

# UAB

Universitat Autònoma de Barcelona

FACULTAT DE CIÈNCIES

Secció de Ciències Ambientals

## ELIMINACIÓ SIMULTÀNIA DE FÒSFOR I NITROGEN EN AIGÜES RESIDUALS, UTILITZANT MICROORGANISMES DPAO EN UN REACTOR DISCONTINU SEQÜENCIAL (SBR)

Memòria del Projecte Fi de Carrera de Ciències Ambientals

presentada per: Anna Artigues Agramunt

i dirigida per: Albert Guisasola Canudas

Mar Vargas Prats

Bellaterra, a 3 de Juliol de 2008

## AGRAÏMENTS

Vull donar gràcies a tots aquells que en major o menor mesura han deixat el seu gra de sorra en aquest projecte.

Gràcies especialment:

- Als meus tutors, l'Albert i la Mar, per aguantar-me i ajudar-me en tot i més durant aquest temps. Sincerament, no crec que hagués pogut tenir uns tutors millors. Mar sobretot a tu, que has estat al peu del canó dia a dia resolent els milions de dubte i “problemilles” que m’han anat sorgint.
- Al Juan, que tot i que no és tutor oficial a contribuït, i molt, en que tot plegat arribés a bon port.
- Als companys de departament per donar-me un cop de mà en tot el que he necessitat i per fer-me sentir com a casa.
- Als meus amics perquè després d’aguantar els meus monòlegs sobre DPAOs encara em dirigeixen la paraula i especialment a la Che i la Laura que han viscut aquest projecte dia a dia com si fos seu.
- A la meva família, per estar allà sempre que ho necessito i sobretot en aquest moments, sé que no és fàcil.



---

## Índex

|   |    |
|---|----|
| 1. Introducció  | 6  |
| 1.1. Problemàtica nutrients en sistemes naturals: eutrofització   | 6  |
| 1.2. Els nutrients en les aigües residuals                        | 9  |
| 1.2.1. El nitrogen  | 9  |
| 1.2.2. El fòsfor  | 10 |
| 1.3. Legislació   | 11 |
| 1.4. Tractament de fòsfor en aigües residuals                     | 13 |
| 1.4.1. Eliminació fisicoquímica                                   | 13 |
| 1.4.2. Eliminació biològica                                       | 14 |
| 1.4.2.1. Revisió històrica de l'EBPR                              | 15 |
| 1.4.2.2. Metabolisme dels DPAO                                    | 16 |
| 1.4.2.3. Organismes acumuladors de glicogen (GAOs)                | 17 |
| 1.4.3. Precipitació química de fòsfor en EBPR                     | 17 |
| 1.5. Tecnologia disponible per a l'eliminació biològica de fòsfor | 18 |
| 1.5.1. Procés Phoredox  | 18 |
| 1.5.2. Procés A2/O  | 19 |
| 1.5.3. Procés Bardenpho modificat                                 | 19 |
| 1.5.4. Procés VT  | 19 |
| 1.5.5. Procés VT2   | 19 |
| 1.5.6. Procés UCT   | 19 |
| 1.5.7. Reactors SBR (Sequencing Batch Reactors)                   | 20 |
| 2. Objectius  | 21 |
| 3. Material i mètodes   | 23 |
| 3.1. Descripció de la planta pilot                                | 23 |
| 3.1.1. Unitats de la Planta pilot                                 | 23 |
| 3.1.2. Condicions d'operació del SBR                              | 25 |

