuo para la eliminación de N_2O .

El sistema de eliminación de N_2O consta principalmente de una columna empacada de absorción y un tanque agitado, los cuales cumplen la función de transferencia gas-líquido y reactor anóxico para desnitrificación, respectivamente.

Un diagrama de flujo de proceso simplificado de las entradas y salidas del sistema utilizado se ilustra a continuación:

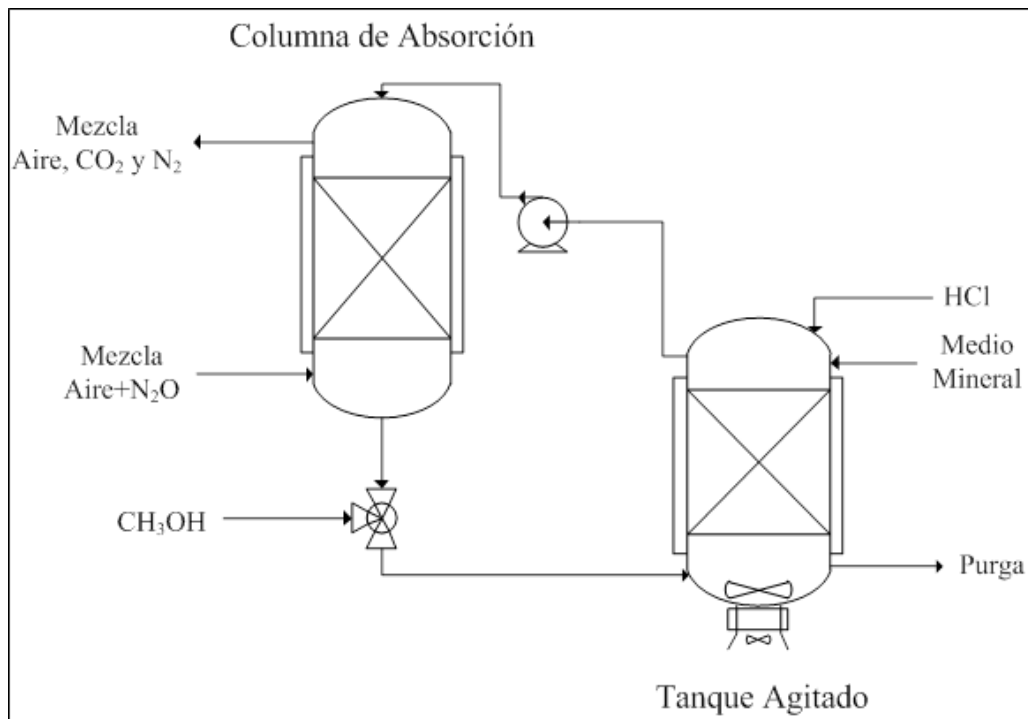


Figura 3. Diagrama de flujo de proceso simplificado – Sistema biológico continuo para la eliminación de N_2O .

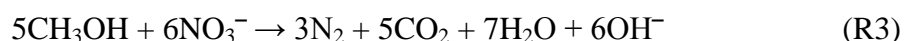
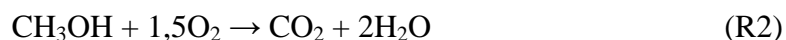
La columna de absorción fue empacada con cubos de espuma de poliuretano de 1 cm³ con un volumen útil de 2 L. El tanque agitado fue dimensionado con un volumen total de 3 L, del cual 1,5 L estaba relleno de anillos Kaldnes como soporte para el crecimiento biológico, y provisto de electrodos de oxígeno disuelto y pH.

Antes de la inoculación y arranque del sistema se realizó una prueba abiótica con una duración de 2 días para verificar la hidráulica, hermeticidad y ausencia de eliminación del N₂O por mecanismos no biológicos (adsorción y fotólisis), obteniéndose resultados satisfactorios con una variación de ± 1,1 % entre la entrada y salida de N₂O, lo cual se puede atribuir a error experimental de medición. Luego de esto el sistema fue inoculado con 1 L de lodo activo resuspendido en el tanque agitado, el cual contenía en el resto de su volumen medio mineral fresco libre de nitrógeno.

Para garantizar la disponibilidad de nutrientes y evitar la acumulación de contaminantes en el sistema se reemplazó diariamente un volumen líquido de 0,5 L del tanque anóxico con un medio mineral conteniendo nutrientes como se especifica en la Tabla 1. y 3.

El sistema fue alimentado con una mezcla de 100 ppm_v de N₂O disuelto en aire por el fondo de la columna de absorción, concentración seleccionada por encontrarse dentro de los rangos de emisión de las actividades industriales de tratamiento de agua residual. Además de esto, a concentraciones típicamente bajas es donde los sistemas físico-químicos actuales presentan inconvenientes costos operativos a diferencia de los tratamientos biológicos. El caudal de alimentación en fase gaseosa fue 0,67 L/min lo cual deja como tiempo de residencia 3 minutos a la fase gaseosa en el sistema.

