



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

ELIMINACIÓN DE TRIMETILAMINA EN BIORREACTORES DE BAJO COSTE CON RECUPERACIÓN DE NUTRIENTES

Autor:

Pascual Centeno, Celia

Tutor 1:

Lebrero Fernández, Raquel

Tutor 2:

Muñoz Torre, Raúl

Dpto. Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente
Valladolid, Julio del 2016.

RESUMEN

La trimetilamina es un compuesto orgánico volátil de olor desagradable emitido por industrias como las plantas de procesamiento de pescado o plantas de tratamiento de aguas contaminadas. El tratamiento de estas emisiones en corrientes de aire puede llevarse a cabo mediante un proceso de biodegradación. En este trabajo se estudia la eliminación de trimetilamina mediante dos procesos biológicos diferentes: reactor de columna de burbujeo inoculado con lodos activados y fotobiorreactor de columna de burbujeo con un consorcio de algas-bacterias. Ambos resultan ser eficaces en cuanto a la eliminación de trimetilamina (eliminaciones > 90%), sin embargo el fotobiorreactor alcanza mayores capacidades de eliminación, una mejora de la calidad de los efluentes líquidos emitidos y la posibilidad de revalorizar la biomasa algal producida. Además de un estudio a escala de laboratorio se realizó un escalado para diseño preliminar de una planta con una capacidad de tratamiento de 4000 m³/h contaminados con 500 mg/m³ de trimetilamina.

PALABRAS CLAVE: Fotobiorreactor, trimetilamina, biodegradación, contaminación atmosférica, microalgas-bacterias.

ABSTRACT

Trimethylamine is an odorous volatile organic compound emitted by industries such as fish processing plants or wastewater treatment plants. Treatment of these trimethylamine-loaded air emissions can be performed by biodegradation. In this work the removal of trimethylamine is studied in two different biological processes: a bubble column reactor inoculated with activated sludge and a bubble column and photobioreactor with a consortium of algae and bacteria. Both biotechnologies were effective in the elimination of trimethylamine (removals > 90%), however the photobioreactor reaches higher removal capabilities, improves the quality of the liquid effluents emitted and the possibility of revalorizing the algal-biomass produced. In addition to the laboratory scale study, this report includes a scale-up with a preliminary design of a plant with a treatment capacity of 4000 m³/h polluted with X mg/m³ of trimethylamine.

KEYWORDS: Photobioreactor, trimethylamine, biodegradation, air pollution, microalgae-bacteria.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 7 |
| 1.1 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES..... | 7 |
| 1.2 BIODEGRADACIÓN DE TRIMETILAMINA..... | 8 |
| 1.2.1 ¿QUÉ ES LA TRIMETILAMINA?..... | 8 |
| 1.2.2 MÉTODOS DE ELIMINACIÓN DE TRIMETILAMINA..... | 9 |
| 2. MATERIALES Y MÉTODOS..... | 17 |
| 1.1 INÓCULO Y MEDIO MINERAL..... | 17 |
| 2.2 SISTEMA EXPERIMENTAL..... | 18 |
| 2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... | 21 |
| 2.4 MÉTODOS Y ANÁLISIS..... | 22 |
| 2.5 CÁLCULOS REALIZADOS..... | 23 |
| 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 25 |
| 3.1 ETAPA I..... | 25 |
| 3.1.1 ANÁLISIS DE LA FASE GASEOSA..... | 25 |
| 3.1.2 ANÁLISIS DE LA FASE LÍQUIDA..... | 26 |
| 3.1.3 ENSAYO DE LIMITACIÓN..... | 29 |
| 3.2 ETAPA II..... | 31 |
| 3.2.1 ANÁLISIS DE LA FASE GASEOSA..... | 31 |
| 3.2.2 ANÁLISIS DE LA FASE LÍQUIDA..... | 32 |
| 3.3 COMPARATIVA ENTRE ETAPAS..... | 35 |
| 3.4 EXPERIMENTACIÓN EN CURSO..... | 37 |
| 4 DISEÑO A ESCALA INDUSTRIAL..... | 39 |
| 4.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO..... | 39 |
| 4.2 DISEÑO DE LA COLUMNA DE BURBUJEO..... | 41 |

| | |
|---|----|
| 4.3 DISEÑO DEL COMPRESOR..... | 43 |
| 4.4 DISEÑO DEL SEDIMENTADOR..... | 44 |
| 4.5 DISEÑO DEL SISTEMA DE BOMBEO..... | 44 |
| 5. CONCLUSIONES..... | 47 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 49 |
| ANEXOS..... | 51 |
| ANEXO A..... | 53 |
| A.1 DIAGRAMA DE BLOQUES..... | 53 |
| A.2 DIAGRAMA DE FLUJO..... | 55 |
| ANEXO B..... | 57 |
| B.1 CÁLCULOS PARA EL DISEÑO DE LA COLUMNA DE BURBUJEO..... | 57 |
| B.2 CÁLCULOS PARA EL DISEÑO DEL COMPRESOR..... | 59 |
| B.3 CÁLCULOS PARA EL DISEÑO DEL SEDIMENTADOR..... | 60 |
| B.4 CÁLCULOS PARA EL DISEÑO DEL SISTEMA DE BOMBEO..... | 62 |

1. INTRODUCCIÓN

1.1 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

Los COVs, también llamados VOC (por sus siglas en inglés), son compuestos orgánicos constituidos fundamentalmente por carbono, que tienen a 20°C una presión de vapor igual o mayor a 0,01 kPa, o una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso. Se caracterizan por sus bajos puntos de ebullición (Guenther y col., 1995). El término COV agrupa a una gran cantidad de tipos de compuestos químicos, entre los que se incluyen los hidrocarburos alifáticos y aromáticos (clorados o no), y otros compuestos como aldehídos, cetonas, éteres, ácidos y alcoholes.

La presencia de COVs en el aire se ha relacionado con una serie de efectos adversos para la salud a corto y largo plazo, incluyendo cáncer, daños en el hígado y daño renal. Los riesgos para la salud de la inhalación de cualquier producto químico dependen de su concentración en el aire y del tiempo de exposición, así como de la frecuencia respiratoria de las personas que la inhalan. Los COVs combinados con los óxidos de nitrógeno reaccionan para formar ozono troposférico en las capas bajas de la atmósfera, o el smog. Este término se usa para designar la contaminación atmosférica que se produce en algunas ciudades como resultado de la combinación de unas determinadas circunstancias climatológicas y unos concretos contaminantes (Rajibur y Kang., 2014).

Los COVs son liberados por la quema de combustibles, como gasolina, madera, carbón o gas natural. También son liberados por disolventes, pinturas, pegamentos y otros productos empleados y almacenados en los hogares y centros de trabajo. La mayoría de los compuestos orgánicos volátiles son peligrosos contaminantes del aire. Muchos compuestos orgánicos volátiles se usan comúnmente en disolventes de pintura y de laca, repelentes de polillas, aromatizantes del aire, materiales empleados en pasatiempos, conservantes de madera, sustancias en aerosol, disolventes de grasa, productos de uso en la industria automovilística y líquidos para la industria de lavado en seco (Sánchez y Alcántara., 2007)

1.2. BIODEGRADACIÓN DE TRIMETILAMINA.

1.2.1 ¿QUÉ ES LA TRIMETILAMINA?

La trimetilamina (TMA) es una sustancia que se presenta en forma líquida o gaseosa, incolora y de olor característico conocido como “olor a pescado” o “a pescado podrido” cuando se encuentra a bajas concentraciones, mientras que a altas concentraciones posee un olor similar al amoníaco (Hernández., 2002) (Tabla 1).

En comparación con el amoníaco, la TMA puede ser percibida y detectada en distancias mayores debido a sus características, incluyendo un olor intenso persistente y umbrales de detección de olor muy bajos (Xue y col., 2013).

Se extrae de organismo vivos como algunos peces, de la raíz de la remolacha y específicamente se suele obtener a partir del amoníaco. Su estructura química está formada por un átomo de nitrógeno, tres de carbono y nueve de hidrógeno, es decir, consiste en una amina terciaria sustituida con tres grupos metilo (Figura 1):

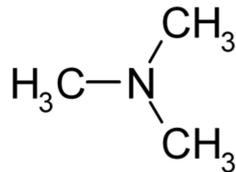


Figura 1: Estructura química de la trimetilamina

Tabla 1: Propiedades físicas y químicas de la TMA

| | |
|--------------------------|-------|
| Densidad (g/L) | 670 |
| Masa molar (g/mol) | 59,11 |
| Punto de fusión (°C) | -118 |
| Punto de ebullición (°C) | 3 |
| Pk _a | 9,87 |

La TMA se utiliza industrialmente en la producción de alimentos animales o como fertilizante de plantas. Las emisiones de este tipo de industrias, como fábricas de harina de pescado, plantas de tratamiento de aguas contaminadas, vertederos y naves de ganado de industrias, pueden causar un olor muy desagradable y molesto para la población debido a la presencia de trimetilamina (Kuo-Ling Ho y col 2008). Debido a sus propiedades potencialmente tóxicas y probablemente cancerígenas, la TMA plantea graves problemas ecológicos y ambientales y se considera un importante contaminante ambiental (Roseiro y col., 1999).

1.2.2 MÉTODOS DE ELIMINACIÓN DE TRIMETILAMINA

Debido a las molestias generadas por este tipo de emisiones, en muchas ocasiones es necesario instalar sistemas de tratamiento para la eliminación de este compuesto de la corriente gaseosa antes de ser emitida a la atmósfera. En este sentido existen diferentes métodos físico-químicos y biológicos para degradar la trimetilamina. A continuación se va a realizar una breve explicación sobre estos métodos.

A- Tratamientos fisicoquímicos

- Combustión térmica

Consiste en la degradación de COVs a alta temperatura empleando como comburente el oxígeno del aire. Los principales productos del proceso de combustión son N_2 , CO_2 y agua, pero también resultan NO_x , gases muy tóxicos causantes de problemas medioambientales como son la lluvia ácida, el smog fotoquímico y el efecto invernadero.

- Combustión catalítica:

Se trata de la combustión de trimetilamina con aire sobre un lecho catalítico sólido. La temperatura de operación es inferior a la de la combustión térmica. Además reduce los gastos energéticos respecto de la anterior así como la emisión de NO_x . En este proceso se trabaja con caudales bajos en comparación con otros procesos físico-químicos de tratamiento de gases, teniendo un límite de unos $40000 \text{ Nm}^3/\text{h}$, y para unas concentraciones bajas de trimetilamina ($0,1$ a 10 g/Nm^3). Para el catalizador, suelen emplearse metales nobles como el platino, el paladio, la plata o el oro, que van aleados con otros metales como el osmio. En estudios previos se ha observado que la trimetilamina se elimina eficazmente sobre catalizadores basados en oro. El oro en óxidos de hierro y níquel ferritas muestra una actividad de oxidación alta debido a sus fuertes afinidades con el nitrógeno. La descomposición oxidativa de trimetilamina a temperaturas por debajo de 100°C sobre $Au / NiFe_2O_4$ produce principalmente N_2 y CO_2 , mientras que sobre catalizadores de Pd y Pt se produce principalmente N_2O a temperaturas más altas. Estos autores también observaron una reducción eficaz de la trimetilamina a CO_2 sobre un catalizador formado por un componente binario de $Au / Fe_2O_3-Ir / La_2O_3$ capaz de proporcionar una oxidación completa a 200°C . (Scirè y Liotta, 2012).

El hecho de trabajar con un lecho catalítico incrementa el coste de la operación, puesto que supone trabajar con metales caros lo que hace que esta operación pueda no ser económicamente viable. Además los catalizadores pierden su actividad con el tiempo por varias razones

(envejecimiento térmico, taponamiento físico de los poros, por reaccionar con determinadas sustancias formando compuestos químicos que no reaccionan con el oxígeno ni con los hidrocarburos, etc.) y deben ser repuestos.

- Eliminación por adsorción.

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material. En este caso se trata de una adsorción física que consiste en una transferencia desde la fase gas hacia la fase sólida (un material adsorbente) de las moléculas de trimetilamina. El material adsorbente es mucho más económico que el catalizador de la oxidación catalítica, pero tiene el inconveniente de que también se satura y debe ser repuesto o regenerado. Es muy común en este tipo de operaciones trabajar en semicontinuo, de tal manera que se dispone de un lecho en operación y un lecho en regeneración. Cuando el lecho de operación se satura, el lecho en regeneración pasa a estar en operación y viceversa. Los adsorbentes más utilizados suelen ser zeolitas, polímeros y resinas y principalmente carbón activo. El lecho se regenera aumentando la temperatura y pasando a través de él una corriente de vapor de agua o nitrógeno.

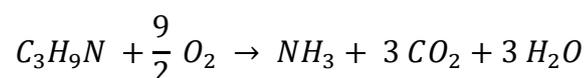
B- Tratamientos biológicos

El tratamiento biológico se basa en la degradación por reacción bioquímica de un compuesto contaminante mediante la acción de microorganismos, que lo convierten en productos inocuos. La comunidad microbiana se encuentra en forma de biopelícula o en suspensión en una fase líquida, por lo que es necesario transferir en primer lugar el contaminante desde la fase gaseosa.

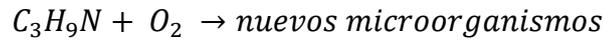
Muchos microorganismos, tales como *Paracoccus*, *Hyphomicrobium*, *Pseudomonas*, *Methylophilus*, *Arthrobacter*, *Aminobacter*, *Haloanaerobacter* y *Bacillus* pueden utilizar la TMA como su única fuente de carbono y energía (Ying y col., 2007).

Así, los microorganismos heterótrofos tienen la capacidad de utilizar la TMA mediante dos vías metabólicas (Arriaga, 2010):

-Catabolismo: Parte de la trimetilamina es empleada como fuente de energía oxidándose en el curso de la ruta catabólica a amoníaco y produciendo ATP.



-Anabolismo: La TMA es utilizada como fuente de carbono durante el proceso anabólico destinada al crecimiento celular.



El tratamiento biológico de COVs presenta numerosas ventajas respecto a los tratamientos físico-químicos, al operar a presión y temperatura ambiente, no generar subproductos tóxicos, evitar el empleo de compuestos químicos, reducir los costes energéticos y ser más respetuosos con el medio ambiente (Estrada y col., 2010).

Los procesos de degradación biológica pueden ser implementados en distintos tipos de biorreactores, cumpliendo todos ellos los siguientes requisitos:

- En los biorreactores con la biomasa suspendida, los microorganismos deben mantenerse uniformemente distribuidos en todo el volumen de cultivo mediante una adecuada agitación a fin de prevenir la sedimentación o flotación.
- La fuente de carbono (trimetilamina) y otros nutrientes deben ser suministrados de manera que satisfagan el consumo de los microorganismos.

Los principales tipos de biorreactores se mencionan a continuación:

- **Biorreactor de tanque agitado:** Se trata de un tanque de reacción en el cual un agitador es el encargado de proporcionar una mezcla homogénea en su interior, por lo tanto la agitación es de tipo mecánica. El agitador suele ser de tipo turbina de disco, de palas planas o de hélice. Este tipo de reactores proporcionan una gran flexibilidad de operación puesto que el proceso queda controlado por la agitación y el flujo de gas, sin embargo son mecánicamente complejos y la transferencia de materia (TMA de la fase gas al cultivo en suspensión) quedará limitada por el diseño de la turbina y por el difusor empleado para introducir la corriente gaseosa.