---

|  |    |
|--|----|
| 3.1.3. Alimentació                         | 26 |
| 3.1.4. Monitorització i control            | 27 |
| 3.2. Mètodes analítics                     | 28 |
| 3.2.1. Presa de mostra i pretractament     | 28 |
| 3.2.2. Anàlisi de l'àcid propiònic         | 29 |
| 3.2.3. Anàlisi de Nitrit i Fosfat          | 30 |
| 3.2.4. Sòlids en suspensió totals (SST)    | 31 |
| 3.2.5. Sòlids en suspensió volàtils (SSV)  | 32 |
| 4. Resultats i discussió                   | 33 |
| 4.1. Visió general                         | 33 |
| 4.1.1. Precedents                          | 33 |
| 4.1.2. Cicle estàndard                     | 33 |
| 4.1.3. Aplicacions de la titrimetria       | 35 |
| 4.2. Període anaeròbic - anòxic - aeròbic. | 41 |
| 4.3. Període anaeròbic - anòxic            | 47 |
| 4.3.1. Seguiment d'un cicle puntual        | 47 |
| 4.3.2. Seguiment de 4 cicle consecutius    | 50 |
| 4.4. Aportacions del projecte              | 53 |
| 5. Conclusions                             | 55 |
| 6. Llistat d'acrònims                      | 57 |
| 7. Bibliografia                            | 59 |
| 8. Pressupost                              | 61 |
| 8.1. Materials i equips                    | 61 |
| 8.1.1. Material d'oficina                  | 61 |
| 8.1.2. Material de laboratori fungible     | 62 |
| 8.1.3. Material de laboratori amortitzable | 63 |
| 8.2. Despesa personal                      | 63 |

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 8.3. Dietes i desplaçaments | 64 |
| 8.4. Energia                | 64 |
| 8.5. Cost total             | 64 |
| 9. Programació              | 65 |



## 1. INTRODUCCIÓ

### 1.1. PROBLEMÀTICA NUTRIENTS EN SISTEMES NATURALS: EUTROFITZACIÓ

Els nutrients són el conjunt d'espècies químiques fonamentals i imprescindibles pel desenvolupament de la vida, i participen activament en les reaccions metabòliques per mantenir les funcions de l'organisme.

Hi ha diferents classificacions de nutrients. Si es classifiquen segons la quantitat requerida per l'organisme tenim macronutrients i micronutrients. Els macronutrients es requereixen en grans quantitats diàries, habitualment de l'ordre de grams. Són macronutrients el C, N, P, Si, S, Ca, Mg, Na i K. Els micronutrients es requereixen en petites quantitats, habitualment quantitats a nivell de traça. Són micronutrients el Fe, Co, Cu, Mn i Zn, entre altres.

L'absència de qualsevol d'aquests nutrients provoca una limitació en el creixement cel·lular. Normalment els nutrients limitants en un medi aquàtic solen ser el nitrogen i el fòsfor. El fòsfor és el limitant per excel·lència en la majoria dels sistemes aquàtics naturals, degut a la seva manca relativa a la hidrosfera comparat amb els altres elements essencials. La font natural de fòsfor és de tipus mineral, mentre que la dels altres nutrients principals (N i C) són de tipus atmosfèric. Normalment, en les aigües de sistemes naturals, el N supera el P en més d'un ordre de magnitud.

La directiva 91/271/CEE, sobre tractament d'aigües residuals urbanes, defineix la eutrofització com "l'augment de nutrients en les aigües, especialment els compostos de nitrogen i/o fòsfor, que provoca un creixement accelerat d'algues i espècies vegetals superiors com a resultat dels trastorns no desitjats en l'equilibri entre els organismes presents a l'aigua i la qualitat de l'aigua a la que afecta.

L'eutrofització natural és un procés continu. En principi, l'edat d'un llac ve determinada pel grau d'eutrofització en la que es troba. Un llac jove és típicament oligotròfic, és a dir, conté pocs nutrients que permeten el desenvolupament de poca biomassa. Els processos naturals, com poden ser l'erosió pel vent o la lixiviació de la pluja, afegeixen nutrients a l'aigua estimulants la vida vegetal i animal. En molts casos, la velocitat d'entrada dels nutrients és major que la pèrdua, produint així un increment net de nutrients en el llac i un augment dels sediments. Amb l'augment dels sediments, la profunditat del llac decreix i la vegetació litoral comença a arrelar. En aquest moment el llac passa a ser mesotròfic. Finalment, un llac vell es diu que és eutròfic. Aquest procés natural és extremadament lent (Pijuan, 2001).



En contrast del procés d'eutrofització natural, hi ha l'eutrofització provocada per l'home degut a l'enriquiment de les aigües amb nutrients derivats de les activitats humanes. El que hauria de ser un procés lent que dura milers d'anys, s'accelera de tal manera que un llac pot arribar a ser eutròfic en pocs anys.

Principalment, la eutrofització es considera un procés que té lloc en llac i pantans, encara que actualment s'aplica a altres sistemes aquàtics. Actualment el terme eutrofització s'utilitza per descriure les respostes adverses d'un ecosistema degut a un excés de nutrients (Harper, 1991).