El CH₃OH fue suministrado de manera continua por una bomba dosificadora en función de la cantidad necesaria para consumir el oxígeno disuelto (R2), el nitrato (R3) y óxido nitroso (R1) en la salida de fase líquida del fondo de la columna de absorción en cada modo de operación. Las reacciones de oxidación del CH₃OH que ocurren reactor de tanque agitado (a parte de la desnitrificación del N₂O, R1) se muestran como referencia a continuación:



Durante toda la experimentación se mantuvo la temperatura de 30 °C controlada por un baño termostático con agua que circulaba en circuito cerrado alrededor de las paredes de la columna de absorción y el tanque de agitación.

Con el fin de mantener una óptima tasa de desnitrificación se registró en línea la concentración de oxígeno disuelto con el objetivo de mantenerla por debajo de 0,05 mg/L en el tanque agitado, controlándola con la adición CH₃OH (R2). La concentración de oxígeno disuelto puede inhibir la actividad biológica de desnitrificación a concentraciones significativamente bajas, valores de 0,2 mg/L han sido reportados como causantes de inhibición en fangos activos tratando agua residual domestica (Metcalf y Eddy, 2003).

El HCl (1M) fue suministrado de manera discontinua para controlar el incremento de pH producido por la reacción de desnitrificación de nitratos y la desorción de CO₂. El pH se controla en el rango entre 7,5 y 8,0 ya que es el valor óptimo para la reacción de nitrificación de amonio en la columna de absorción, por otra parte no se han reportado cambios significativos en la tasa de desnitrificación en el rango de pH entre 7,0 y 8,0 (Metcalf y Eddy, 2003).

Una vez en funcionamiento el sistema se procedió a la operación bajo diferentes condiciones, registrando en cada una de ellas como principal variable el rendimiento porcentual de eliminación de N₂O global y en el tanque de agitación. Para llevar esto a cabo se tomaron muestras para análisis de la entrada y salida de la columna de absorción, tanto en la fase gaseosa como en la fase líquida. Se registró también la concentración de nitritos, nitratos, nitrógeno total, carbono orgánico e inorgánico en estos puntos del sistema experimental.

Para la experimentación se han seleccionado como variables independientes de operación la adición de NH₄Cl como fuente de nitrógeno y la velocidad (m/h) de recirculación de flujo líquido en la columna de absorción. Las diferentes etapas ordenadas cronológicamente se listan a continuación:

Etapas	Días	Velocidad (m/h)	NH₄Cl
A	0-27	1,00	
B	27-30	3,00	
C	30-73	3,00	✓
D	73-89	4,75	✓
E	89-93	8,20	✓

Tabla 4. Etapas de operación: sistema biológico continuo para la eliminación de N₂O.

El objetivo del arranque y operación en ausencia de NH₄Cl (Etapas A y B) pretendía estimular la asimilación del nitrógeno proveniente del N₂O en el crecimiento celular; luego como se observa en la Tabla 4, se añadió NH₄Cl en etapas posteriores para evitar limitación de crecimiento celular por déficit de nitrógeno asimilable.

3.6. Procedimientos analíticos.

La concentración de N₂O en fase gaseosa fue determinada mediante un cromatógrafo de gases modelo Bruker Scion 436 (Palo Alto, USA) equipado con un detector de captura de electrones y una columna empacada HS-Q (1 m × 2 mm DI × 3,18 mm DE) (Bruker, USA). Las temperaturas del inyector, detector y horno fueron 100 °C, 300 °C y 40 °C, respectivamente, utilizando nitrógeno como gas portador a 20 mL/min.

Para determinar la concentración de CO₂ y O₂ en fase gaseosa se utilizó un cromatógrafo de gases Varian CP-3800 (Palo Alto, USA) que lleva acoplado un detector de conductividad térmica y está equipado con dos columnas (CP-Molsieve 5A y CP-Pora BOND).

La concentración de N₂O en fase líquida recirculante se determinó por la cromatografía de gases-ECD mediante una técnica de espacio de cabezas por balance de materia (Law y col., 2012) aplicando el principio de concentración de equilibrio de la ley de Henry ($H_{N_2O} = 2$). Para esto se introdujo 5 mL de muestra en una botella hermética de 15 mL sellada con caucho butílico y tapa de aluminio conteniendo 0,1 mL de H₂SO₄ (para detener la actividad biológica), agitada vigorosamente y dejada en reposo por 1 h para alcanzar el equilibrio a 25 °C antes de determinar la concentración en la fase gaseosa, luego la concentración de N₂O en la muestra se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$C_a = (C_G * V_G + (C_G / H_{N_2O}) * V_L) / V_S$$

Donde C_a representa la concentración de N₂O disuelto en la muestra analizada (ug/L), C_G la concentración de N₂O en fase gaseosa (ug/L), V_G y V_L el volumen del espacio de cabezas y fase líquida respectivamente (L) y V_S es el volumen de la muestra analizada (L).