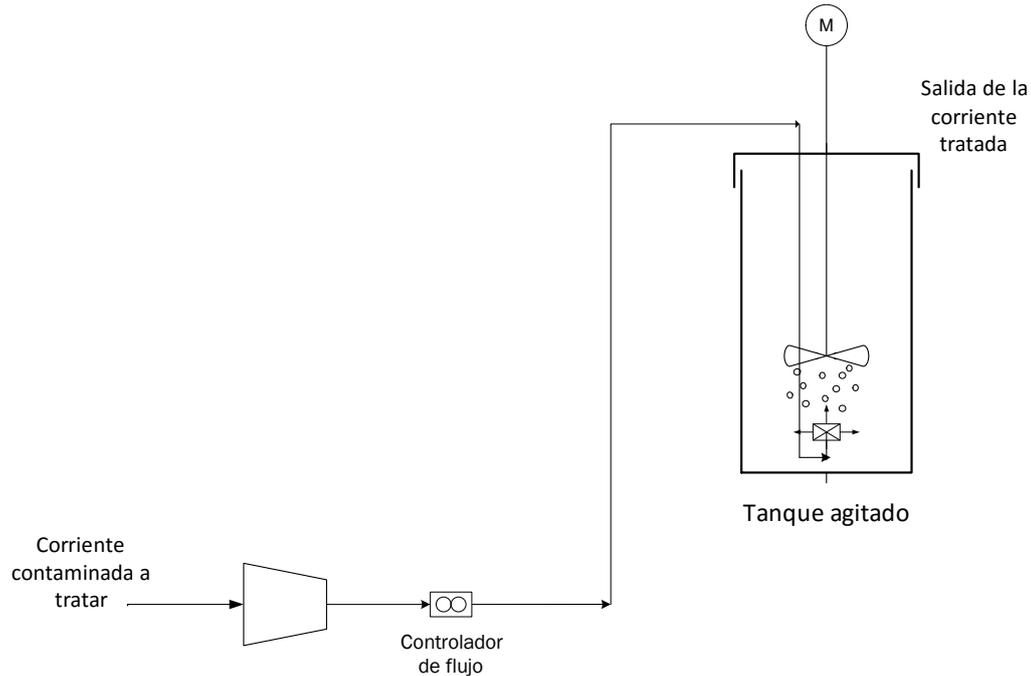


Figura 2. Diagrama simplificado de un biorreactor de tanque agitado para tratamiento de contaminantes gaseosos

- **Biofiltro:** En este tipo de reactor se emplea un soporte orgánico y/o inerte para hacer crecer la biomasa en forma de un lecho filtrante fijo, regándose agua o una solución de nutrientes de forma periódica o continua sobre el lecho. En estos casos se habla de microorganismos inmovilizados, que se unen al soporte físicamente atrapados en matrices o membranas. Este mecanismo tiene como ventaja la capacidad de trabajar con altas concentraciones de microorganismos en volúmenes reducidos y les proporciona una mayor resistencia a las variaciones del pH y temperatura y ante los efectos tóxicos de otros compuestos. Los biofiltros percoladores son preferidos frente a los biofiltros por la continua recirculación de líquido, que ayuda a evitar sequedad del material de empaque y facilita la eliminación de los metabolitos que se hayan podido generar durante la degradación del contaminante. El principal problema de los biofiltros es la colmatación del lecho y por consiguiente el aumento de caída de presión y formación de caminos preferenciales, y la degradación del lecho o pérdida de las propiedades físicas, sobre todo en lechos orgánicos (Xue y col., 2013)

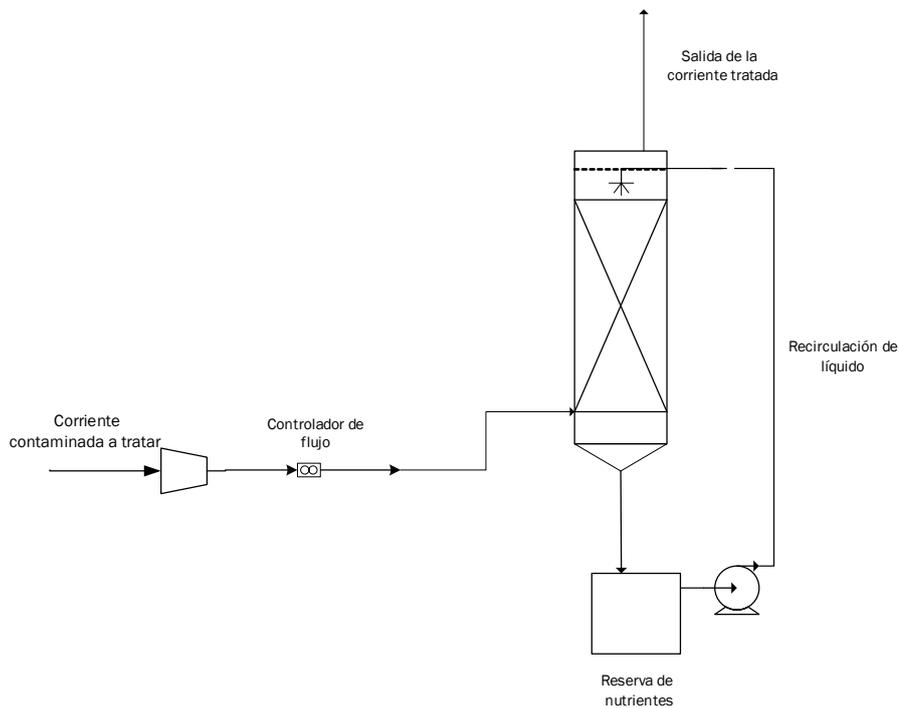


Figura 3 Diagrama simplificado de un biofiltro percolador para tratamiento de contaminantes gaseosos

- **Air-lift:** En este caso la agitación es neumática. Está formado por un deflector que divide al reactor en dos zonas conectadas hidráulicamente en el fondo y en la parte superior. En una de las zonas se suministra la corriente gaseosa (zona de ascenso) sobre la fase líquida. Esto provoca que en la zona ascendente haya una menor densidad del fluido debido a la captura de parte de la fase gaseosa, y esta diferencia de densidades entre ambas zonas provoca la circulación axial de la fase líquida entre ambas zonas de forma cíclica. Este tipo de reactor mejora la mezcla homogénea del líquido y la velocidad de transferencia de oxígeno y del contaminante a tratar. Además la energía consumida es moderada, asociada únicamente a la compresión del aire, a diferencia de los reactores de tanque agitado que al tener agitación mecánica también tienen un consumo debido a la potencia del agitador. Sin embargo podemos encontrar complicaciones a la hora del diseño, puesto que se trata de una estructura más compleja que las anteriores.

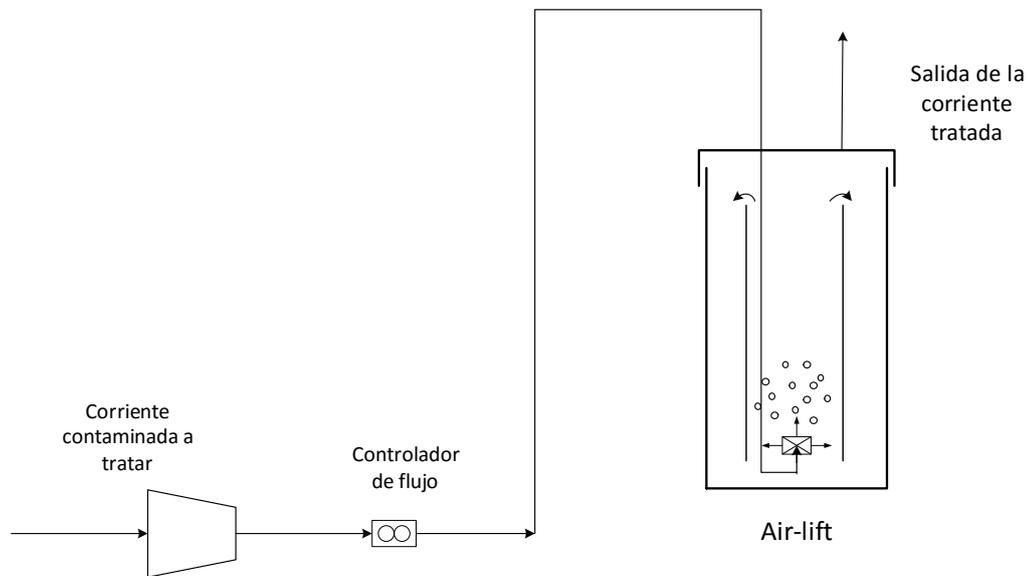


Figura 4 Diagrama simplificado de un air-lift para tratamiento de contaminantes gaseosos

- **Columna de burbujeo:** Consiste en un tanque cilíndrico provisto en su base inferior por un difusor que burbujea sobre la fase líquida la alimentación gaseosa, por lo tanto consta de una agitación neumática. El gas se dispersa en pequeñas burbujas a través de la fase líquida aumentando el área de contacto entre ambas fases, mejorando así la transferencia de materia. Es corriente a nivel industrial trabajar con varios difusores a lo largo de la columna que redistribuyan el gas en la fase líquida para mantener la uniformidad de la mezcla. Comparte muchas de las características del air-lift pero con un diseño de mayor sencillez.

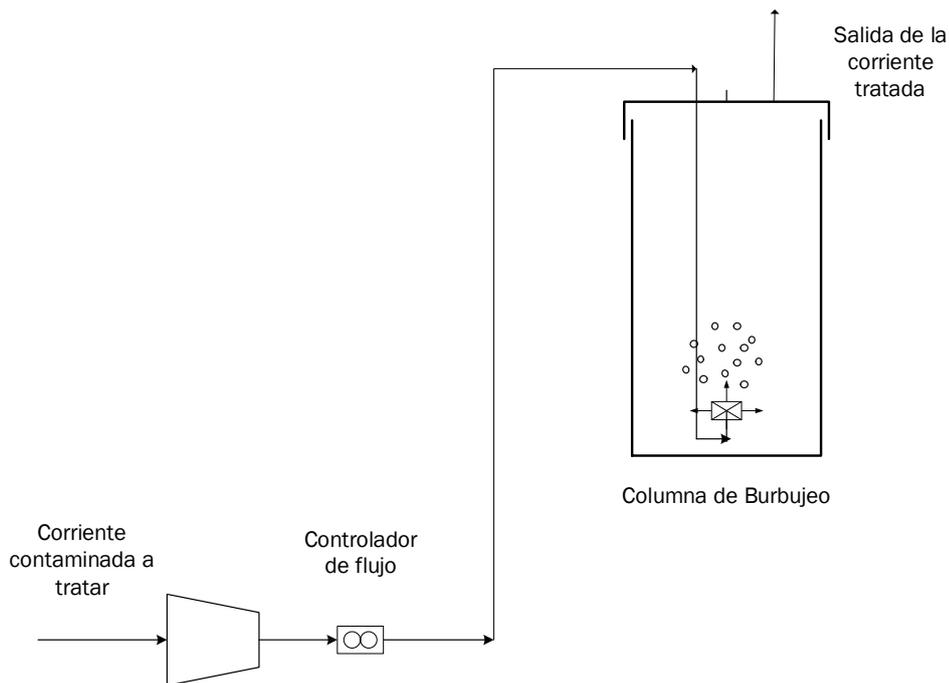


Figura 5 Diagrama simplificado de una columna de burbujeo para tratamiento de contaminantes gaseosos.

En general, los biorreactores de agitación neumática presentan un mayor interés por su menor consumo energético, su gran capacidad para tratar altas cargas de gas, especialmente en el air-lift, y la mejor distribución tanto del contaminante a tratar como de los nutrientes en el medio gracias a la turbulencia proporcionada por la agitación.

Sin embargo, a pesar de estas ventajas, la degradación biológica de TMA en corrientes gaseosas únicamente se ha realizado hasta el momento en biorreactores empacados, como biofiltros y biofiltros percoladores. Por ejemplo, Ho y col. (2008) emplearon un biofiltro de carbón activado granular inoculado con *Paracoccus sp.* CP2 inmovilizado para el tratamiento de una corriente con una mezcla de entre 10000 y 250000 mg/m³ de TMA, dimetilamina (DMA), y metilamina (MA). Estos autores obtuvieron eficacias de eliminación (RE) del 85% para la TMA, y observaron una acumulación de amoníaco en el biofiltro y unas emisiones en el gas de salida de 205000 ± 14000 mg/m³. Ying y col. (2007) compararon la eficacia de dos biofiltros rellenos de compost (BC) y de lodo deshidratado (BL) para la eliminación de concentraciones entre 19 y 57 mg/m³ de TMA, con un tiempo de residencia del gas de 60 s. En ambos casos, obtuvieron eficacias del 100 y del 90% para las concentraciones menor y mayor, respectivamente. De nuevo estos autores observaron la acumulación de amoníaco generado en la degradación de TMA, siendo mayor en el BL.

Como se puede observar de los experimentos anteriores, si bien la eficacia de eliminación de TMA en los biofiltros es elevada, la acumulación del amoníaco, subproducto de la biodegradación de la TMA, puede generar importantes problemas de toxicidad. Por ello, otros autores han implementado el proceso de biodegradación de TMA en biofiltros percoladores, donde la fase líquida que circula de manera continua permite retirar el NH_3 generado. Por ejemplo, Xue y col. (2013) estudiaron la aplicación de un biofiltro percolador a la eliminación de los compuestos odoríferos de una emisión de un proceso de compostaje, entre los que se encontraba la TMA. Estos autores observaron eficacias de eliminación del 100% para la TMA junto al lavado completo del amoníaco. De forma similar, Wan y col. (2011) alcanzaron la eliminación completa de la TMA en un biofiltro percolador empacado con partículas cerámicas cuando operaba a tiempos de residencia de 110 s y concentraciones de entrada de TMA de 300 mg/m^3 .

Hasta el momento todos los estudios realizados para la degradación de TMA se han llevado a cabo empleando bacterias para su eliminación. Sin embargo, desde hace unos años, son muchos los investigadores que estudian la posibilidad de emplear microalgas, bien de forma aislada o en consorcio con bacterias, para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (Muñoz y Guieysse., 2006). El empleo de microalgas tiene numerosas ventajas sobre los sistemas exclusivamente bacterianos. Por un lado, la biomasa generada en el proceso biológico tiene valiosas aplicaciones posteriores (biofuel, producción de biogás mediante digestión, alimento de animales, etc.). Por otro lado, en un consorcio de microalgas y bacterias, una parte del oxígeno requerido para la degradación aerobia es proporcionado por las microalgas durante la fotosíntesis, reduciendo así las necesidades de aireación (Muñoz y Guieysse., 2006).

Así, estudios recientes han demostrado que cuando se utilizan los métodos adecuados para su cultivo, es posible emplear microalgas para producir el O_2 requerido para las bacterias para biodegradar contaminantes peligrosos tales como hidrocarburos aromáticos policíclicos, compuestos fenólicos, y disolventes orgánicos, y a su vez estas microalgas emplean el CO_2 liberado de la respiración bacteriana reduciendo su emisión a la atmósfera (Figura 6).

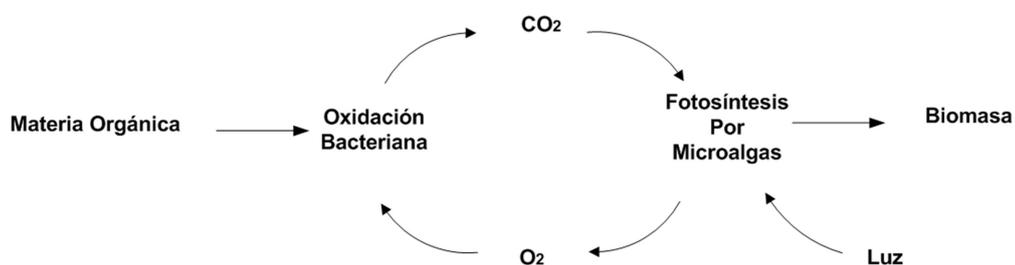


Figura 6. Diagrama del ciclo algas-bacterias.

En este proyecto se evaluará comparativamente la eficacia de tratamiento de TMA en un biorreactor de bacterias y un biorreactor de algas-bacterias de tipo columna de burbujeo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 INÓCULOS Y MEDIO MINERAL

En el estudio del tratamiento de la corriente gaseosa de trimetilamina mediante biodegradación se emplearán dos inóculos:

- a) Lodos activados de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) de Valladolid. Para su inoculación, se toman 2 L del lodo aerobio, se centrifugan a 10000 rpm durante 10 minutos y se resuspende el pellet obtenido en 1 L de medio mineral. Este volumen se diluye en el reactor con medio mineral hasta llegar a 4 litros de volumen útil, correspondiendo a una concentración de sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV) de 2,79 y 2,13 g/L, respectivamente.
- b) Inóculo mixto de lodos y algas

En la segunda etapa experimental se trabaja con un consorcio de algas y bacterias. Las microalgas empleadas provienen de un reactor de purificación de biogás, dedicado a la eliminación del CO₂ y el H₂S del biogás formado en digestiones anaerobios y que emplea como medio de cultivo el efluente líquido que proviene de esta misma digestión. El inóculo se caracterizó por una concentración de SST de 1,62 g/L y SSV de 1,48 g/L. Las bacterias se obtienen de un lodo activo de la EDAR de Valladolid de la misma procedencia que el empleado en la etapa anterior, siendo las concentraciones de SST y SSV de 6,76 y 5,16 g/L, respectivamente. Se centrifuga 1 litro de cada cultivo para eliminar el sobrenadante (a 10000 rpm durante 10 minutos), resuspendiendo la biomasa en 1 L de medio mineral, completando hasta 4 litros de reactor (volumen útil) con medio mineral nuevo. Las concentraciones finales de SST y SSV en el reactor son 2,18 y 1,16 g/L, respectivamente.