En les aigües naturals sempre hi ha suficient carboni i nitrogen pel creixement cel·lular, però el fòsfor sol ser limitant, fet que provocar la frenada del procés d'eutrofització.

Els abocaments d'aigües residuals tenen una relació N:P menor a la natural, al voltant de 4:1. Aquest fet redueix la limitació de P en els medis naturals. Llavors, el problema de la eutrofització es centra en l'excés de nitrogen, nutrient que no sempre limita el creixement algal. Això implica que el creixement algal passi a ser controlat per altres factors com la temperatura, la lluminositat o altres nutrients més específics. En aquests casos proliferen algues cianofícies capaces de fixar el nitrogen atmosfèric. Aquestes algues apart de reproduir-se molt ràpidament, produeixen substàncies verinoses per alguns animals i irritants per l'esser humà. Així la massa eutròfica de l'aigua es caracteritza per una riquesa de nutrients que sustenta el creixement abundant del fitoplàncton i altres plantes aquàtiques superficials. Sota la capa superficial, la presència de vegetació disminueix o desapareix degut a la manca de llum. Al fons s'acumula la biomassa morta. La concentració d'oxigen dissolt és elevada a la superfície gràcies la fotosíntesi del fitoplàncton, però s'aproxima a zero cap el fons perquè els descomposadors el consumeixen.

Aquesta degradació es veu reflectida per la disminució de la transparència de l'aigua, la simplificació estructural dels components biòtics i l'aparició de proliferacions sobtades de fitoplàncton (blooms). Si aquest deteriorament continua s'arriba a un estat de hipertròfia caracteritzat per la proliferació gairebé permanent d'algues, el domini de pocs grups fitoplànctònics (habitualment diatomees i cianofícies), desaparició de la vegetació macròfita del fons (degut a la manca de llum i al caràcter reductor del sediment), grans variacions de l'oxigen dissolt entre els períodes de màxima i mínima productivitat fitoplànctònica diària, valors de pH de l'aigua

permanentment elevats (entre 8 i 9) i aparicions de formes tòxiques de compostos nitrogenats (com per exemple  $\text{NH}_3$ ).

Les conseqüències de l'eutrofització de sistemes naturals d'aigües superficials es poden resumir en la disminució de la biodiversitat, pèrdues de producció pesquera de la zona (tant en varietat com en quantitat), disminució de la capacitat d'ús turístic i recreatiu i impossibilitat temporal o permanent de l'ús com a aigua de proveïment a poblacions, entre altres.

## 1.2. ELS NUTRIENTS EN LES AIGÜES RESIDUALS

### 1.2.1. EL NITROGEN

El nitrogen és un dels nutrients principals de les aigües residuals. Molts dels problemes com la bioestimulació, l'eutrofització, l'esgotament excessiu d'oxigen, la toxicitat, entre altres, estan associats a la presència de diferents formes d'aquest element.

En les aigües residuals existeixen quatre formes diferents de nitrogen: orgànics, amoniacal, nitrit i nitrat. L'estat d'oxidació del nitrogen oscil·la entre -2 i +5. Les transformacions de les formes de nitrogen tenen com a resultat els canvis de l'estat d'oxidació. Aquests s'associen a les activitats metabòliques dels diferents tipus d'organismes presents en les aigües residuals.

L'atmosfera serveix com a font de nitrogen molecular ( $\text{N}_2$ ). Aquest tipus de nitrogen, es pot convertir en nitrogen orgànic mitjançant processos bioquímics denominats processos de fixació. El nitrogen present a l'aigua residual es troba principalment en forma d'urea i matèria proteica (nitrogen orgànic). Els compostos orgànics nitrogenats són descomposats o mineralitzats mitjançant microorganismes. La descomposició bacteriana canvia fàcilment aquestes formes en nitrogen amoniacal. Aquesta transformació serà tant més alta quant major sigui el temps de residència a la xarxa de clavegueram.

El nitrogen amoniacal és present a la solució aquosa en forma de ió amoni ( $\text{NH}_4^+$ ) o amoníac ( $\text{NH}_3$ ) segons el pH de la solució. A nivells superiors a 7 l'equilibri es desplaça cap a la forma d'amoníac, i a nivells inferiors cap a la d'amoní.