Nitritos y nitratos fueron medidos en un espectrofotómetro (Shimadzu, Tokyo, Japón) de acuerdo a la metodología “Standard Methods” códigos 4500-NO₂⁻-B y 4500- NO₃⁻-E, respectivamente.

Los sólidos suspendidos volátiles fueron determinados de acuerdo al “Standard Methods” de la Asociación Americana de Salud Pública (APHA, 2005).

Las concentraciones de carbono orgánico total (COT), carbono inorgánico (CI) y nitrógeno total (NT) en fase líquida fueron determinadas mediante el uso de un analizador Shimadzu TOC-VCSH (Japón), equipado con un módulo de quimioluminiscencia TNM-1.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. Ensayo de cinética de degradación de N₂O por desnitrificación.

Los resultados de las mediciones de N₂O y CO₂ en fase gaseosa se muestran a continuación:

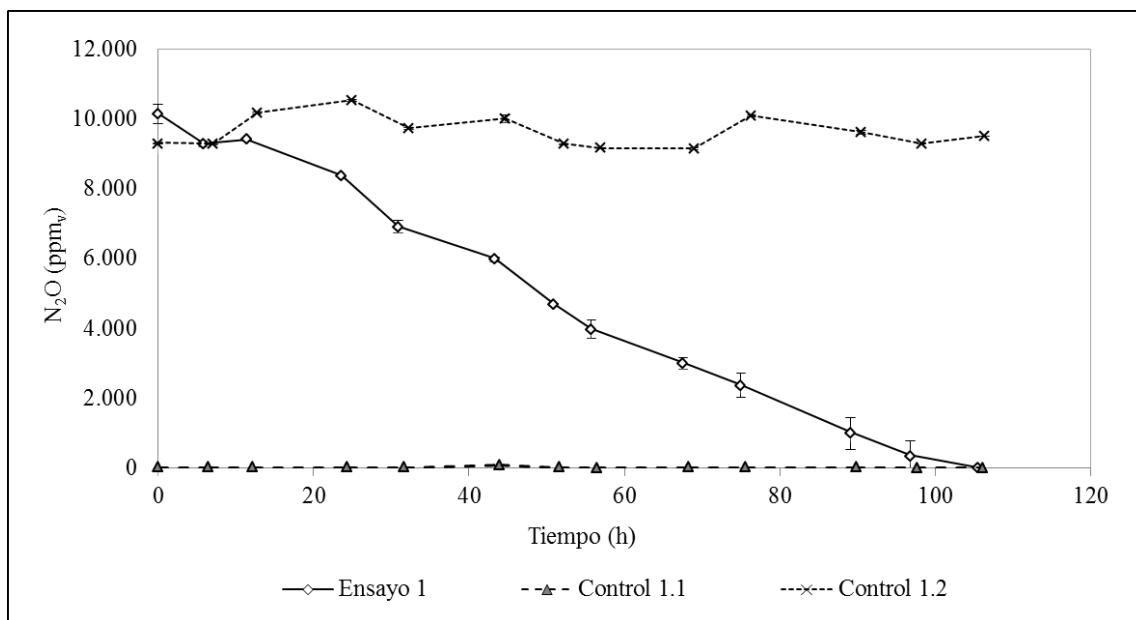


Figura 4. Resultado N₂O vs tiempo ensayo de cinética de degradación de N₂O por desnitrificación.