El medio mineral de operación empleado en ambas etapas posee la siguiente composición:

Tabla 2: Composición del medio mineral empleado en la experimentación

| Medio mineral | | |
|-----------------|---|-----------|
| Componentes | Concentración (g/L) | |
| Macronutrientes | Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O | 6,15 |
| | KH ₂ PO ₄ | 1,52 |
| | MgSO ₄ · 7H ₂ O | 0,2 |
| | CaCl ₂ | 0,038 |
| Micronutrientes | Solución SL4 | 10 (mL/L) |

Tabla 3. Composición de la solución de SL4 empleada en la elaboración del medio mineral.

| Solución de SL4 | |
|---------------------------------------|---------------------|
| Componentes | Concentración (g/L) |
| EDTA | 0,5 |
| FeSO ₄ · 7H ₂ O | 0,2 |
| ZnSO ₄ · 7H ₂ O | 0,01 |
| MnCl · 7H ₂ O | 0,003 |

El pH final del medio es de 7.

Todos los reactivos químicos empleados para la preparación del medio fueron adquiridos en Panreac (Barcelona, España) y la solución de trimetilamina al 45% (w/w) fue obtenida de la casa Sigma-Aldrich (España).

2.2. SISTEMA EXPERIMENTAL

El sistema experimental empleado se representa en las Figuras 7 y 8. Está compuesto por:

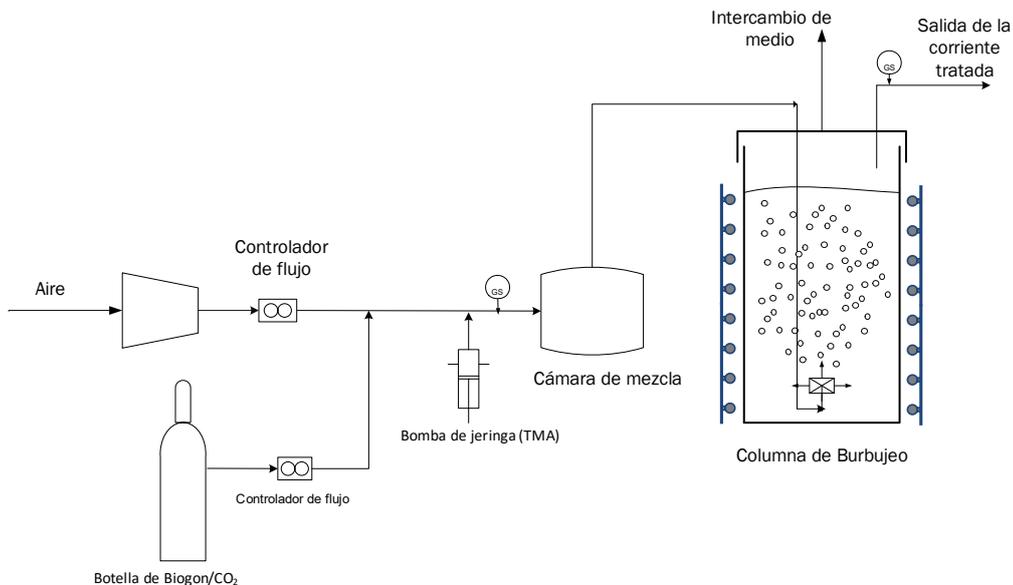


Figura 7. Diagrama del sistema experimental empleado en el laboratorio. El símbolo GS representa los puntos de muestreo del gas.

- Manorreductor: Regula la presión de la corriente de aire exterior que proporciona un compresor de uso común de las instalaciones del laboratorio. Se emplea un manorreductor de la casa Pneumax.
- Bomba de jeringa (1): Se trata de una bomba de infusión de jeringa diseñada para el suministro de pequeñas cantidades de una solución líquida en largos periodos de tiempo y con elevada precisión. En este trabajo experimental, se emplea para inyectar la solución acuosa de trimetilamina al 45% en una corriente de aire con el fin de evaporar la solución en dicha corriente. Se trabaja con un modelo Fusion 100 Syringe Pump; de la casa Chemyx, con un rango de flujo de 0,1 a 102 mL/min.
- Rotámetro (2): Instrumento empleado para regular el caudal de la corriente gaseosa de entrada al reactor. Se trata de un tubo cilíndrico de vidrio guiado, incorporado en una carcasa sobre la que se acopla la válvula para regular el flujo. En la primera etapa del experimento se emplea un solo rotámetro de 5 L/min para regular el flujo de aire, mientras que en la segunda etapa se introduce en el montaje un segundo rotámetro de 1,2 L/min para regular el flujo de CO₂. Los rotámetros empleados pertenecen a la casa Aalborg.
- Cámara de mezcla (3): Recipiente de aproximadamente 10 litros cuya finalidad es homogeneizar la corriente de entrada al reactor, permitiendo una mejor volatilización de la solución de trimetilamina y mejorando su mezcla con la corriente de aire y, en la segunda etapa, con el CO₂.
- Biorreactor/Fotobiorreactor (4): Consiste en un tubo cilíndrico de 9,4 cm de diámetro y 58 cm de alto, con un volumen útil de trabajo de 4 L, fabricado con metacrilato para dejar paso a la radiación de las luces LED necesaria para las microalgas en la segunda etapa del experimento y cerrado con un tapón de 14 cm. Dispone de tres tuberías metálicas verticales que atraviesan el tapón: una de ellas finaliza en la base inferior del reactor con un difusor para la entrada de la alimentación gaseosa. Una segunda tubería se identifica con la salida del gas tratado del sistema, y la tercera de una longitud intermedia se emplea para el intercambio de medio mineral. El cilindro se encuentra encajado en un prisma de base cuadrada con cuatro tubos reflectores alrededor de los cuales se enrollan 4 bobinas de luces LED, empleadas en la segunda etapa de la experimentación.
- Tomamuestras de gas (5): El sistema dispone de dos tomamuestras, a la entrada y a la salida del reactor, para poder analizar las concentraciones de trimetilamina, CO₂ y O₂.
- Sistemas de ventilación (6): La corriente gaseosa de salida del reactor se expulsa del sistema mediante un extractor que impulsa dicha corriente al exterior. Por otro lado el sistema dispone de un ventilador cuyo objetivo es el

mantenimiento de la temperatura del medio de reacción, refrigerando los alrededores para evitar el sobrecalentamiento debido a las luces LED en la segunda etapa del experimento.

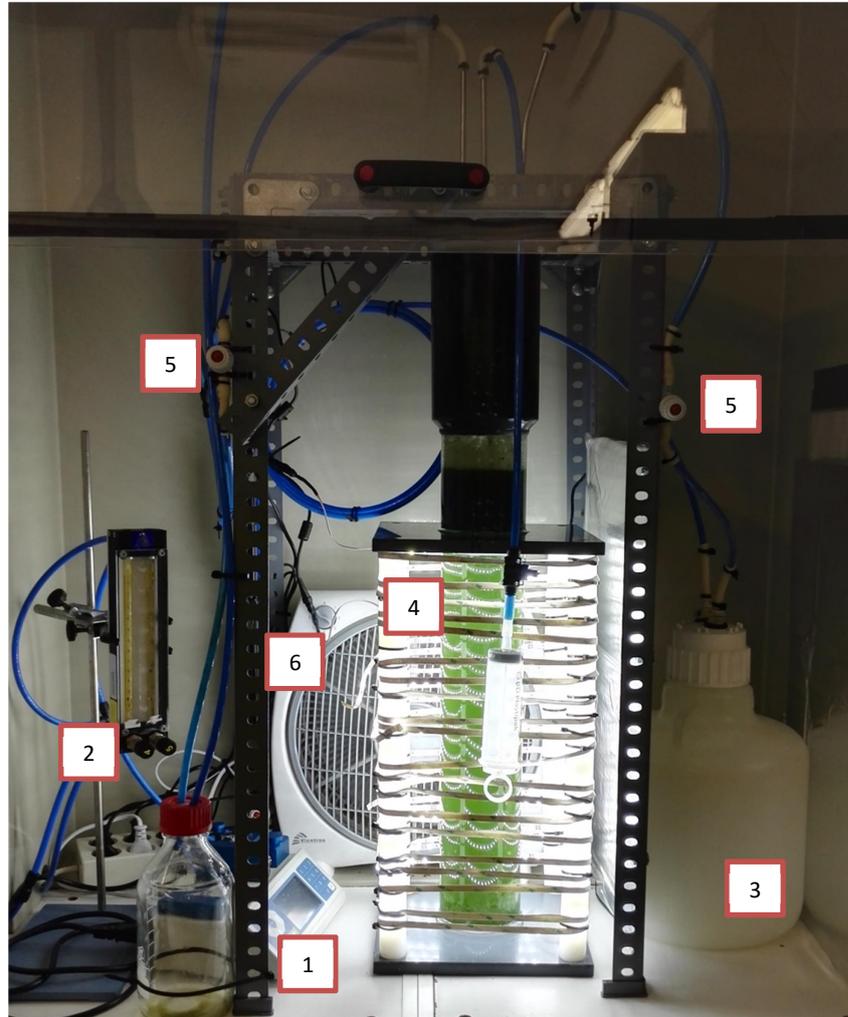


Figura 8. Imagen del sistema experimental utilizado

2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La corriente contaminada de TMA alimentada al reactor se obtiene inyectando a una corriente de aire exterior de 2 L/min un flujo determinado de este componente en fase líquida, alcanzando una concentración de entrada de $558,2 \pm 78,2$ mg/m³ similar a las encontradas en emisiones reales. Esta corriente gaseosa se lleva a una cámara de mezcla (tiempo de residencia de 5 s) para garantizar la homogeneización de la misma, antes de introducirla en la base del reactor a través del difusor de piedra pómez (diámetro de poro de 10 μ m). El tiempo de residencia del gas en la columna vacía (EBRT) fue de 2 minutos.

Etapas I

Tras la inoculación del sistema con el lodo activo de la depuradora (inóculo 1), se operó el reactor durante 78 días con un intercambio diario de medio mineral de 250 mL, equivalente a una tasa de dilución de 0,0625 d⁻¹. Durante los primeros días de operación toda la biomasa se devolvía al biorreactor tras centrifugación del medio de cultivo extraído (equivalente a un tiempo de retención de sólidos infinito) para su acumulación. Este procedimiento se mantuvo hasta alcanzar un valor de ~ 3 g SSV/L en el biorreactor. Alcanzada esta concentración de biomasa, se operaron los días 50-78 con una tasa de intercambio de sólidos de 75 mL/d (tiempo de retención celular = 53,3 días), con el objetivo de mantener constante la concentración de sólidos en el biorreactor.

ETAPA II

En la segunda etapa del experimento, a la corriente gaseosa contaminada con trimetilamina se le añade una fuente de CO₂ para que la microalgas puedan emplearlo como fuente de carbono inorgánico. Este CO₂ se obtendría de una corriente de gases de combustión, de forma que parte de este contaminante sería fijado por las microalgas antes de su emisión a la atmósfera, contribuyendo a disminuir su impacto medioambiental. Se fija una concentración de CO₂ a la entrada del fotobiorreactor del 6% de CO₂, para lo cual se mezclaron 1,4 L/min de la corriente de aire con TMA con 0,6 L/min de biogon NC20 (compuesto por 20% CO₂ y 80% N₂, Abelló Linde, España). Tras 21 días de operación la bombona de biogon fue sustituida por una bombona de CO₂ puro (Abelló Linde, España), modificando los flujos a 0,12 L/min de CO₂ y 1,88 L/min de aire, para mantener la misma concentración de gases a la entrada del reactor.

Además se conectó durante esta etapa la iluminación mediante luces LED para garantizar la fotosíntesis de las microalgas, manteniéndolas 24 horas con una intensidad luminosa de $\sim 250 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$.

Se operó el reactor durante 43 días con un intercambio diario de medio mineral de 250 mL/d (equivalente a una tasa de dilución de 0.0625 d^{-1}). Durante los primeros días de operación la biomasa se devolvía al biorreactor tras centrifugación para su acumulación hasta que se alcanzó un valor de 3,84 g SSV/L el día 12. A partir de este día el tiempo de retención celular fue variado entre 26,67 y 20 días, con el objetivo de mantener una concentración de biomasa aproximadamente constante de 3,5 g SSV/L.

2.4 MÉTODOS DE ANÁLISIS

Para realizar el seguimiento del biorreactor, se analizaron diariamente las concentraciones de TMA, CO_2 y O_2 de la corriente gaseosa tanto a la entrada como a la salida del reactor. Para ello se emplea como método de análisis cromatografía de gases, concretamente CGS (cromatografía gas-sólido). Para el análisis de la concentración de trimetilamina se emplea un cromatógrafo con detector de tipo FID (detector de ionización de llama) modelo Varian CP-3800. Como fase móvil se empleó, N_2 , y como fase estacionaria una columna de tipo HP-5-MS (30 m x $0,25 \mu\text{m}$ x $0,25 \mu\text{m}$). El método de análisis mantuvo la temperatura del horno constante a 250°C , la del detector FID a 300°C y la del inyector a 200°C . El tiempo de análisis es de 2,5 minutos y el tiempo de retención de la trimetilamina fue de aproximadamente 1,6 minutos. El volumen de muestra inyectado para su análisis fue de 500 μL .

Para el análisis de la concentración de CO_2 y O_2 , se emplea un cromatógrafo con detector de tipo TCD (detector de conductividad térmica) modelo Bruker 430. Como fase móvil se empleó He y como fase estacionaria una columna de tipo CP-Molsieve 5A (25 m x $0,53 \mu\text{m}$ x $10 \mu\text{m}$). El método de análisis mantuvo la temperatura del horno constante a 45°C , la del TCD a 200°C y la del inyector a 150°C . El volumen de muestra tomado para su análisis fue de 100 μL . El tiempo de análisis fue de 5 minutos y el tiempo de retención de CO_2 y O_2 fue de aproximadamente 1,14 y 3,70 minutos respectivamente. Finalmente, para comprobar el flujo real de gas de entrada al reactor, se realizó la medida diaria de la presión en la corriente de entrada, mediante un medidor de presión manométrica.

Asimismo, se tomaron diariamente 100 mL de muestra líquida para el análisis de pH, oxígeno disuelto (OD) y temperatura. El pH del medio de cultivo se analiza empleando un electrodo de membrana de vidrio modelo PH BASIC 20 (Crison). Los análisis de OD y de temperatura se realizaron mediante un

medidor de oxígeno con una sonda de temperatura modelo Cellox 325. La medida se tomó por intrusión directa del sensor en el reactor.

Dos veces por semana, se tomaron muestras adicionales de la fase líquida para la determinación de las concentraciones de sólidos suspendidos totales y volátiles, de iones amonio, nitrito y nitrato, y de carbono orgánico total (TOC), carbono inorgánico (IC) y nitrógeno total (TN) en el medio de cultivo. El análisis de sólidos suspendidos se realizó mediante la filtración a vacío de 5 mL de medio, empleando filtros de 1 μm (Merck Millipore). Se analizaron los SST tras 24 horas en estufa a 100°C y los SSV tras una hora y media en la mufla a 500°C. La concentración de NH_4^+ se analizó con el electrodo de amonio Orion Dual Star (Thermo Scientific, Países Bajos). Finalmente, se prepararon muestras de 1 mL filtradas con filtros de 0,22 μm para la determinación de NO_3^- y NO_2^- . Este análisis se realiza mediante cromatografía líquida HPLC (cromatografía líquida de alta resolución) empleando un equipo HPLC-UV con muestreador automático HPLC 717 plus acoplado con un detector de absorbancia Dual UV λ (Waters, Bellefonte, EE.UU.). El cromatógrafo dispone de una columna LC-18 AQ+C Supelcosil y una pre-columna C18 AQ+ (Waters, Bellefonte, EEUU). Finalmente, las concentraciones de TOC, IC y TN se analizaron en muestras de 30 mL mediante un analizador TOC-VCSH (Shimadzu, Japón) equipado con un módulo TNM-1 de quimioluminiscencia para el análisis del TN.