El nitrogen en forma de nitrit té relativament poca importància en els estudis d'aigües residuals o contaminació d'aigües ja que és inestable i s'oxida fàcilment a

nitrat. Rarament està per sobre de 1 mg/l en les aigües residuals o 0,1 mg/l en aigües subterrànies o superficials (Metcalf i Eddy, 1995).

En un ambient aerobi, pot produir-se la nitrificació de l'amoni a nitrat. Però normalment en l'aigua residual succeeix el contrari: la gran demanda d'oxigen de l'aigua residual (deguda a la matèria orgànica i al nitrogen amoniacal) fa gairebé impossible l'ambient aerobi. D'aquesta forma, la presència de quantitats significatives de nitrats en les aigües residuals, sol ser deguda a la seva arribada directa a través de la xarxa de subministrament. Cal recordar que en algunes localitats catalanes l'aigua de xarxa de subministrament té una elevada presència de nitrats, molt a prop dels límits aconsellats com a sanitàriament recomanables (50 mg  $\text{NO}_3^-/\text{L}$ , equivalent a 11,3 mg N/L). Malgrat tot, és difícil trobar quantitats significatives de nitrat a l'influent d'una planta de tractament ja que degut a la gran demanda d'oxigen, els microorganismes presents en l'aigua poden utilitzar nitrat com acceptor d'electrons alternatiu (desnitrificació).

### 1.2.2. EL FÒSFOR

El cicle del fòsfor a la biosfera està regulat principalment per tres factors: captació biològica, reaccions de precipitació amb calci, ferro i alumini, i flux unidireccional cap als sediments i el mar. El cicle del fòsfor a la naturalesa és essencialment un drenatge unidireccional cap el mar. No existeixen compostos volàtils que poden ser retornats al continent a través del transport atmosfèric i de les precipitacions, com és el cas del carboni i el nitrogen. La font natural del fòsfor és de tipus mineral.

El fòsfor es troba en les aigües naturals i residuals gairebé exclusivament com a fosfat en les seves diferents formes. Així, en ocasions, s'utilitza el terme fòsfor com a sinònim de fosfat. El fosfat es classifica d'acord a les característiques físiques en dissolt o particulat. Analíticament es sol utilitzar el criteri de filtració a 0,45  $\mu\text{m}$  (APHA, 1995) per diferenciar les dues fraccions.

Segons criteri químic, el fòsfor es classifica en tres fraccions: ortofosfats, polifosfats i fòsfor orgànic. Analíticament es determinen les diferents espècies a partir de la seva transformació a ortofosfats mitjançant hidròlisi àcid (trencament dels polifosfats) i digestió (compostos orgànics), encara que la correspondència entre la classificació química i les fraccions analítiques no és del tot equivalent.

Els ortofosfats són la forma bàsica en la qual es troben els fosfats disponibles pel metabolisme biològic sense cap mena de degradació posterior. En solució aquosa poden tenir diferents formes depenent del pH de la dissolució ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  i  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Els polifosfats són polímers constituïts per dos o més monòmers de fosfats ( $(\text{PO}_4)_n$ ). En solucions aquoses els polifosfats s'hidrolitzen, encara que molt lentament, a la forma d'ortofosfats.

El fosfat orgànic és el que forma part de compostos orgànics com ara els àcids nucleics, els fosfolípids, l'ATP, etc. Té molt poca importància en la gran majoria d'aigües residuals domèstiques encara que pot arribar a concentracions importants en abocaments industrials i en els fangs produïts a partir d'aigua residual domèstica.

### 1.3. LEGISLACIÓ

Per a controlar l'abocament d'aigües residuals existeixen una sèrie de normes per adequar a la situació actual al grau de depuració mínim de les aigües residuals.