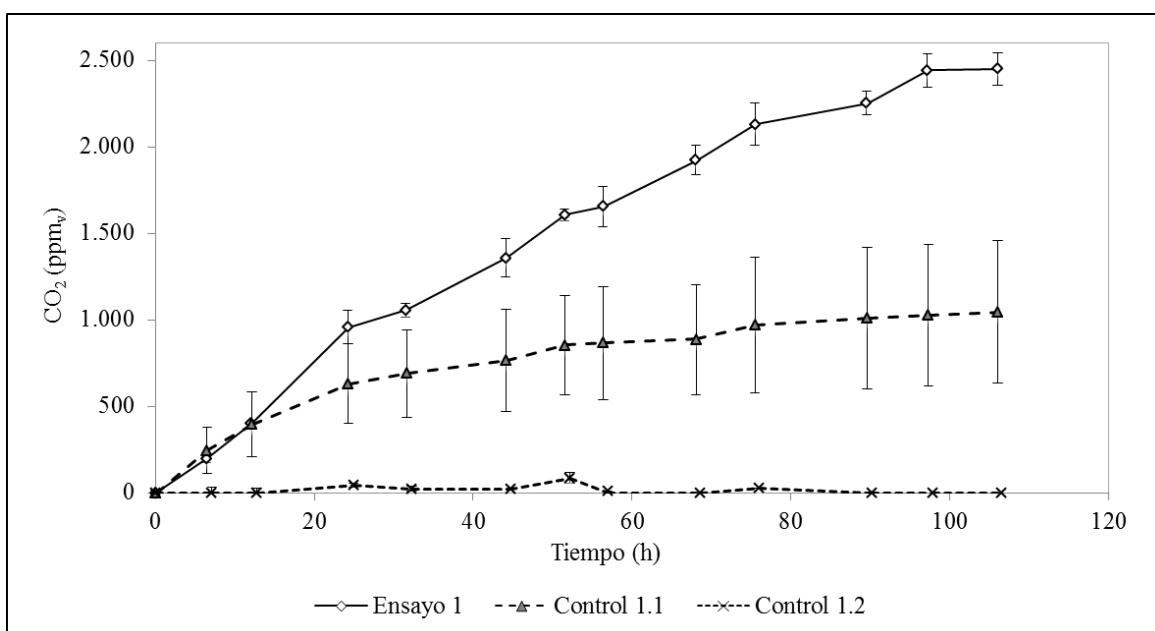


Figura 5. Resultado CO₂ vs tiempo ensayo de cinética de degradación de N₂O por desnitrificación.

Se consiguió la degradación del N₂O con una velocidad promedio de 4,175 mgN₂O/(gSSV•h); el Control 1.1 con biomasa mantuvo valores no detectables de N₂O durante la experimentación y la cantidad de CO₂ producido por decaimiento celular fue un 43 % de la cantidad producida en presencia del N₂O en el final del ensayo. Por otra parte se observa que el Control 1.2, que solo se diferencia del ensayo en la ausencia de biomasa (inoculo), mantuvo una concentración promedio de 9768 ppm_v de N₂O, por lo cual se confirma que la degradación en el ensayo principal fue por la acción biológica y no por otros mecanismos. La detección de CO₂ en el Control 1.2 se encuentra dentro del error experimental del equipo de medición, ya que las últimas 3 mediciones registraron la ausencia de CO₂.

Durante toda la experimentación también se midió la concentración de O₂ en el espacio de cabezas, manteniéndose este en todas las oportunidades por debajo del límite mínimo detectable para todos los casos.

4.2. Ensayo de degradación de N₂O por nitrificación: efecto de la concentración de carbono inorgánico.

Los resultados de los análisis con los equipos de medición de las condiciones iniciales se muestran a continuación:

Medición	N ₂ O (ppm _v)	CI (mg/L)	N-NH ₄ ⁺ (mg/L)
Ensayo 2.1	510,5	26,2	0,0
Ensayo 2.2	524,2	101,3	0,0
Ensayo 2.3	523,0	203,6	0,0
Control 2.1	600,9	203,6	25,7
Control 2.2	560,1	203,6	0,0

Tabla 5. Concentración inicial - Ensayo de degradación de N₂O por nitrificación: efecto de la concentración de carbono inorgánico.

Los resultados del seguimiento de la concentración de N₂O durante 38 días de experimentación se resumen en la siguiente figura:

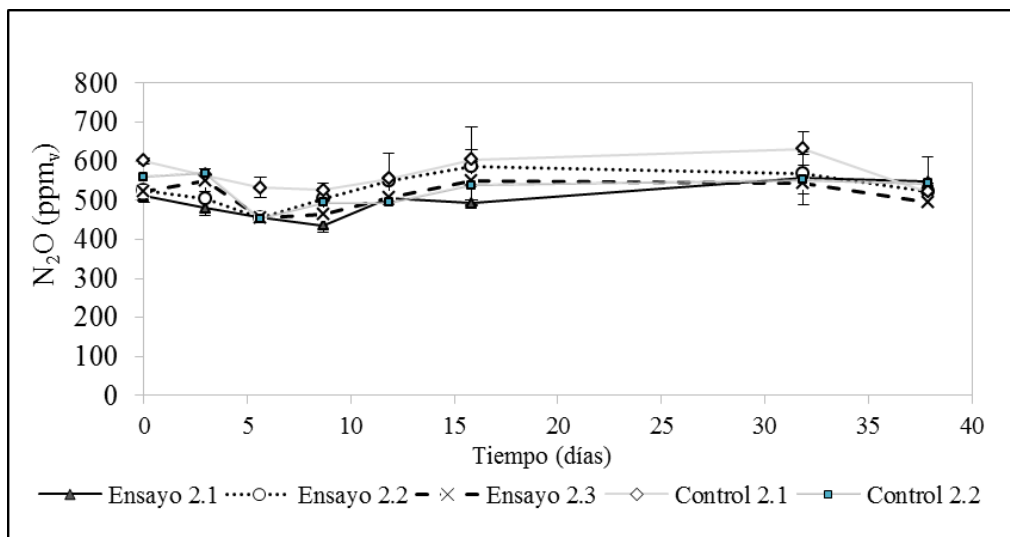


Figura 6. Concentración de N₂O vs tiempo - Ensayo de degradación de N₂O por nitrificación: efecto de la concentración de carbono inorgánico.