2.5 CÁLCULOS REALIZADOS

Para determinar la eficacia del proceso, se calcula, en cada una de las etapas los valores de eficacia de eliminación (EE) y de capacidad de eliminación (CE) de TMA según las ecuaciones 1 y 2, respectivamente:

$$\text{Eficacia de eliminación} = \frac{[\text{TMA}]_{\text{salida}}}{[\text{TMA}]_{\text{entrada}}} \cdot 100 \quad [1]$$

$$\text{Capacidad de eliminación} = \frac{([\text{TMA}]_{\text{entrada}} - [\text{TMA}]_{\text{salida}}) \cdot \dot{V}}{V} \quad [2]$$

$$\text{Producción de } \text{CO}_2 = \frac{([\text{CO}_2]_{\text{salida}} - [\text{CO}_2]_{\text{entrada}}) \cdot \dot{V}}{V} \quad [3]$$

Donde $[\text{TMA}]_{\text{entrada}}$ y $[\text{TMA}]_{\text{salida}}$ hace referencia a la concentración de trimetilamina en la fase gaseosa a la entrada y salida del biorreactor, respectivamente (mg/m^3), $[\text{CO}_2]_{\text{entrada}}$, $[\text{CO}_2]_{\text{salida}}$ son las concentraciones de entrada y salida de CO_2 , \dot{V} representa el flujo de gas alimentado al sistema (m^3/h) y V es el volumen del reactor (m^3).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ETAPA I

3.1.1 ANÁLISIS DE LA FASE GASEOSA

Durante la Etapa I de experimentación, las concentraciones de entrada y salida de TMA se mantuvieron prácticamente constantes, con valores promedio iguales a $515,9 \pm 80,9$ y $112,6 \pm 27,8$ mg/m^3 , respectivamente (Figura 9).

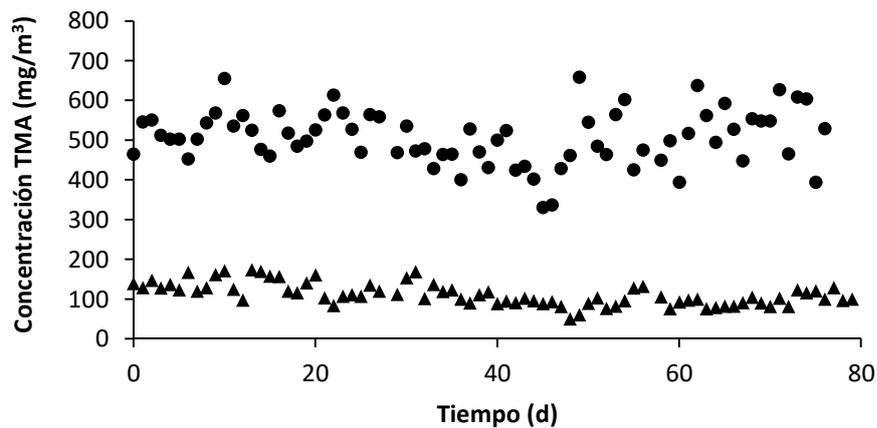


Figura 9. Concentración de TMA en la fase gas a la entrada (●) y salida (▲) del reactor durante la Etapa I de experimentación

Inmediatamente después de la inoculación, el biorreactor alcanzó eficacias de eliminación de un 80%, manteniendo eliminaciones del 78 ± 5 % a lo largo de toda la primera etapa (Figura 10). El valor máximo se alcanzó el día 52, con una EE = 88,3% para una concentración de entrada de $658,7$ mg/m^3 . Por lo tanto, las capacidades de eliminación alcanzadas en el sistema fueron de $12,1 \pm 2,24$ $\text{g TMA/m}^3\text{h}$, obteniéndose un valor máximo de $16,65$ $\text{g/m}^3\text{h}$ el día 64 para una concentración de entrada de $637,6$ mg/m^3 (Figura 10).

Estos valores de eficacia alcanzados en la columna de burbujeo son comparables a los obtenidos en estudios previos de biodegradación. Por ejemplo, Ying y col. (2007) obtuvieron EE del 89,8% en un biofiltro percolador que trataba una corriente contaminada con $57,2$ mg/m^3 de TMA, sin embargo la máxima CE alcanzada fue de $9,13$ $\text{g TMA/m}^3\text{h}$.

El CO₂ aumentó también inmediatamente en la salida tras la inoculación, alcanzando un valor máximo de 5,79 g/m³ en el día 3 de operación. Este aumento se asocia a la producción de CO₂ por las bacterias heterótrofas, y se puede relacionar directamente con la eliminación de TMA. A partir de este día, la concentración de CO₂ comienza a disminuir gradualmente hasta alcanzar un valor constante de 1,61 ± 0,67 a partir del día 27 (valor próximo al de la entrada de aire que se mantuvo en un valor de 1,03 ± 0,12). Por lo tanto, la producción de CO₂ se redujo desde un 121,9 g CO₂/m³·h hasta 27,9 g CO₂/m³·h a partir del día 27, lo que se atribuyó a la activación de las bacterias nitrificantes (autótrofas consumidoras de CO₂). Esta hipótesis fue corroborada tras el análisis de la concentración de nitratos en la fase líquida (Figura 12).

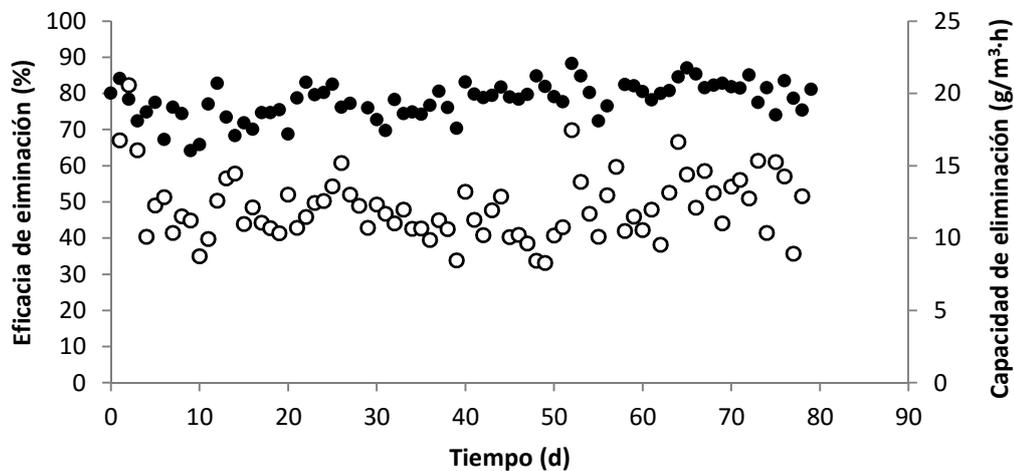


Figura10. Eficacia de eliminación (●) y capacidad de eliminación (○) de TMA en el reactor durante la Etapa I de experimentación.

3.1.2 ANÁLISIS DE LA FASE LÍQUIDA

En la Figura 11 se representa la evolución del valor del pH en el medio de cultivo durante la primera etapa del experimento. Las variaciones que experimentó el pH se pueden relacionar directamente con las variaciones de la concentración de las especies de nitrógeno en el medio (Figura 12). Durante los primeros días (1-10) el pH tomó valores de 7-8, alcanzando un valor máximo de 7,7 el día 3. Este pH se relaciona con la acumulación del amonio (NH₄⁺) en el medio mineral debido a la degradación de TMA por las bacterias heterótrofas, oxidándola a amoniaco y quedando parte de este disuelto en el medio en forma de amonio, tal como señalan estudios anteriores (Ho y col., 2008).

Durante estos primeros días no se observó acumulación de nitrato, lo que indica un periodo de inactividad inicial de las bacterias nitrificantes. A partir del día 11 se observó una disminución gradual del pH, manteniéndose dicha tendencia hasta el día 24 tomando valores entre 6 y 7. Esta disminución de pH coincide con la activación de las bacterias nitrificantes, que comenzaron a oxidar el amoniaco a nitrato (NO_3^-), produciendo así la acidificación del medio. De forma similar, Ho y col. (2008) observaron un aumento de la concentración de nitrato y nitrito (NO_2^- , como producto intermedio de la nitrificación), y una disminución de amonio al introducir en su sistema una especie de bacterias nitrificantes. En nuestro caso particular, la acumulación del NO_2^- fue despreciable frente a la acumulación de NO_3^- , con una concentración al límite de detección del HPLC durante la mayor parte del experimento.

A partir del día 24, se observó una disminución progresiva del pH por debajo de 6 hasta el día 50, llegando a alcanzar un valor de 4,21 el día 49. Esto se puede atribuir a un aumento notable de la concentración de NO_3^- . Tras esta etapa, la concentración de las especies de nitrógeno en el medio de cultivo comienza a estabilizarse, llegando el sistema a un estado estacionario en el cual el NH_4^+ y el NO_3^- alcanzaron unas concentraciones de $411,3 \pm 78,6$ mg-N/L y $793,3 \pm 98,8$ mg-N/L, respectivamente. Esto mantuvo el pH en valores de entre 4 y 5, con un valor medio de $5,4 \pm 0,4$. A pesar de las altas concentraciones de NH_4^+ y NO_3^- , no se alcanzaron valores tóxicos para la comunidad degradadora, capaz de mantener constante la degradación de TMA independientemente del pH del medio de cultivo.

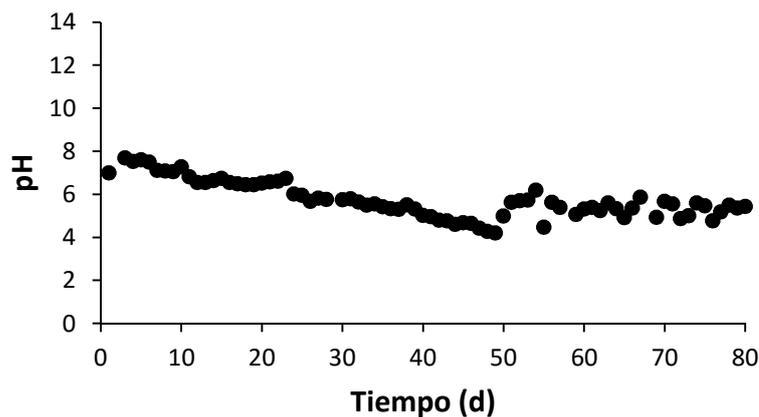


Figura 11. Evolución del pH (•) del medio de cultivo durante la Etapa I de experimentación

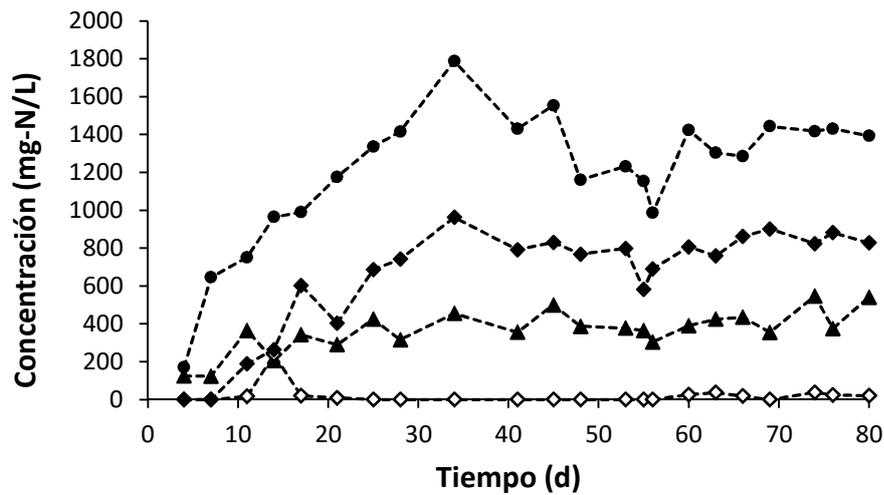


Figura 12. Evolución de la concentración de las especies de N en el reactor: Nitrógeno total (●), N-NH₄⁺ (▲), N-NO₃⁻ (◆) y N-NO₂⁻ (◇) durante la Etapa I de experimentación.

En la Figura 13 se observa la evolución de la concentración de biomasa (expresada como SST y SSV) en el biorreactor. Tras la inoculación, la concentración inicial de sólidos fue de 2,79 y 2,13 g/L, respectivamente. Durante los primeros días de operación, se produjo una caída de la concentración alcanzando su valor mínimo 1,07 g/L-SSV el día 4, debido probablemente a lisis celular y autoasimilación del resto de la población del cultivo de la materia orgánica liberada, hasta que los microorganismos se adaptan de manera correcta a las condiciones de operación. A partir del día 4, los SSV comienzan a aumentar hasta que alcanzan un valor máximo 3,74 g/L el día 45. A partir de este momento, la concentración de SSV disminuyó manteniéndose en un valor de $2,96 \pm 0,11$. Este valor estacionario de concentración de biomasa se logró mediante una tasa de intercambio de sólidos de 75 mL/d a partir del día 50 de operación. La diferencia entre SSV y SST se mantuvo en un valor de $0,35 \pm 0,22$.

Una de las principales ventajas de los biorreactores con biomasa en suspensión y agitación neumática, como las columnas de burbujeo, es que permiten trabajar con concentraciones elevadas de biomasa sin problemas de colmatación del lecho o aumentos de la pérdida de carga, como ocurre en los biorreactores empacados, lo que contribuye a las altas eficacias de tratamiento alcanzadas.

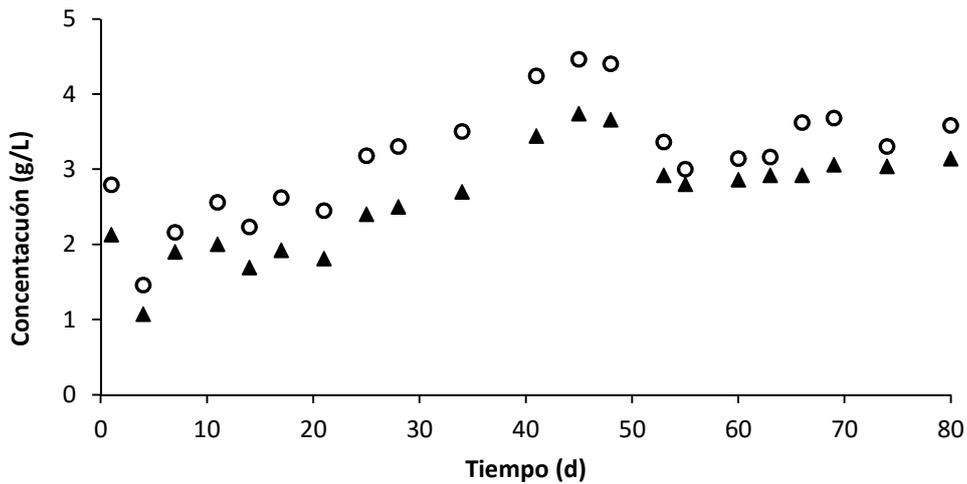


Figura 13. Evolución de la concentración de SST (○) y SSV (▲) en la fase líquida del reactor durante la Etapa I de experimentación.

3.1.3 ENSAYO DE LIMITACIÓN

El día 30 de experimentación se realizó un ensayo en el reactor para determinar si el sistema estaba limitado biológicamente o por transferencia de materia. Dicho estudio consistió en un aumento de la concentración de TMA de aproximadamente $\times 2$ en la corriente gaseosa de entrada durante 11 horas. Este incremento de la concentración de entrada supone un aumento del gradiente de concentraciones, lo que mejora la transferencia del contaminante y con ello su eliminación en caso de que el sistema se encuentre limitado por transferencia de materia. En la Figura 14A se muestran los cambios de concentraciones de TMA a la entrada del reactor, desde el valor estacionario previo de $\sim 480 \text{ mg/m}^3$ hasta valores de $1041 \pm 159 \text{ mg/m}^3$ durante el ensayo, y las respectivas concentraciones de salida. Se observa que al aumentar la concentración de TMA en la entrada, la capacidad de eliminación del sistema aumenta en la misma proporción (duplicándose desde valores estacionarios de $11,4$ hasta $22,3 \text{ g/m}^3\text{-h}$) (Figura 6B).