La directiva de la Unió Europea 91/271/CEE de 21 de maig de 1991 sobre tractament d'aigües residuals urbanes estableix dues obligacions clarament diferenciades. En primer lloc, les aglomeracions urbanes hauran de disposar de sistemes col·lectors per la recollida i conducció de les aigües residuals, i en segon lloc, es preveuen diferents tractaments als quals s'haurà de sotmetre d'aigua abans de ser abocada a les aigües continentals o marítimes. En la determinació dels tractaments a què hauran de ser sotmeses les aigües residuals urbanes abans del seu abocament, s'ha de tenir en compte si aquest s'efectuarà en "zones sensibles" o "zones menys sensibles", el qual determinarà un tractament més o menys rigorós. En aquesta s'exigeixen uns límits d'abocament a les Estacions Depuradores d'Aigües Residuals (EDAR) en funció dels nuclis de població que les determinen. D'aquesta manera, la comunitat europea obliga els estats membres a limitar el contingut de nutrients responsables de l'eutrofització en abocaments d'aigües residuals urbanes depurades. Aquesta directiva ha d'entrar en vigor entre el 2000 i 2010.

S'entendrà com a "zones sensibles" aquelles masses d'aigua dolça, estuaris i aigües costaneres que siguin eutròfiques o que puguin arribar a ser-ho en un futur pròxim. També ho seran aquelles masses d'aigua dolça superficial destinades a l'obtenció d'aigua potable i que puguin contenir una concentració de nitrats superior a la admissible. Les "zones menys sensibles" seran els medis o zones d'aigua marina que l'abocament d'aigua residual no tingui efectes negatius sobre el medi ambient degut

a la morfologia, hidrologia o condicions hidràuliques específiques existents en aquesta zona.

Per altra banda hi ha la Directiva 2000/60/CE, per la qual s'estableix un marc comunitari d'actuació en l'àmbit de la política d'aigües adreçada a la protecció de les aigües i que pretén aconseguir abans de l'any 2015, un bon estat de les masses d'aigua superficials mitjançant el desenvolupament de mesures de protecció, millora i regeneració d'aquestes masses.

A Espanya, la directiva 91/271/CEE va ser transposada mitjançant el Real Decret-Llei 11/1995 i el Real Decret 509/1996. En aquesta igual que en la directiva 91/219/CEE es té en compte l'eutrofització definint zones sensibles propenses a aquest fenomen i zones menys sensibles. L'Administració General de l'Estat, declaren les "zones sensibles" les conques hidrogràfiques que excedeixen de l'àmbit territorial d'una comunitat Autònoma. Les Comunitats Autònomes efectuaran aquesta declaració en els casos restants, i determinaran les "zones menys sensibles" les aigües marítimes.

Pel que fa a Catalunya, l'aplicació de la normativa es dur a terme mitjançant el Pla de sanejament, aprovat pel parlament el 21 de juny del 1996. El Programa de Sanejament d'Aigües Residuals Urbanes 2005 (PSARU 2005) és un instrument de la planificació hidrològica que desenvolupa el Pla de Sanejament de Catalunya aprovat pel Govern de la Generalitat, en data 7 de novembre de 1995, que té com a objecte la definició de totes les actuacions destinades a la reducció de la contaminació originada per l'ús domèstic de l'aigua, que permetin l'assoliment dels objectius de qualitat de l'aigua.

Les Estacions Depuradores d'Aigües Residuals (EDARs) han de complir el requisits, presentats en les taules 1.1 i 1.2, en funció del nucli de població que compregui.

| Paràmetres                                 | Poblacions 10000-100000 h.e |                                   | Poblacions de més 100000 h.e. |                                   |
|--|-----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
|  | Concentració (mg/L)         | Percentatge mínim de reducció (%) | Concentració (mg/L)           | Percentatge mínim de reducció (%) |
| DBO <sub>5</sub> a 20°C sense nitrificació | 25                          | 70-90                             | 25                            | 40                                |
| DQO <sub>(1)</sub>                         | 125                         | 75                                | 125                           | 75                                |
| SST <sub>(2)</sub>                         | 35                          | 70                                | 60                            | 90                                |

Taula 1.1. Requisits pels abocaments procedents d'instal·lacions de tractament d'aigües residuals urbanes (Annex I del Real Decreto 509/1996). (1) Demanda química d'oxigen (2) Sòlids en Suspensió Totals

| Paràmetres              | Poblacions 10000-100000 h.e |                                   | Poblacions de més 100000 h.e. |                                   |
|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
|                         | Concentració (mg/L)         | Percentatge mínim de reducció (%) | Concentració (mg/L)           | Percentatge mínim de reducció (%) |
| Fòsfor total (mg P/L)   | 2                           | 80                                | 1                             | 80                                |
| Nitrogen total (mg N/L) | 15                          | 70-80                             | 10                            | 70-80                             |

Taula 1.2. Requisits pels abocaments procedents d'instal·lacions de tractament d'aigües residuals urbanes realitzats en "zones sensibles" (Annex I del Real Decreto 509/1996).