Como se puede observar en los resultados, la concentración de N₂O permaneció constante, motivo por el cual no se ha podido demostrar la posibilidad de degradación por nitrificación biológica. Para comprobar la ausencia de inhibición biológica se analizó al final de la experimentación la concentración de NO₂⁻ y NO₃⁻ los cuales se muestran a continuación:

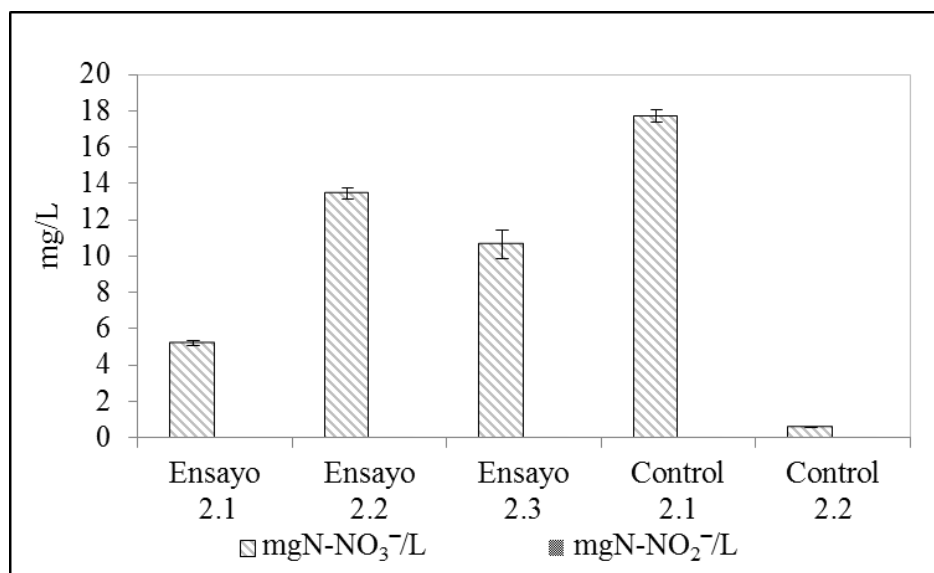


Figura 7. Concentración final de nitritos y nitratos – Ensayo de degradación de N₂O por nitrificación: efecto de la concentración de carbono inorgánico.

En ningún caso se obtuvo una concentración mayor a 0,01 mgN-NO₂⁻/L, y en todos los ensayos con carbono inorgánico y biomasa se evidenció la reacción de nitrificación convencional por la presencia de NO₃⁻. En el Control 2.1 (sin N₂O) se observó la mayor

cantidad de NO_3^- debido a la nitrificación del NH_4^+ . En el Control 2.2 se obtuvo la medición final de $0,53 \text{ mgN-NO}_3^-/\text{L}$ lo cual puede explicarse por error experimental ya que este no contiene compuestos nitrogenados y la fuente de error es la presencia de trazas de la medición del control anterior. Esto demuestra que no existieron limitaciones por inhibición de la reacción de nitrificación.

En resumen no se pudo demostrar la nitrificación del N_2O y por lo tanto no se aprecia ningún efecto del cambio de concentración de carbono inorgánico en la degradación del N_2O . Cabe la pena destacar que de haber existido la degradación del N_2O por nitrificación fuera sido difícil determinar la cantidad de NO_3^- proveniente de dicha reacción en un balance de masa ya que, como se observa al final de la experimentación, existe NO_3^- que puede ser originado por el decaimiento celular.

4.3. Operación de un sistema biológico continuo para la eliminación de N_2O .

Los resultados del mantenimiento operacional y mediciones en el sistema de eliminación de N_2O se muestran a continuación:

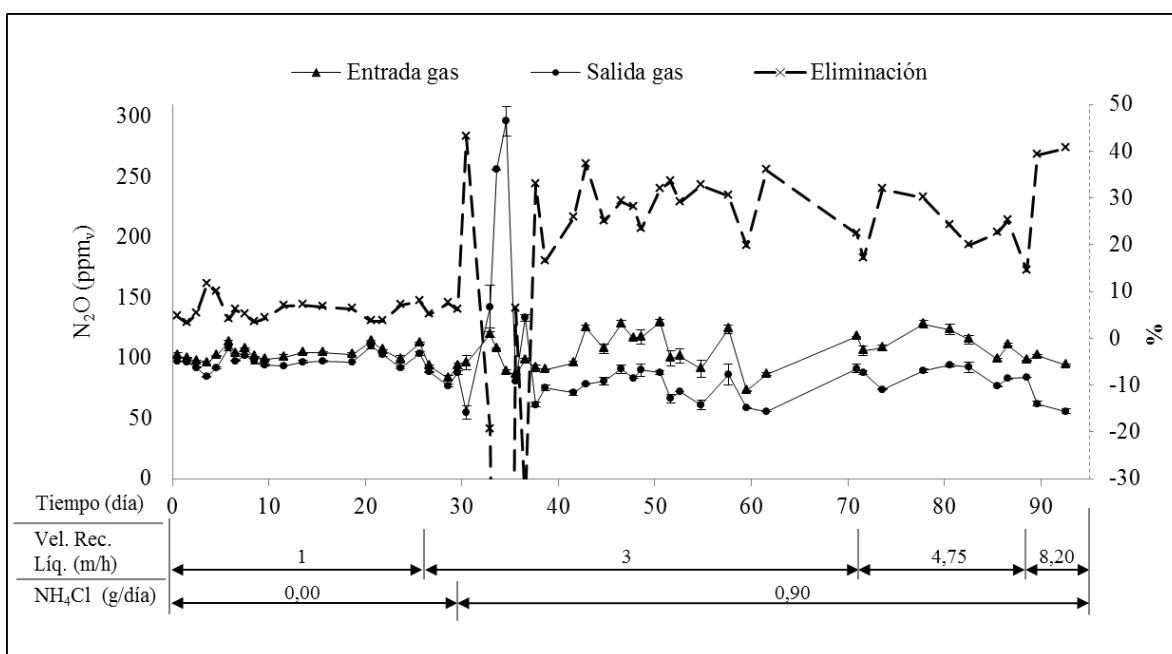


Figura 8. Concentración de N_2O en fase gaseosa de columna de absorción.

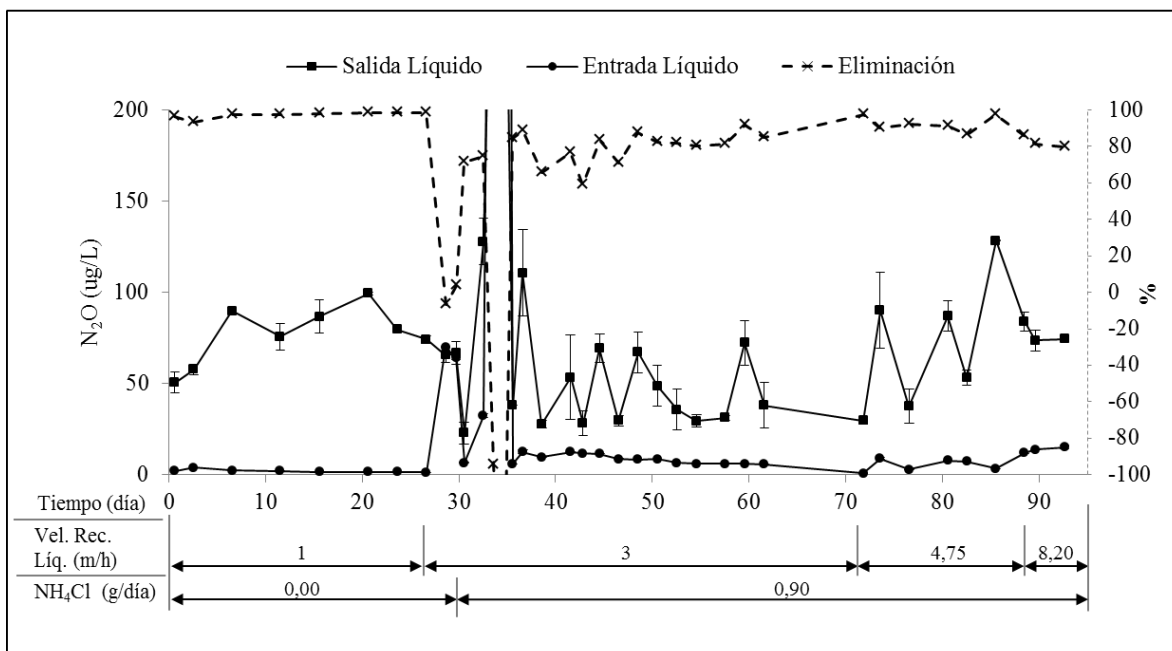


Figura 9. Concentración de N₂O en fase líquida de columna de absorción.

El porcentaje de eliminación de la columna de absorción mostrado en la Figura 8 corresponde con la eliminación global del sistema, esto debido a que la entrada y salida de la fase gaseosa de la columna de absorción son también la única entrada y salida continua del N₂O (ver Figura 3). La adición de NH₄Cl como fuente de nitrógeno se realizó en modo intermitente a partir del día 30 contenido en el remplazo de 0,5 L/día con medio mineral en el tanque agitado.

Durante la primera etapa de operación (A) con una velocidad de recirculación de fase líquida en la columna de absorción 1 m/h se obtuvo un porcentaje de eliminación global promedio de N₂O de $5,87 \pm 2,24$ %, y eficiencia en el tanque agitado de $97,19 \pm 1,75$ %. Debido a esto se decidió incrementar la velocidad de recirculación ya que la limitación del sistema se encontraba en el suministro de N₂O en fase líquida que sale de la columna de absorción para desnitrificación en el tanque agitado.