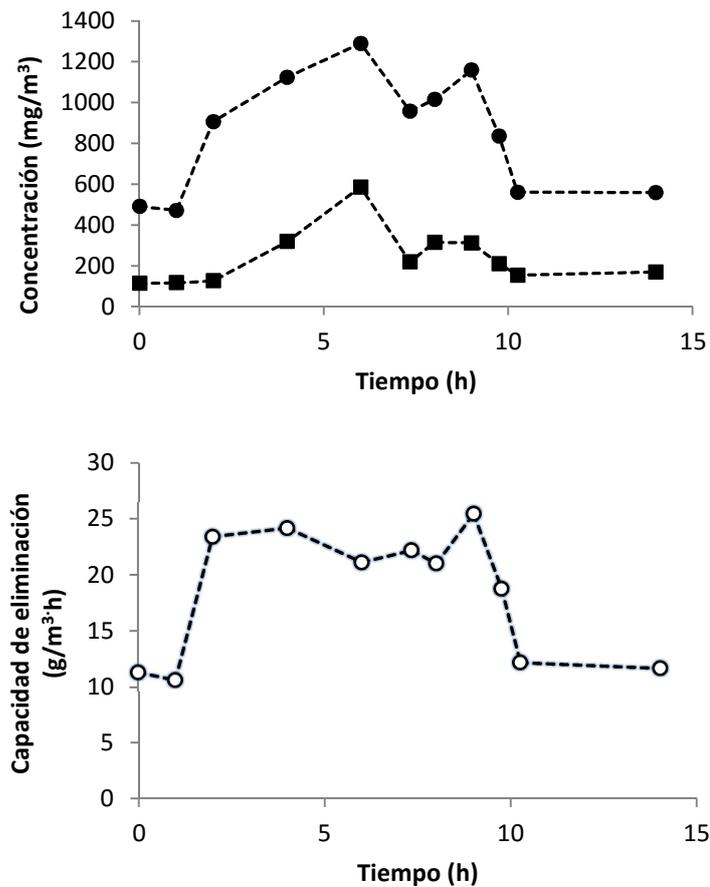


Figura 14. (A) Concentración de TMA a la entrada (●) y salida (■) del reactor y (B) capacidad de eliminación (○) durante el ensayo de transferencia de materia

Si el sistema estuviese limitado biológicamente, la CE se habría mantenido constante independientemente de la cantidad de TMA que se transfiriese de la fase gas a la fase líquida. Sin embargo, si el proceso está limitado por la transferencia de materia del sustrato, la CE se incrementará como resultado de un mayor gradiente de concentración de TMA disponible y de una comunidad microbiana suficientemente activa para hacer frente la carga adicional de TMA (Cantera y col, 2016). Por lo tanto, este aumento de la capacidad de eliminación con la concentración durante el ensayo indica que el sistema estaba limitado en esta primera etapa por la transferencia de materia.

3.2 ETAPA II

3.2.1 ANÁLISIS DE LA FASE GASEOSA

En la Figura 8 se muestra la concentración de TMA en la fase gas, cuyo valor de entrada fue muy similar al de la primera etapa, manteniéndose en $554,4 \pm 68,3 \text{ mg/m}^3$. Sin embargo en la salida se registraron concentraciones considerablemente inferiores a las de la primera etapa, tomando un valor medio de $22,1 \pm 18,5$. Esta concentración de TMA en la salida llegó a estar por debajo del límite de detección ciertos días de operación, alcanzándose por tanto una degradación prácticamente completa de TMA.

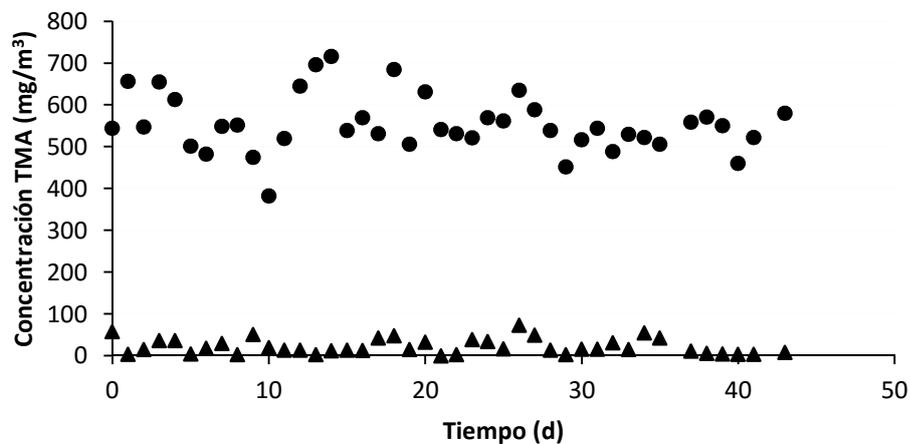


Figura 15. Concentración de TMA en la fase gas a la entrada (•) y salida (▲) del reactor durante la Etapa II de experimentación.

En cuanto a la eficacia de eliminación (Figura 16) el valor promedio obtenido en esta etapa fue del $96 \pm 3,3 \%$, aumentando en más del 10 % respecto de la etapa I. Se obtuvo un valor máximo del 100 % el día 22 de operación para una concentración de $541,2 \text{ mg/m}^3$. La capacidad de eliminación también aumentó respecto de la etapa I manteniendo un valor de $15,97 \pm 2,06 \text{ g/m}^3\cdot\text{h}$. La capacidad de eliminación máxima se registró el día 4 de operación y fue de $18,54 \text{ g/m}^3\cdot\text{h}$ para una concentración de entrada de $654,8 \text{ g/m}^3$.

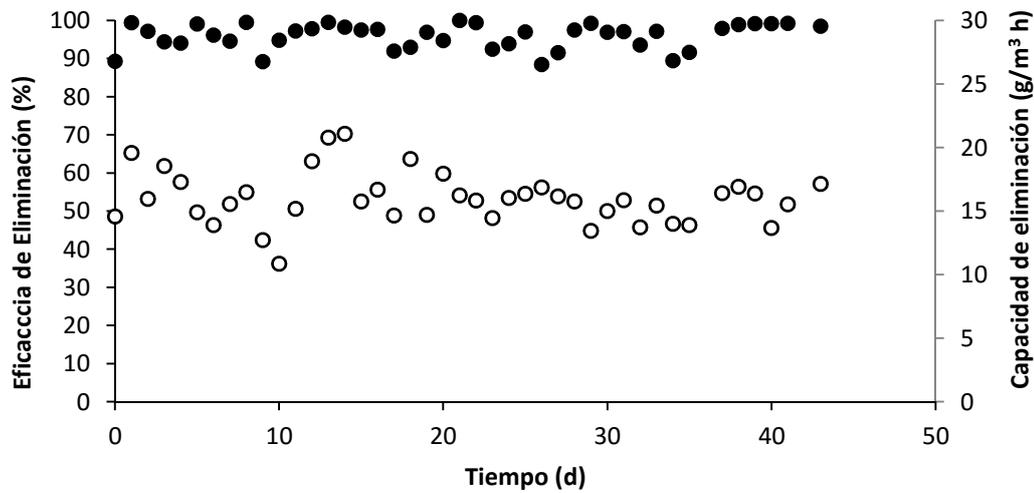


Figura 16. Eficacia de eliminación de TMA (●) y Capacidad de eliminación de TMA (○) durante la Etapa II de experimentación.

La concentración de CO₂ en la corriente de salida, que aumentó respecto a la primera etapa debido al enriquecimiento de la corriente de entrada al reactor, mantuvo un valor constante de $151,76 \pm 21,00 \text{ g/m}^3$. Esto supuso una disminución del CO₂ del 6.2% respecto a la concentración de entrada, debido a la asimilación por parte de las microalgas y de las bacterias nitrificantes del carbono inorgánico introducido tanto con la corriente de CO₂ como con el CO₂ producido por las bacterias heterótrofas degradadoras de TMA. Lo mismo ocurrió con el O₂, que se mantuvo a la entrada y a la salida en valores de $222,59 \pm 27,74$ y $206,78 \pm 27,31 \text{ g/m}^3$, respectivamente, resultando en un consumo neto de O₂.

3.2.2 ANÁLISIS DE LA FASE LÍQUIDA

A diferencia de la etapa I, en la etapa II el pH se mantuvo en un valor de 6-7 (Figura 17). Inicialmente el pH tomó valores próximo a 7 y comenzó a disminuir de forma gradual al iniciarse la nitrificación.

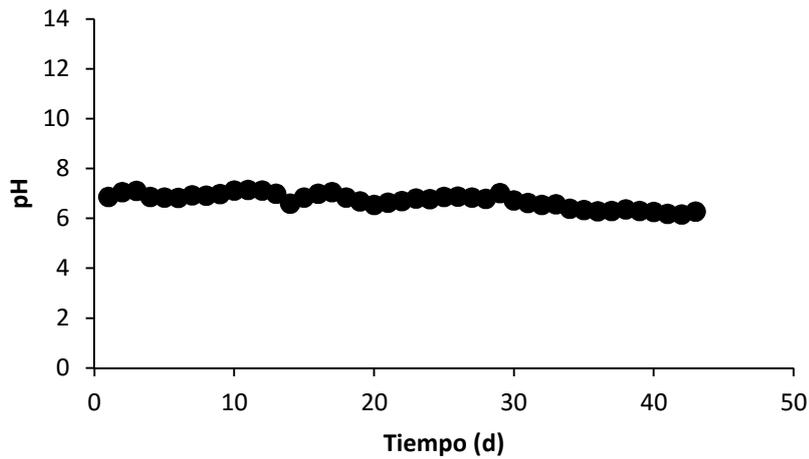


Figura 17. Evolución del pH (●) en el reactor durante la Etapa II de experimentación.

Al igual que en la Etapa I, en el arranque del sistema la primera especie de nitrógeno en acumularse fue NH_4^+ . Sin embargo las bacterias nitrificantes se activaron mucho antes en comparación con la etapa I, comenzando a acumularse NO_3^- y NO_2^- los días 5 y 9 respectivamente. Además, la concentración de NO_2^- aumentó superando a la concentración de NO_3^- , a diferencia de la etapa I, que se mantuvo que durante la mayor parte del experimento. A partir del día 33, las especies de nitrógeno comienzan a estabilizarse llegando a unas concentraciones de $312,9 \pm 9,9 \text{ mg N- NO}_2^-/\text{L}$, $249,0 \pm 11,7 \text{ mg N- NO}_3^-/\text{L}$ y $369,0 \pm 22,6 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{L}$.

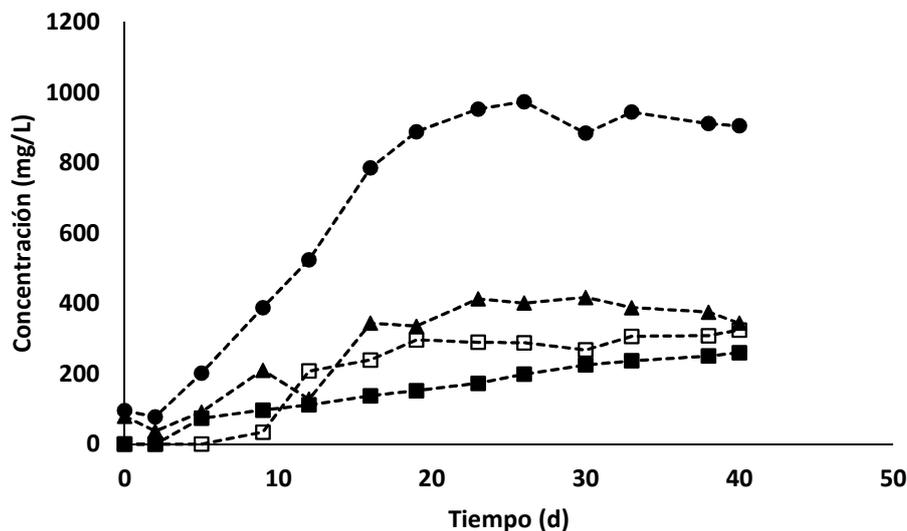


Figura 18. Evolución de la concentración de las especies de N en el reactor: Nitrógeno total (●), N-NH_4^+ (▲), N-NO_3^- (◆) y N-NO_2^- (◻) durante la Etapa II de experimentación

Tras la inoculación, la concentración inicial de SST y SSV fue de 2,18 y 1,76 g/L, respectivamente (Figura 19). Durante los primeros días de operación, al igual que en la etapa I se produjo una caída de la concentración alcanzando su valor mínimo 1,15 g/L-SSV, debido a lisis celular y autoasimilación del resto de la población del cultivo de la materia orgánica liberada. A partir del día 5, los SSV comenzaron a aumentar hasta que alcanzan un valor de 3,84 g/L el día 12. A partir de este momento, se realizó una purga de biomasa diaria con el objetivo de mantener la concentración de SSV en un intervalo entre 3,5 y 4 g/L. La tasa de intercambio de sólidos varió con TRC de 20-26,7 días, alcanzándose una concentración promedio en el reactor de $3,13 \pm 1,04$ g/L. La relación entre SSV y SST se mantuvo en un valor de $0,37 \pm 0,19$.

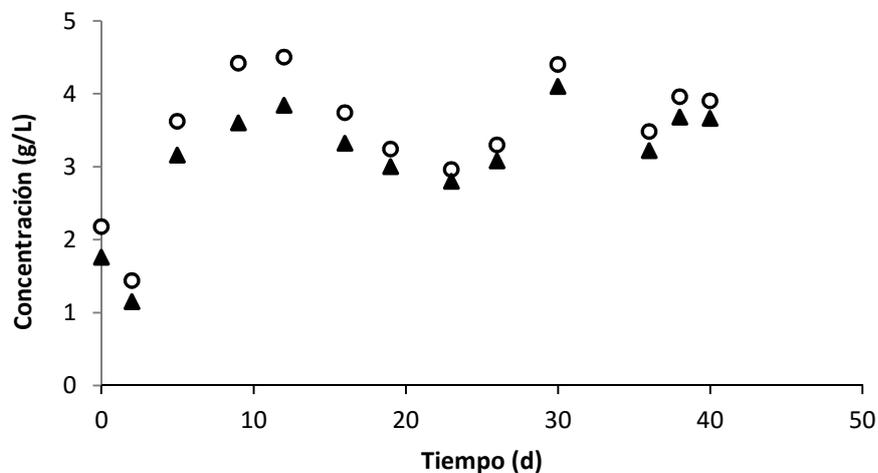


Figura 19. Evolución de la concentración de SST (●) y SSV (▲) en la fase líquida en el reactor durante la Etapa II de experimentación

La temperatura de operación durante esta segunda etapa aumentó debido a la iluminación del reactor con luces LED, manteniendo un valor de $30,74 \pm 0,97$ °C.

El oxígeno disuelto en el medio se mantuvo durante toda la operación en un valor de $6,53 \pm 0,21$ mg/L, algo inferior al valor de saturación del agua a la temperatura de operación (7,6 mg/L) debido a la actividad microbiana. Al igual que la concentración del O₂ en el gas, este valor confirma que el sistema no está limitado por oxígeno.

3.3 COMPARATIVA ENTRE ETAPAS

Tras el análisis de los resultados, se observó una clara mejora de la eliminación de TMA en la columna de burbujeo en la etapa II, trabajando con el consorcio de algas y bacterias. Probablemente esta diferencia quede determinada por el pH con el que se operó el reactor, puesto que el pH óptimo para el tratamiento de TMA se encuentra entre 6 y 8 ya que un pH neutro favorece la actividad enzimática (Chang y col., 2004). En la etapa I debido a la nitrificación no se mantuvo el pH en el intervalo óptimo, sin embargo en la etapa II, el pH se mantuvo durante toda la operación en el intervalo de pH óptimo. Esta diferencia en el pH se debe principalmente a la presencia de las microalgas. El nitrógeno es el segundo elemento más abundante de biomasa algal, con un contenido habitualmente de entre un 5 y 10% de su peso seco. Puede ser asimilado en forma de NO_3^- , NO_2^- , NO , NH_4^+ (Markou y col., 2014). El crecimiento de la biomasa algal, ligado a la asimilación de nitrógeno, explica la disminución de nitrógeno total en la segunda etapa como se puede observar en la Figura 20. La presencia simultánea de más de una forma de nitrógeno en el medio de cultivo afecta a la absorción de nitrógeno. Las microalgas tienen preferencia para asimilar las formas de nitrógeno más reducidas, de manera que cuando el amoníaco está presente se reprime la absorción de nitrito y nitrato. Del mismo modo el nitrato y el nitrito mutuamente se inhiben entre sí (Markou y col., 2014). Por lo tanto en nuestro sistema, la preferencia de asimilación de formas de nitrógeno sería: $\text{NH}_4^+ > \text{NO}_2^- > \text{NO}_3^-$.