#### 1.4. TRACTAMENT DE FÒSFOR EN AIGÜES RESIDUALS

S'han desenvolupat diversos esquemes de processos orientats a l'eliminació de fòsfor, ja sigui de manera simultània a l'eliminació de matèria orgànica o en processos separats. Els sistemes de tractament utilitzats es basen en sistemes fisicoquímics, biològics i combinats. L'elecció de l'alternativa a utilitzar depèn dels objectius a complir en la qualitat de l'efluent, de la flexibilitat de funcionament i dels costos.

##### 1.4.1. ELIMINACIÓ FISICOQUÍMICA

Aquesta tècnica consisteix en l'addició de sals d'alumini, calci o ferro, per tal d'eliminar el fòsfor a través de la formació de sals insolubles o de baixa solubilitat. Les sals més comuns són l' $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3$  (aluminat de sodi),  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (cal),  $\text{FeCl}_3$  (clorur fèrric),  $\text{FeCl}_2$  (clorur ferrós) i  $\text{FeSO}_4$  (sulfat ferrós).

El producte a utilitzar depèn de factors com el nivell de fòsfor en l'influent, l'alcalinitat de l'aigua, el cost econòmic i les instal·lacions de fangs de les que es disposa. L'addició pot tenir lloc abans, després o en el mateix tractament biològic.

Aquest ha estat el mètode més utilitzat fins ara degut a la seva facilitat i la seva gran estabilitat. No obstant, aquesta alternativa presenta grans inconvenients: el cost econòmic dels reactius i dels productes que s'afegeixen a posteriori per modificar el pH, les grans quantitats de fangs produïts (tant majors com menor siguin els requeriments de fòsfor residual), la toxicitat dels reactius i dels llots generats per la seva posterior reutilització i el dèficit de fòsfor necessari per cobrir les necessitat biològiques dels microorganismes en el tractament biològic de l'EDAR.

#### 1.4.2. ELIMINACIÓ BIOLÒGICA

Aquest procés consisteix en l'eliminació de fòsfor realitzant un procés biològic a partir dels llots actius, en el que s'acondiciona la biomassa per tal de que aquesta acumuli major quantitat de fòsfor (valors entre un 5-17% del pes sec) (Sato et al., 1992) en forma de grànuls de polifosfat, valors molt per sobre dels nivells requerits per satisfer les seves necessitats biològiques (valors entre 1,5 i 2% del pes sec). Els microorganismes amb els que s'enriqueix aquesta biomassa es coneixen amb el nom de PAO (Polyphosphate Accumulating Organisms).

Els PAO requereixen dues condicions diferents per estimular el seu metabolisme d'acumulació de fòsfor. Un primer ambient anaeròbic (sense acceptors d'electrons) amb presència de matèria orgànica fàcilment biodegradable (AGV) i un segon ambient aeròbic, tenint com acceptor d'electrons l'oxigen i amb absència de matèria orgànica. El fet de poder captar matèria orgànica sota condicions anaeròbiques, suposa un avantatge selectiu respecte altres microorganismes presents en els fangs actius. Una separació física entre el donador d'electrons (matèria orgànica) i l'acceptor d'electrons (oxigen) és necessària per afavorir els PAO davant d'altre microorganismes.

A més, una fracció dels PAO, anomenats DPAO són capaços d'usar compostos oxidats de nitrogen com a acceptor d'electrons i, per tant, de captar fòsfor sota condicions anòxiques si no hi ha oxigen. Els DPAO són altament beneficiosos, ja que és possible eliminar simultàniament N i P utilitzant la mateixa DQO amb menys producció de fangs. Els fang utilitzant en el present estudi estan enriquits amb DPAO.