Al incrementar la velocidad del flujo líquido a 3 m/h (etapa B) se ajustó también la velocidad de flujo de suministro de metanol (CH₃OH) en función de poder consumir en el tanque de desnitrificación el O₂ disuelto en la fase líquida en estado de saturación, más la cantidad medida de N₂O y nitratos en el flujo líquido a la salida de la columna. Durante los 3 días posteriores al cambio operacional se presentó acumulación de carbono orgánico cambiando de 20 mgC/L típico operacional a 500mgC/L, por lo que se determinó que el crecimiento celular estaba limitado y no existían suficientes microorganismos en el sistema como para oxidar todo el CH₃OH y consumir el O₂, por lo que se decidió agregar NH₄Cl como fuente de nitrógeno. Durante esta etapa de operación la cantidad de oxígeno disuelto

se encontró alrededor de 0,4 mgO₂/L en el tanque agitado y por lo tanto se inhibió el proceso de desnitrificación de N₂O.

Desde la tercera etapa de operación (C) se suministró nitrógeno en forma de NH₄Cl para estimular el crecimiento celular, siendo necesarios 6 días de operación para la estabilización del proceso (días 30 a 36, Figuras 8 y 9), lo cual se observó con la disminución de la concentración de carbono orgánico y nitrógeno en el flujo líquido del sistema. El rendimiento global de eliminación de N₂O del sistema promedió 28,05 ± 5,82 % y el tanque agitado presentó una elevada capacidad de desnitrificación de N₂O de 81,47 ± 9,84 %, por lo cual se decidió continuar con el incremento en la velocidad de recirculación de líquido.

Durante la etapa de operación D con velocidad de recirculación de 4,75 m/h se obtuvo un rendimiento de eliminación global de 23,96 ± 5,95 % de N₂O del sistema, con una efectividad de desnitrificación en el tanque agitado de 90,59 ± 4,23 % del N₂O en fase líquida. Esto se debe a que durante esta etapa surgió el problema operacional de compactación del material de soporte compuesto por espuma de poliuretano en la columna de absorción. Esto redujo la superficie de contacto y por lo tanto la velocidad de transferencia gas-líquido de N₂O, reduciendo su eficiencia global de eliminación. En la Figura 9 se puede observar como el N₂O en fase líquida oscila entre los puntos de medición como efecto de la operación de descompactación del material de relleno, operación la cual simplemente consistió en la extracción y reingreso a la columna del material de relleno.

Como evaluación final se experimentó con una velocidad de recirculación de líquido de 8,20 m/h (etapa E), obteniéndose un rendimiento global de eliminación de 39,90 ± 1,09 % de N₂O y una capacidad de desnitrificación de 80,60 ± 1,28 % del N₂O en fase líquida alimentada al tanque agitado. Si bien esta etapa de operación obtuvo los valores más elevados de eliminación global de N₂O, el problema de compactación del material de soporte de la columna de absorción se incrementó, finalizando la experimentación con el resultado de que la capacidad de eliminación de global de N₂O se puede incrementar con esta configuración columna de absorción y tanque agitado utilizando otro material de relleno más estable para evitar la compactación y pérdida de transferencia gas-líquido, la cual resultó ser la principal causa limitante en el tratamiento de N₂O de este estudio.

El resumen de los porcentajes de eliminación de N₂O en cada una de las etapas de operación, omitiendo la etapa B por no presentar desnitrificación y los días necesarios para la estabilización de la etapa C se listan a continuación:

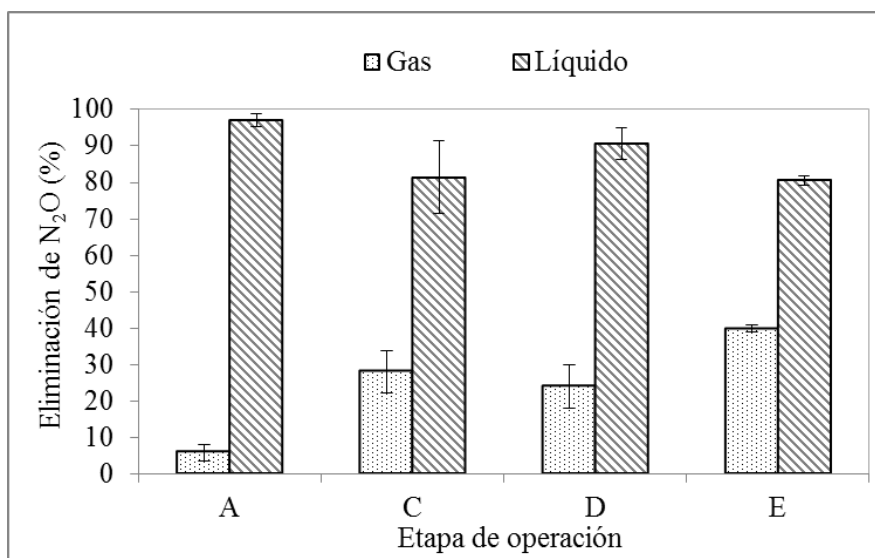


Figura 10. Resumen de porcentaje de eliminación de N₂O por etapa de operación, fase gas y líquido.