Sin embargo, en el sistema se dieron las tres formas de asimilación. El NO_2^- es un metabolito intermedio de la nitrificación de NH_4^+ a NO_3^- . Las bacterias del género *Nitrosomonas* oxidan NH_4^+ a NO_2^- y las bacterias del género *Nitrobacter* oxidan NO_2^- a NO_3^- . Puesto que las algas tienen preferencia para asimilar el NO_2^- , probablemente las microalgas podrían haber inhibido la nitrificación completa para disponer de NO_2^- , siendo estas predominantes sobre las bacterias del género *Nitrobacter*. Esto explicaría la disminución de la concentración de nitrógeno en forma de NO_3^- y el aumento de la concentración de nitrógeno en forma de NO_2^- .

Otra razón que justificaría la acumulación de nitrito podría ser el aumento de temperatura que se produjo en el reactor debido a la iluminación. Las bacterias del género *Nitrobacter* comienzan a disminuir su actividad a partir de 25°C, por ello la reacción de nitrificación del NH_4^+ quedaría incompleta, permitiendo la acumulación de NO_2^- en el medio (Metcalf Y Eddy., 1996).

Haciendo una comparativa global, el TN en la etapa II disminuyó en un 30% respecto de la etapa I gracias a la asimilación por parte de la biomasa algal, por lo que se puede afirmar que se consiguió una mejora de la calidad del efluente que se emitiría en un tratamiento a nivel industrial. Así lo reflejó también un análisis de DQO del medio, cuyo resultado fue de 515 mg O₂/L. El agua residual urbana presenta valores de entre 500-700 mg O₂/L. Por lo tanto este efluente podría enviarse a EDAR (Estación Depuradora de Aguas Residuales).

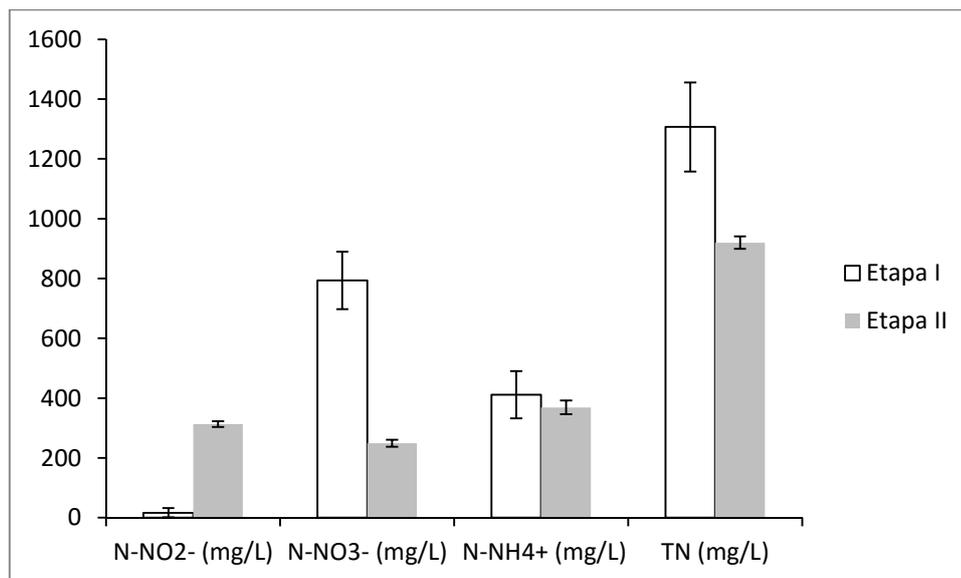


Figura 20. Perfiles de la concentración de los metabolitos de nitrógeno en las etapas I y II. Las barras de error representan la desviación estándar.

A partir de las concentraciones de SSV y SST y de las tasas de intercambio de sólidos en estado estacionario para ambas etapas, se puede calcular la producción de biomasa del sistema. La producción de biomasa en las etapas I y II fue de 0,225 y 0,700 g_{biomasa}/d, respectivamente. El crecimiento de biomasa, por la tanto, fue 3 veces mayor en la etapa II. Además, la biomasa procedente de cultivos algas-bacterias se puede utilizar para diversos fines, permitiendo una revalorización de la misma y un aumento de la rentabilidad del proceso de degradación de TMA. Por ejemplo, la biomasa podrá emplearse para la producción de fertilizantes debido a que las algas contienen grandes cantidades de nitrógeno y fósforo, y la biomasa cumple con el requisito de no contener metales pesados, como viene demostrado por la diferencia entre SSV/SST que se mantuvo en valores muy bajos durante ambas etapas. Otras aplicaciones interesantes pueden ser la producción de biogás mediante la digestión anaerobia de la biomasa y su conversión en CH₄ y CO₂. Asimismo, se pueden producir biocombustibles líquidos a partir de la

licuefacción termoquímica y pirólisis de las microalgas. Ciertas microalgas también tienen la capacidad de acumulan aceites en sus celdas para la producción de biocombustibles (Muñoz y Guieysse., 2006). Sin embargo, es importante tener en cuenta que la biomasa producida a partir del tratamiento de aguas residuales o de tratamiento de corriente gaseosas con COVs como se da en el presente estudio, se debe descartar para la producción de alimentos o para la obtención de productos químicos con altos requisitos de calidad.

3.4 Experimentación en curso

En vista a las elevadas CE y EE (muy próxima al 100%) que se obtuvieron en la etapa II, se presenta la posibilidad de trabajar con EBRT inferiores a 2 minutos, que fue el valor con el que se operó durante todo el experimento. Esto nos permitiría tratar mayores cargas de TMA con menores volúmenes de reactor. Actualmente se ha comenzado a trabajar con un EBRT=1,5 minutos. Hasta el momento se han obtenido buenos resultados, manteniéndose la EE ~ 98% y aumentando la CE hasta valores de ~ 24,5 g/m³h. Si el sistema continúa evolucionando positivamente, se podrá continuar la experimentación con un ERBT=1 minuto, la mitad del su valor inicial, duplicando por tanto la carga que el sistema es capaz de tratar así como la producción de biomasa por unidad de volumen de reactor.

4. DISEÑO A ESCALA INDUSTRIAL

4.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Los resultados obtenidos a nivel de laboratorio serán aplicados para el diseño de una planta real. El estudio se centra en las emisiones provenientes de la planta “Harina y Aceite de pescado” AUCOSA, ubicada en Galicia, España.

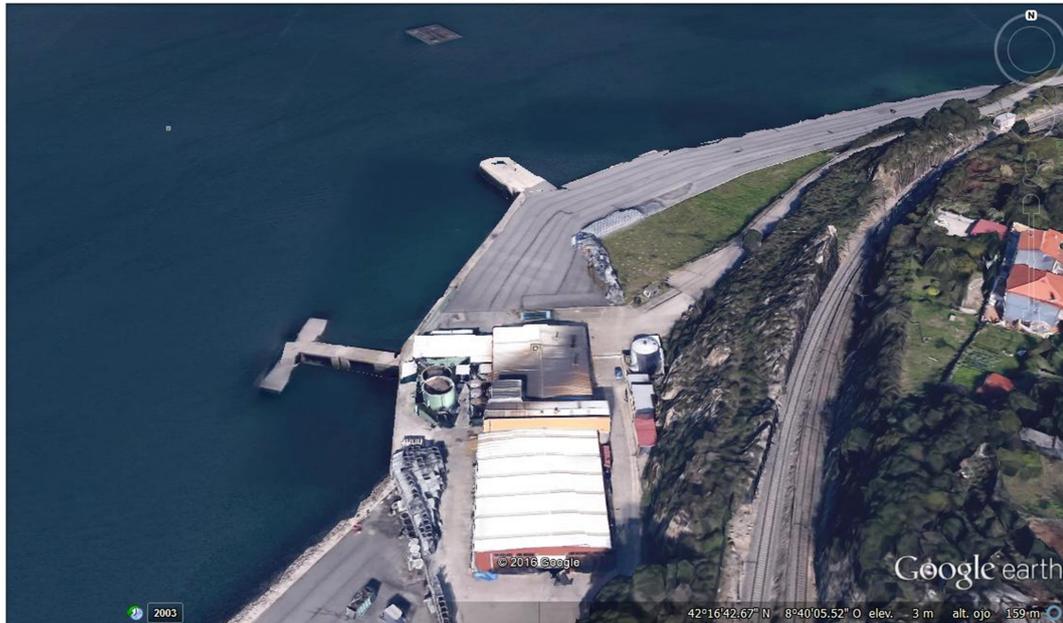


Figura21. Planta de fabricación de “Harina y Aceite de pescado” AUCOSA.

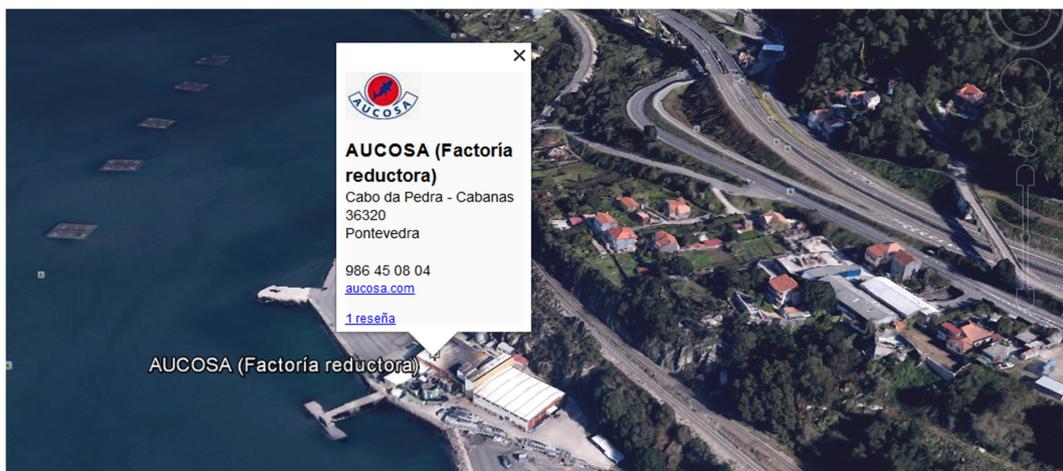


Figura 22. Ubicación de AUCOSA.

AUCOSA elabora harina y aceite de pescado destinado a alimentación animal y acuicultura en su factoría reductora situada a escasos km del puerto de Vigo. De este modo AUCOSA valoriza subproductos de la pesca. La harina de pescado constituye una fuente de proteína fundamental para la alimentación

animal y la acuicultura. La harina de pescado AUCOSA se fabrica principalmente a partir de subproductos de la pesca de la industria conservera, en su mayoría atún y otros pescados azules.

El proceso de fabricación de harinas y aceites de pescado se representa en la Figura 23:

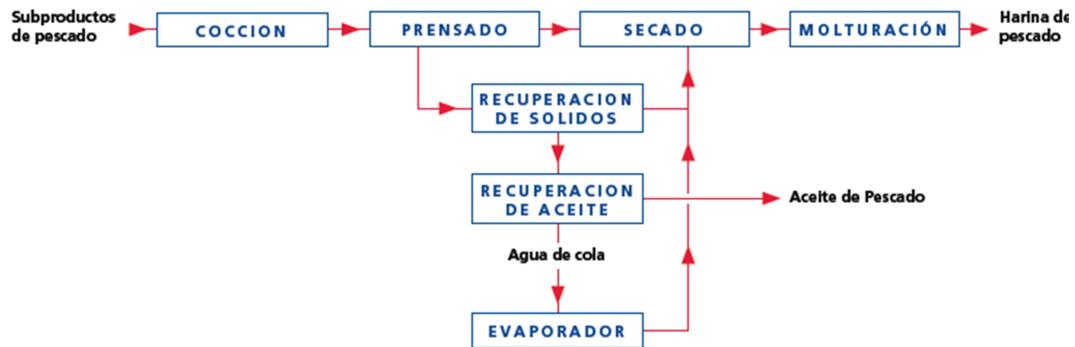


Figura 23. Diagrama de bloques de un proceso de fabricación de harinas y aceites de pescado.

Las emisiones de olores y gases se deben a la descomposición en los sectores de almacenamiento de residuos, emisión durante la cocción y secado de harina. Los olores emitidos se originan en la descomposición de los compuestos orgánicos (materia prima o residuos), proceso en el que se generan aminas y diaminas volátiles, trimetilamina, etilmercaptano, compuestos amoniacaes, y sulfhídrico. En plantas de harina de pescado, con secaderos por llama directa y en menor medida con secaderos por vapor indirecto, la “pluma” de gases emitidos afecta a sectores ubicados a varios kilómetros de distancia, pudiendo generar en personas sensibles estrés y nauseas. En los secaderos por llama directa, además de los compuestos volátiles, se produce el quemado de las partículas finas de harina (Ambrosio., 2004).

Debe resaltarse que la trimetilamina tiene un umbral de detección de 0,2 ppb y que la reducción por medio de un sistema de tratamiento del 99,9% de la concentración de una sustancia odorífera disminuye el olor percibido a un octavo del nivel original.

Como se puede observar en la Figura 22, la planta de AUCOSA se encuentra a distancias menores a un kilómetro de viviendas particulares, y muy cerca del pueblo Cabanas. Por lo tanto estas emisiones de olor podrían ser de gran molestia para dicha población.

La propuesta es escalar el sistema de eliminación de trimetilamina mediante fotobiorreactor estudiado experimentalmente en el laboratorio para el tratamiento de estas emisiones de gases de AUCOSA. Se diseñará una planta de una capacidad de tratamiento de 4000 m³/h (caudal de diseño).

4.2 DISEÑO DE LA COLUMNA DE BURBUJEO

El primero paso para comenzar el diseño del reactor a escala de industrial a partir del flujo gaseoso fijado, es la recopilación de información del reactor del laboratorio. A partir de los datos de operación, se fijan tres parámetros que se mantendrán constantes en el diseño, que serán el tiempo de residencia de columna vacía para el gas (EBRT), la relación entre altura del reactor y su diámetro (L/D) y el tiempo de residencia hidráulico (TRH) (Tabla 4):

Tabla 4. Parámetro de diseño para la columna de burbujeo.

| Parámetro | Nomenclatura | Valor |
|---|--------------|-------|
| Tiempo de residencia de cama vacía | EBRT (min) | 2 |
| Relación Longitud/Diámetro | L/D (m) | 6,19 |
| Tiempo de residencia hidráulico | TRH (h) | 384 |

Al trabajar con microalgas y tener la necesidad de diseñar un fotobiorreactor, las dimensiones, principalmente el diámetro, de éste no pueden tener un valor de diseño elevado, para que las algas puedan disponer radiación lumínica para su metabolismo. Los diseños industriales disponen de numerosos reactores que suelen agruparse en filas para una mejor distribución y control (Figuras 24A y 24B).



Figura 24. (A) Fotobiorreactores industriales. (B) Biorefinería.

El diseño del fotobiorreactor para tratamiento de TMA, se basará en una estructura como la de la figura 24B, para un caudal total de diseño que se dividirá entre los múltiples reactores.