De esta investigación se pueden obtener las siguientes relaciones como parámetros de diseño utilizando los resultados obtenidos en la etapa E:

Parámetro	Magnitud	Unidad
Temperatura	30	°C
Concentración de N ₂ O a tratar	100 180	ppm _v mgN ₂ O/m ³
Volumen del sistema	1447	$\frac{mgN_2O \text{ Alimentado}}{h * m^3 \text{ Sistema}}$
Volumen Tanque Agitado/Columna de Absorción	1,5	m ³ /m ³
L/D en Columna de Absorción	4,24	m/m
Velocidad de recirculación de líquido en Columna de Absorción	8,20	m/h
Eliminación global de N ₂ O	39,90	%
Desnitrificación	963	$\frac{mgN_2O \text{ desnitrificado}}{h * m^3 \text{ tanque agitado}}$
Eliminación de N ₂ O en tanque agitado	81	%

Tabla 6. Parámetros de diseño del sistema continuo de eliminación biológica de N₂O.

5. CONCLUSIONES.

Se logró demostrar el consumo de N_2O por la reacción de desnitrificación biológica obteniéndose una velocidad de $4,175 \text{ mgN}_2\text{O}/(\text{gSSV}\cdot\text{h})$, parámetro de importancia para el dimensionamiento de nuevos sistemas biológicos para tratar este gas de efecto invernadero.

No se pudo demostrar el consumo del N_2O por nitrificación como uno de los mecanismos de eliminación biológica, manteniéndose constante la concentración durante 38 días de experimentación con inóculo de fangos activos y nutrientes.

Se operó un sistema biológico de eliminación de N_2O en continuo con resultados de eliminación global de hasta $39,90 \pm 1,09 \%$, siendo la principal limitación del proceso la velocidad de transferencia de N_2O hacia la fase líquida para alimentar al tanque agitado de desnitrificación.

Los resultados obtenidos de esta investigación incrementan el conocimiento de parámetros para el diseño y operación de sistemas con reactores biológicos para eliminación de N_2O , demostrando la factibilidad de la tecnología y reconociendo sus límites como oportunidades aún de ser optimizadas para maximizar su efectividad.

6. REFERENCIAS.

APHA (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed. American Public Health Association, Whashington, D.C.

European Environment Agency (2014) Annual European Union greenhouse gas inventory 1990–2012 and inventory report 2014. Disponible en: <http://www.eea.europa.eu/publications/european-union-greenhouse-gas-inventory-2014> Consultado el 1 de Julio de 2014.

Intergovernmental Panel on Climate Change (2013) Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Disponible en: http://www.climatechange2013.org/images/report/WG1AR5_ALL_FINAL.pdf Consultado el 01 de Junio de 2014.

Intergovernmental Panel on Climate Change (2014) Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change Technical Summary. Disponible en: http://report.mitigation2014.org/drafts/final-draft-postplenary/ipcc_wg3_ar5_final-draft_postplenary_technical-summary.pdf Consultado el 14 de Julio de 2014.

Jeffrey Foley, David de Haas, Zhiguo Yuan, Paul Lant (2009) Nitrous oxide generation in full-scale biological nutrient removal wastewater treatment plants. doi:10.1016/j.watres.2009.10.033

José M. Estrada, N. J. R. Bart Kraakman, Raúl Muñoz, Raquel Lebrero (2010) A Comparative Analysis of Odour Treatment Technologies in Wastewater Treatment Plants. doi:10.1021/es103478j

Juan C. López, Guillermo Quijano, Theo S. O. Souza, José M. Estrada, Raquel Lebrero, Raúl Muñoz (2012) Biotechnologies for greenhouse gases (CH₄, N₂O, and CO₂) abatement: state of the art and challenges. doi: 10.1007/s00253-013-4734-z

Marlies J. Kampschreur, Wouter R.L. van der Star, Hubert A. Wielders, Jan Willem Mulder, Mike S.M. Jetten, Mark C.M. van Loosdrecht (2007) Dynamics of nitric oxide and nitrous oxide emission during full-scale reject water treatment. doi:10.1016/j.watres.2007.08.022

Metcalf y Eddy (2003) Wastewater Engineering Treatment and Reuse (Fourth Edition).

Raúl Muñoz, Theo S.O. Souza, Lina Glittmann, Rebeca Pérez, Guillermo Quijano (2013) Biological anoxic treatment of O₂-free VOC emissions from the petrochemical industry: A proof of concept study. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.05.051

Xiaoding Xu, Hualong Xu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn (2004) SBA-15 based catalysts in catalytic N₂O decomposition in a model tail-gas from nitric acid plants. doi:10.1016/j.apcatb.2004.04.023

Yingyu Law, Liu Ye, Yuting Pan y Zhiguo Yuan (2012) Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes. doi:10.1098/rstb.2011.0317