Los parámetros más importantes de diseño para cada fotobiorreactor se muestran en la Tabla 5:

Tabla 5. Parámetros de diseño de los fotobiorreactores

| Parámetro | Nomenclatura | Valor |
|--------------------------------------|---------------------------|--------------|
| Caudal del gas | Q_G (m ³ /h) | 10 |
| Caudal del líquido | Q_L (L/h) | 0,87 |
| Velocidad superficial del gas | U_{SG} (m/s) | 0,02 |
| Volumen del reactor | V (m ³) | 0,33 |
| Diámetro del reactor | D (m) | 0,41 |
| Altura del reactor | L (m) | 2,53 |
| Nº de reactores | N°_R | 400 |

Para la dispersión de la corriente gaseosa en el reactor, se emplearán difusores de disco de burbuja fina de la casa ECTEC, modelo AFD 270, con los siguientes parámetros de diseño (Tabla 6):

Tabla 6. Parámetros de diseño de los difusores empleados en los fotobiorreactores

| Parámetro | Nomenclatura | Valor |
|--|----------------------------|--------------|
| Caudal a través de cada difusor | Q_D (Nm ³ /h) | 5 |
| Nº de difusores por cada reactor | N°_D | 2 |
| Sección de cada difusor | S_D | 0,11 |
| Caída de presión a través de cada difusor | ΔP (bar) | 0,04 |

Para cumplir con el ciclo de iluminación de 24 h con el que se operó en la fase experimental, se debería instalar un sistema de iluminación para mantener los reactores iluminados durante los ciclos nocturnos.

Los valores del diseño corresponden a cada reactor individual. Los cálculos para el diseño se especifican en el Anexo B.1.

4.3 DISEÑO DEL COMPRESOR

Para conducir la corriente gaseosa a tratar desde la fuente de emisión hasta las columnas de burbujeo, se emplea un solo compresor que le proporciona la potencia necesaria para vencer la columna de agua y las pérdidas de carga de los difusores dentro de las columnas de burbujeo. El gas que llega a las instalaciones a presión atmosférica (1 bar), debe superar una caída de presión en cada fotobiorreactor de 0,33 (entre la columna de agua y los difusores). Para asegurar que llegue al reactor con estas condiciones, el gas

se presuriza a 1,5 bar. Se consideró una eficacia de compresión típica de 0,7. La potencia consumida por el compresor fue de 68,2 kW.

4.4 DISEÑO DEL SEDIMENTADOR

La velocidad de sedimentación de la biomasa de microalgas es un parámetro clave en el diseño de las unidades de sedimentación a gran escala (Vandamme y col., 2014). Según los datos experimentales del laboratorio, para conseguir una buena recuperación de biomasa con un consorcio microalgas-bacterias se debe tomar una velocidad de sedimentación de 2 m/h.

Se diseñará un sedimentador para que trate el efluente de salida de los 400 reactores de la planta.

La estrategia de diseño consiste en fijar la dimensión de la altura del sedimentador (L), y un tiempo de residencia (TR). Los valores de diseño obtenidos son (Tabla 7):

Tabla 7. Parámetros de operación y dimensiones del sedimentador.

| Parámetro | Nomenclatura | Valor |
|-----------------------------------|---------------------------|-------|
| Velocidad de sedimentación | v_s (m/h) | 2 |
| Caudal de entrada | Q_L (m ³ /h) | 347,2 |
| Tiempo de residencia | TR (h) | 4 |
| Volumen de sedimentador | V (L) | 1,39 |
| Diámetro del sedimentador | D_s (m) | 1,33 |
| Altura del sedimentador | h (m) | 1 |
| Área de clarificación | A_c (m ²) | 1,39 |

4.5 DISEÑO DEL SISTEMA DE BOMBEO

En la planta podremos distinguir 2 bombas principales:

La bomba 1 (B1), se encargará de bombear el flujo líquido del medio mineral desde el tanque de almacenamiento hasta cada uno de los reactores. Se empleará una única bomba para bombear este flujo a través de una tubería principal que lo distribuirá entre los distintos reactores.

La bomba 2 (B2), se encargará de la recirculación de parte del caudal sedimentado (desde el sedimentador) a cada reactor, para mantener la concentración de biomasa. Al igual que la bomba B1, se dispondrá de una sola bomba para la recirculación de los 400 reactores. Esta bomba operará

durante 30 minutos al día para devolver la biomasa acumulada en el sedimentador.

Tabla 8. Parámetros de operación y dimensiones del sistema de bombeo.

| Parámetro | Nomenclatura | Valor (B1) | Valor (B2) |
|-------------------------------|--------------|------------|------------|
| Caudal de bombeo | Q (L/h) | 347,2 | 388,9 |
| Altura de la bomba (m) | HB (m) | 2,6 | 1,5 |
| Potencia consumida | W (W) | 0,33 | 0,22 |

Nota: En la implementación real, el caudal de la bomba B2 será variable, monitorizado por un sistema de control cuyo objetivo será mantener la concentración de biomasa en las columnas de burbujeo en 3,5 g/L. El efluente líquido abandonará las columnas de burbujeo por rebose. Este caudal dependerá de la concentración de biomasa en el reactor, puesto que será igual a la suma del caudal de entrada a la columna más del caudal de recirculación (Figura B.1, Anexo B). Por lo tanto, se puede afirmar que el lazo crítico de control en este sistema será el de la bomba de recirculación, siendo la concentración de biomasa en los reactores la variable de control.

5. CONCLUSIONES

Este estudio demuestra la capacidad de tratamiento biológico de la trimetilamina en una corriente de aire mediante un reactor de columna de burbujeo. Para una concentración aproximada de 500 mg/m^3 y un EBRT de 2 minutos, la etapa I con bacterias alcanzó eficacias de eliminación del 78% y capacidades de eliminación de $12 \text{ g TMA/m}^3\cdot\text{h}$, mientras que el estudio de la etapa II con consorcio de algas-bacterias aumentó en más de un 10% su eficacia de eliminación y alcanzó valores de $16 \text{ g TMA/m}^3\cdot\text{h}$ para su capacidad de eliminación. La TMA fue degradada a NH_4^+ , el cual a su vez fue oxidado a NO_2^- y NO_3^- . En la etapa II la concentración de TN disminuyó en un 30% respecto de la etapa I consiguiéndose una mejora de la calidad del efluente emitido. También aumentó la producción de biomasa y su valor añadido, puesto la biomasa algas-bacterias puede revalorizarse en diversas aplicaciones como la producción de fertilizantes y biocombustibles. Por lo tanto puede considerarse que la incorporación de microalgas al sistema mejoró tanto la eficacia como la rentabilidad del proceso.

BIBLIOGRAFÍA

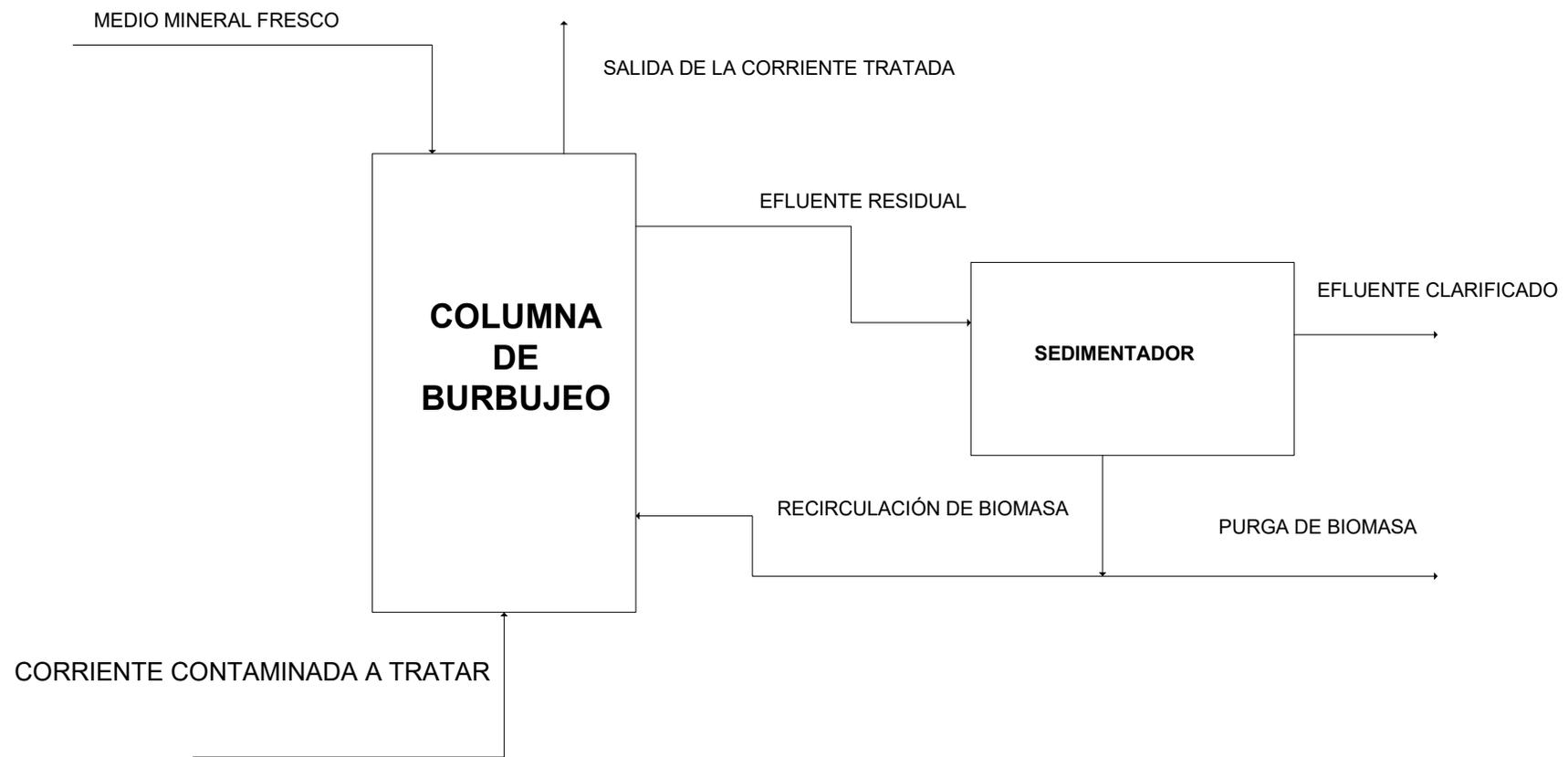
- 1- *Sonia Arriaga*. Biorreactores para la degradación de compuestos orgánicos volátiles (COV). 2010
- 2- *Marcelo Julio Ambrosio*. PROCESAMIENTO PESQUERO, DISPOSICIÓN DE RESIDUOS, E IMPACTO AMBIENTAL
- 3- *Sara Cantera, José M. Estrada, Raquel Lebrero, Pedro A. García-Encina, Raúl Muñoz*. Comparative Performance Evaluation of Conventional and Two-phase Hydrophobic Stirred Tank Reactors for Methane Abatement: Mass Transfer and Biological Considerations. 2016.
- 4- *CT. Chang, B.Y. Chen, I.S. Shiu, F.T. Jeng*. Biofiltration of trimethylamine containing waste gas by entrapped mixed microbial cells. 2004.
- 5- *José M. Estrada, N. J. R. Bart Kraakman, Raúl Muñoz, Raquel Lebrero*. Comparative Analysis of Odour Treatment Technologies in Wastewater Treatment Plants. 2010.
- 6- *GUENTHER, A.; HEWITT, C. N.; ERICKSON, D.; FALL, R.; GERON, C.; GRAEDEL, T.; HARLEY, P.; KLINGER, L.; LERDAU, M.; MCKAY, W. A.; PIERCE, T.; SCHOLE, B.; STEINBRECHER, R.; TALLAMRAJU, R.; TAYLOR, J., ZIMMERMAN, P.* A global model of natural volatile organic compound emissions. 1995.
- 7- *Manuel Hernández García*. ¿Qué es la trimetilamina? 2002.
- 8- *Kuo-Ling Ho, Ying-Chien Chung, Yueh-Hsien Lin, Ching-Ping Tseng*. Biofiltration of trimethylamine, dimethylamine, and methylamine by immobilized *Paracoccus* sp. CP2 and *Arthrobacter* sp. CP1. 2008.
- 9- *Giorgos Markou, Dries Vandamme, Koenraad Muylaert*. Microalgal and cyanobacterial cultivation: The supply of nutrients
- 10- *Metcalf & Eddy (1996)*. "Tratamiento y Depuración de Aguas Residuales". Ed. Labor.
- 11- *Raul Muñoz, Benoit Guieysse*. Algal-bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: A review. 2006.
- 12- *Md. Rajibur Rahaman Khan and Shin-Won Kang*. A High Sensitivity and Wide Dynamic Range Fiber-Optic Sensor for Low-Concentration VOC Gas Detection. 2014.

- 13-J. Carlos Roseiro, P. J. Partidário, N. Lobo, M. J. Marçal. Physiology and kinetics of trimethylamine conversion by two methylotrophic strains in continuous cultivation systems. 1999.
- 14-José María Sánchez Montero y Andrés R. Alcántara León. Compuestos orgánicos volátiles en el medio ambiente. 2007
- 15-Salvatore Scirè, Leonarda Francesca Liotta. Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds. 2012
- 16-Vandamme, Dries, Muylaert, Koenraad, Fraeye, Ilse, Foubert, Imogen. Floc characteristics of *Chlorella vulgaris*: Influence of flocculation mode and presence of organic matter. 2014.
- 17-Shungang Wan, Guiying Li, Lei Zu, Taicheng An. Purification of waste gas containing high concentration trimethylamine in biotrickling filter inoculated with B350 mixed microorganisms. 2011.
- 18-Niantao Xue, Qunhui Wang, Juan Wang, Jianhua Wang, Xiaohong Sun. Odorous composting gas abatement and microbial community diversity in a biotrickling filter. 2013.
- 19-Ding Ying, Wu Weixiang, Han Zhiying, Chen Yingxu. Correlation of reactor performance and bacterial community composition during the removal of trimethylamine in three-stage biofilters. 2007.

ANEXOS

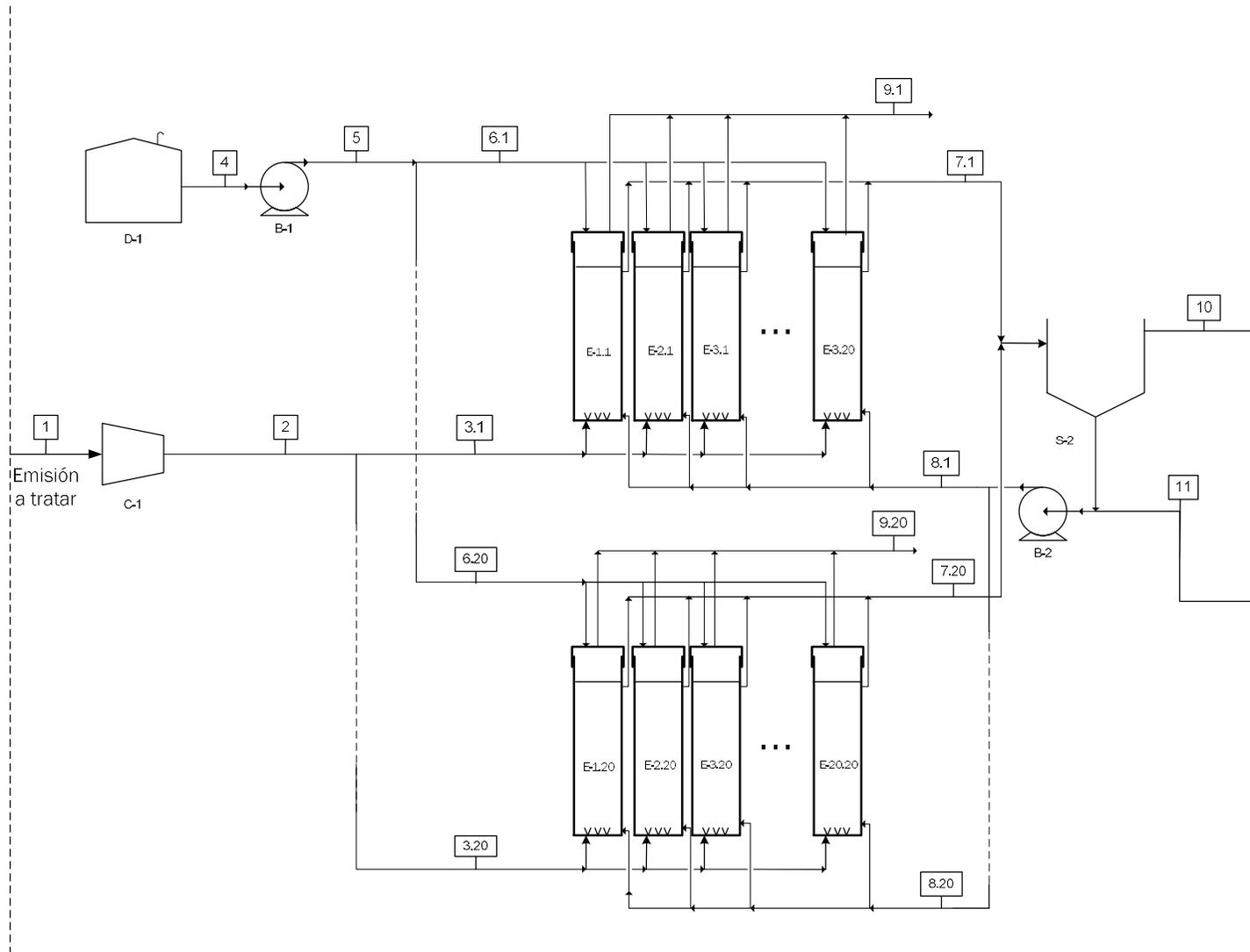
ANEXO A

A.1 DIAGRAMA DE BLOQUES





A.2 DIAGRAMA DE FLUJO





ANEXO B

B.1 CÁLCULOS PARA EL DISEÑO DE LA COLUMNA DE BURBUJEO

En primer lugar se establecen los parámetros de diseño a partir de los datos experimentales (Tabla B.1):

Tabla B.1. Parámetros experimentales con los que se operó en el laboratorio.

| Parámetro | Valor |
|---------------|-------|
| Q_G (L/min) | 2 |
| Q_L (L/d) | 0,25 |
| L (m) | 0,6 |
| D (m) | 0,094 |
| V (L) | 4 |

De este modo se calcula el tiempo de residencia de cama vacía (EBRT) para el gas:

$$EBRT = \frac{V}{Q_G}$$

$$EBRT = \frac{4 L}{2 \frac{L}{min}} = 2 \text{ min}$$

La relación L/D de las dimensiones:

$$\frac{L}{D} = \frac{0,6 \text{ m}}{0,094 \text{ m}} = 6,19$$

Y por último, se calcula el tiempo de residencia hidráulico, es decir, el tiempo que la fase líquida permanece en el reactor:

$$TRH = \frac{V}{Q_L}$$

$$TRH = \frac{4 L}{0,25 \frac{L}{min} \cdot 60 \frac{min}{h}} = 384 \text{ h}$$

Se decide trabajar con 400 reactores operando en paralelo y colocados en filas de 20 reactores. Partiendo del caudal del secadero de la planta de harinas de pescado de AUCOSA, se determina a partir del EBRT el volumen de cada reactor:

$$V = Q_G \cdot EBRT$$

$$V = 10 \frac{m^3}{h} \cdot 2 \text{ min} \cdot \frac{1 h}{60 \text{ min}} = 0,33 m^3$$

El siguiente paso es calcular las dimensiones del reactor empleando la relación L/D:

$$V = \pi \cdot \frac{D^2}{4} \cdot L$$

$$L = 6,19 \cdot D$$

Tenemos dos ecuaciones y dos incógnitas. Las dimensiones finales del reactor serían:

$$D = 0,41 m$$

$$L = 2,53 m$$

Se calcula la sección de la torre a partir del diámetro:

$$A = \pi \cdot \frac{D^2}{4}$$

$$A = \pi \cdot \frac{0,41^2}{4} = 0,13 m^2$$

Por lo tanto, la velocidad superficial del gas a través de cada columna de burbujeo será:

$$U_G = \frac{Q_G}{A}$$

$$U_G = \frac{10 \frac{m^3}{h} \cdot \frac{1 h}{3600 s}}{0,13 m^2} = 0,02 \frac{m}{s}$$

Una vez calculadas las dimensiones del reactor, calculamos el caudal de alimentación de medio mineral fresco en cada reactor empleando el TRH:

$$Q_L = \frac{V}{TRH}$$

$$Q_L = \frac{0,33 m^3 \cdot 1000 \frac{L}{m^3}}{384 h} = 0,87 \frac{L}{h}$$

B.2 CÁLCULOS PARA EL DISEÑO DEL COMPRESOR

Para diseñar el compresor, primeramente se debe calcular la presión de la columna de agua que el gas debe vencer más la pérdida de carga que sufrirá el flujo gaseoso al atravesar los difusores. Cada columna de burbujeo individual fue diseñada con una altura de líquido de 2,53 m. La densidad y viscosidad de la fase líquida en la columna de burbujeo pueden ser consideradas las del agua a presión atmosférica y 25°C, puesto que la concentración de sólidos es baja.

$$\Delta P = \rho \cdot g \cdot L$$

$$\Delta P_{columna} = 1000 \frac{kg}{m^3} \cdot 9.8 \frac{m}{s^2} \cdot 2,53 m = 24827 Pa \quad 0,25 bar$$

Como se indicó en el diseño apartado B.1, cada columna estará equipada con 2 difusores, cada uno de los cuales tiene una caída de presión de 40 mbar. Por lo tanto la caída de presión de los difusores será:

$$\Delta P_{difusor} = 0,04 \frac{bar}{difusor} \cdot 2 difusores \quad 0,08 bar$$

Teniendo en cuenta ambas caídas de presión:

$$\Delta P_{total} = 0,25 bar + 0,08 = 0,33 bar$$

El flujo gaseoso a tratar llega al compresor de la instalación a presión atmosférica. Por lo tanto, como mínimo el flujo gaseoso tendrá que entrar al reactor con un presión de 1,33 bar.

Se diseñará un compresor de una sola etapa que proporcione una presión de salida en el flujo gaseoso de 1,5 bar.

$$\dot{W} = P_1 \cdot V_1 \cdot \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) \cdot \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} - 1 \right]$$

$$\dot{W} = 10^5 Pa \cdot 4000 \frac{m^3}{h} \cdot \frac{1 h}{3600 s} \cdot \left(\frac{1,4}{1,4 - 1} \right) \cdot \left[\left(\frac{1,5}{1} \right)^{\frac{1,4 - 1}{1,4}} - 1 \right] = 47765 W$$

$$\dot{W} = 47,8 kW$$

$$\dot{W}_T = W \dot{\eta} = \frac{47,8}{0,7} = 68,2 kW$$

Donde:

- P1 Presión de entrada (Pa)
- P2 Presión de salida (Pa)
- V1 Flujo volumétrico de entrada
- γ Ratio de capacidad calorífica (C_p/C_v) = 1.4
- C_p Capacidad calorífica (J/kg·K)
- C_v Capacidad calorífica volumétrica (J/kg·K)
- η Eficiencia del compresor = 0.7

B.3 CÁLCULOS PARA EL DISEÑO DEL SEDIMENTADOR

Para el sedimentador, los parámetros de diseño que se fijarán serán la velocidad de sedimentación ($v_s = 2$ m/h), el caudal de líquido total de los reactores ($Q_L = 347,2$ L/h), la longitud el sedimentador ($L = 1$ m) y el tiempo de residencia en el sedimentador ($t_r = 4$ h). Estos parámetros se obtuvieron de experimentación previa con un consorcio similar de algas-bacterias llevada a cabo en el Laboratorio de Procesos Biológicos del Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente.

Una vez conocido el tiempo de residencia, se puede calcular el volumen del sedimentador:

$$V = t_r \cdot Q_L$$

$$V = 4 \text{ h} \cdot 347,2 \frac{\text{L}}{\text{h}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 1,39 \text{ m}^3$$

Una vez calculado el volumen del sedimentador, se puede calcular el área de clarificación y el diámetro:

$$A_{\text{clarificación}} = \frac{V}{L}$$

$$A_{\text{clarificación}} = \frac{1,39 \text{ m}^3}{1 \text{ m}} = 1,39 \text{ m}^2$$

$$d_s = \sqrt{\frac{4 \cdot A_{\text{clarificación}}}{\pi}}$$

$$d_s = \sqrt{\frac{4 \cdot 1,39 \text{ m}^2}{\pi}} = 1,33 \text{ m}$$

Ahora solo queda realizar un balance de materia para conocer el valor de las corrientes de la salida de los reactores.

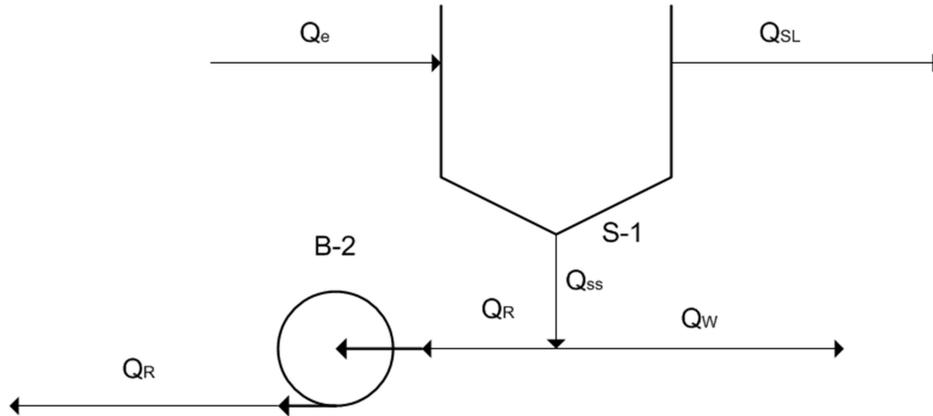


Figura B.1. Diagrama de flujo del sedimentador.

$$BM \text{ Global: } Q_e = Q_{SL} + Q_{SS}$$

$$BM \text{ sólidos: } Q_e \cdot X_e = Q_{SL} \cdot X_{SL} + Q_{SS} \cdot X_{SS}$$

De la fase experimental y de los cálculos del diseño de la columna de burbujeo se conocen los siguientes datos (Tabla B.2):

Tabla B.2. Datos de corrientes en el sedimentador.

| Parámetro | Valor |
|----------------|-------|
| Q_e (L/h) | 347,2 |
| X_e (g/L) | 3,5 |
| X_{SL} (g/L) | 0 |
| X_{SS} (g/L) | 30 |

Los caudales resultantes son:

$$Q_{SL} = 306,7 \frac{L}{h}$$

$$Q_{SS} = 40,5 \frac{L}{h}$$

B.4 CÁLCULOS PARA EL DISEÑO DEL SISTEMA DE BOMBEO.

Se tienen dos bombas en el sistema. El diseño de ambas se realiza a partir de la ecuación de la conservación de la energía para máquinas hidráulicas:

$$\left(\frac{P}{\rho \cdot g} + \frac{v^2}{2 \cdot g} + h\right)_s + \left(\frac{P}{\rho \cdot g} + \frac{v^2}{2 \cdot g} + h\right)_e = H_B - H_p$$

Donde: P: Presión en un punto determinado de entrada (e) y salida (s) (Pa).
 ρ : Densidad del líquido que se bombea (Kg/m³)
g: aceleración de la gravedad (m/s²)
v: velocidad del fluido a la entrada y a la salida (m/s)
h: Altura de la entrada y salida (m)
H_B: Altura de la bomba (m)
H_p: altura de pérdidas por fricción (m)

Se conoce el caudal de la bomba B1, que corresponde al caudal total de líquido a distribuir entre los 400 reactores y al efluente que proviene de los 400 reactores, respectivamente. Pero no se conoce el caudal de la bomba B2, que se corresponde con la recirculación de caudal sedimentado para los 400 reactores. Partiendo de la fase experimental, se calcula cuál fue el valor de recirculación de sólidos en régimen estacionario:

-Del reactor se purgaban 0,875 g/d de biomasa $(0,25 \frac{L}{d} \cdot 3,5 \frac{g}{L})$.

-Al reactor se recirculaban 0,175 g/d de biomasa $(0,05 \frac{L}{d} \cdot 3,5 \frac{g}{L})$.

$$\text{Tasa de recirculación de sólido} = \frac{0,175 \frac{g}{d}}{0,875 \frac{g}{d}} = 0,2$$

Aplicando la misma tasa de recirculación al sistema diseñado y partiendo del balance de materia realizado al sedimentador:

$$Q_R = \frac{Q_{ss} \cdot X_{ss} \cdot 0,2}{X_R}$$

$$Q_R = \frac{40,5 \frac{L}{h} \cdot 30 \frac{g}{L} \cdot 0,2}{30 \frac{g}{L}} = 8,1 \frac{L}{h}$$

Debido a que el caudal de recirculación es muy bajo, la bomba B-2 se pondrá en marcha solo durante media hora al día, por lo tanto, el caudal real para el que cual se diseñará la bomba será:

$$Q_{RT} = \frac{Q_R \cdot 24 \text{ h}}{0,5 \text{ h}} = 0,39 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

Se comienza calculando las pérdidas de carga (H_P) en ambas tuberías, para lo cual se necesita seleccionar una velocidad de flujo para calcular el diámetro de las tuberías:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot v}}$$

$$D_1 = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_1}{\pi \cdot v_1}}$$

$$D_1 = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,347 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}}}{\pi \cdot 0,1 \frac{\text{m}}{\text{s}}}} = 0,035$$

$$D_2 = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_2}{\pi \cdot v_2}}$$

$$D_2 = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,39 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}}}{\pi \cdot 0,05 \frac{\text{m}}{\text{s}}}} = 0,052 \text{ m}$$

Se emplean tuberías de PVC hidráulico con una rugosidad de $\varepsilon=0,0015$ mm. Con el diámetro, calculamos el Reynolds del flujo a través de las tuberías. Se consideran las propiedades de ambos fluidos similares a las del agua, a presión y temperatura atmosféricas:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu}$$

$$Re_1 = \frac{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 0,1 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 0,035 \text{ m}}{0,001 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}} = 3504$$

$$Re_2 = \frac{1000 \frac{kg}{m^3} \cdot 0,05 \frac{m}{s} \cdot 0,052 m}{0,001 \frac{kg}{m \cdot s}} = 2622$$

En el diagrama de Moody se puede observar que ambos flujo se encuentran en régimen laminar. Por lo tanto, el factor de fricción viene fijado por la siguiente ecuación, siendo independiente de la rugosidad de la tubería:

$$f = \frac{64}{Re}$$

$$f_1 = \frac{64}{3504} = 0,0183$$

$$f_2 = \frac{64}{2622} = 0,0244$$

Con esto ya podemos calcular H_p . En la Tabla B.3 recopilan los datos de cada tubería:

Tabla B.3. Parámetros de diseño de las tuberías.

| | Tubería 1 | Tubería 2 |
|-----------------|-----------|-----------|
| Q (L/h) | 347,2 | 388,9 |
| L (m) | 95 | 95 |
| v (m/s) | 0,1 | 0,05 |
| D (m) | 0,035 | 0,052 |
| ϵ (mm) | 0,0015 | 0,0015 |
| Codos | 2 | 2 |

$$H_p = \frac{8 \cdot Q^2}{\pi^2 \cdot g \cdot d^2} \cdot \left(f \cdot \frac{L}{D} + K \right)$$

$$H_{p1} = 0,027 m$$

$$H_{p2} = 0,01m$$

Volviendo a la ecuación de la conservación de la energía para máquinas hidráulicas, calculamos la altura de la bomba que debe proporcionar cada bomba:

Para la bomba 1:

- P_e =Se considera presión atmosférica (P_{atm})

- $V_e=0$, tomando como punto de entrada la superficie libre del tanque de almacenamiento del medio.

- $h_s=0$, el caudal entra por la sección inferior de la columna

- h_e : es la altura del tanque y se considera despreciable (no se incluye en el diseño)

- $P_s=\rho \cdot g \cdot L_{reactor}$

$$H_{B1} = 2,56m$$

La potencia consumida por la bomba es:

$$W_1 = G \cdot H_{B1} = \rho \cdot Q_1 \cdot H_{B1}$$

$$W_1 = 0,25 W$$

Considerando un factor de eficacia de 0,75.

$$W_1 = \frac{0,25W}{0,75} = 0,33 W$$

Para la bomba 2:

-Se considera presión atmosférica tanto P_e como P_s .

$V_e=0$, tomando como punto de entrada la superficie libre del sedimentador.

- h_s es la altura del reactor y h_e la altura del sedimentador.

$$H_{B2} = 1,54 m$$

La potencia consumida por la bomba es:

$$W_2 = G \cdot H_{B2} = \rho \cdot Q_2 \cdot H_{B2}$$

$$W_2 = 0,17 w$$

Considerando un factor de eficacia característico de una bomba de 0,75:

$$W_2 = \frac{0,17W}{0,75} = 0,22 W$$