El sistema de tractament d'aigües que utilitza aquesta alternativa s'anomenen "Enhanced Biological Phosphorus Removal" (EBPR). L'avantatge principal d'aquest sistema és la capacitat de produir un efluent amb una concentració de fòsfor menor a 2 mg P/L i una menor producció de fangs, encara que amb concentracions altes de fòsfor. Aquest sistema està acceptat com un dels més econòmics i sostenible per a l'eliminació de fòsfor en aigües residuals (Metcalf i Eddy, 1995). L'inconvenient principal és que el disseny i aplicació d'aquests sistemes encara no està prou desenvolupat com per poder optimitzar un sistema a partir d'unes característiques determinades de l'aigua influent.

#### 1.4.2.1. Revisió històrica de l'EBPR

Els investigadors que plantejaren la possibilitat de que a partir d'un procés de llots actius es pogués eliminar biològicament fòsfor van ser Grennburg et al.(1955). Aportaren un llistat d'elements necessaris perquè el procés funcionés, com ara el requeriment d'una zona anaeròbica abans de l'aeròbica i la necessitat d'excloure l'oxigen, el nitrat i el nitrit de la fase anaeròbica.

Levin i Shapiro (1965) van realitzar investigacions intenses sobre el procés d'alliberació i acumulació de fòsfor. Van aportar dades per afirmar que el procés era biològic i que no requeria de precipitació química. També van observar, en investigacions posteriors, que es tractava d'un procés reversible. D'aquesta manera, Shapiro va ser el predecessor de la configuració comercial denominada Phastrip, que va ser aplicada als EEUU als anys 70.

Barnard (1974) va publicar les pautes a seguir per dur a terme l'EBPR exitosament, emfatitzant l'importància d'alternar zones anaeròbiques-aeròbiques. La incorporació de les zones anaeròbiques demostrà l'increment de l'eliminació de fòsfor en plantes de llots actius (Barnard, 1976; Davelaar et al, 1978).

Nicholls i Osbornn (1979) observaren que certs microorganismes, especialment el gènere *Acinetobacter*, sota condicions anaeròbiques presentaven una certa habilitat per transportar acetat a través de la seva paret cel·lular i acumular-lo al seu interior en forma de polihidroxibutirat, utilitzant polifosfats emmagatzemats intracel·lularment com a font d'energia. Varen ser els primers en proposar un model biològic, definint els processos d'emmagatzemament i degradació de la matèria orgànica i polifosfats, els quals intervenien directament en l'eliminació biològica de fòsfor.



Marais et al. (1983) recopilaren les observacions realitzades pel que fa a EBPR i van concloure que les principals condicions del procés eren:

- Necessitat d'una zona anaeròbica, lliure d'oxigen i nitrat.
- Seqüència d'etapes alternants anaeròbiques-aeròbiques: l'acumulació de fòsfor té lloc si hi ha alliberació prèviament i si hi ha acceptor d'electrons.
- Proporcionar grans quantitats de fonts de carboni ràpidament biodegradables en la etapa anaeròbica.
- El creixement de les bactèries es produeix en la fase aeròbica posterior a l'anaeròbica

Per tant, no només havia d'existir una població de microorganismes adequats, sinó també eren necessàries condicions específiques.

#### 1.4.2.2. Metabolisme dels DPAO

La biomassa està subjecte a alternar condicions anaeròbiques i anòxiques per tal d'afavorir el creixement d'aquest microorganismes. Sota condicions anaeròbiques, els DPAO capten substrat orgànic (preferentment àcids grassos volàtils, AGV) transformant-lo en acetil-CoA i produint després polihidroxialcanoat (PHA), el qual és emmagatzemat i utilitzat com a única font de carboni en la següent fase anòxica. A la vegada, els equivalents de reducció necessaris per la producció de PHA provenen de la degradació de glicogen intern emmagatzemat. L'energia requerida per aquest procés anaeròbic és obtinguda en part per la utilització del glicogen però sobretot de la hidròlisi de polifosfat intracel·lular emmagatzemat, resultant de l'alliberació de ortofosfats al medi ( figura 1.1a ).

En la fase anòxica, el PHA s'hidrolitza a acetil-CoA per tal de captar fòsfor, recuperar el glicogen i pel manteniment i creixement de les cèl·lules. Els DPAO capten una quantitat excessiva d'ortofosfats per recuperar els nivells de polifosfat intracel·lulars. En aquesta fase s'utilitza com acceptor d'electrons nitrit o nitrat que es desnitrifica donant lloc a  $N_2$  ( figura 1.1b ).

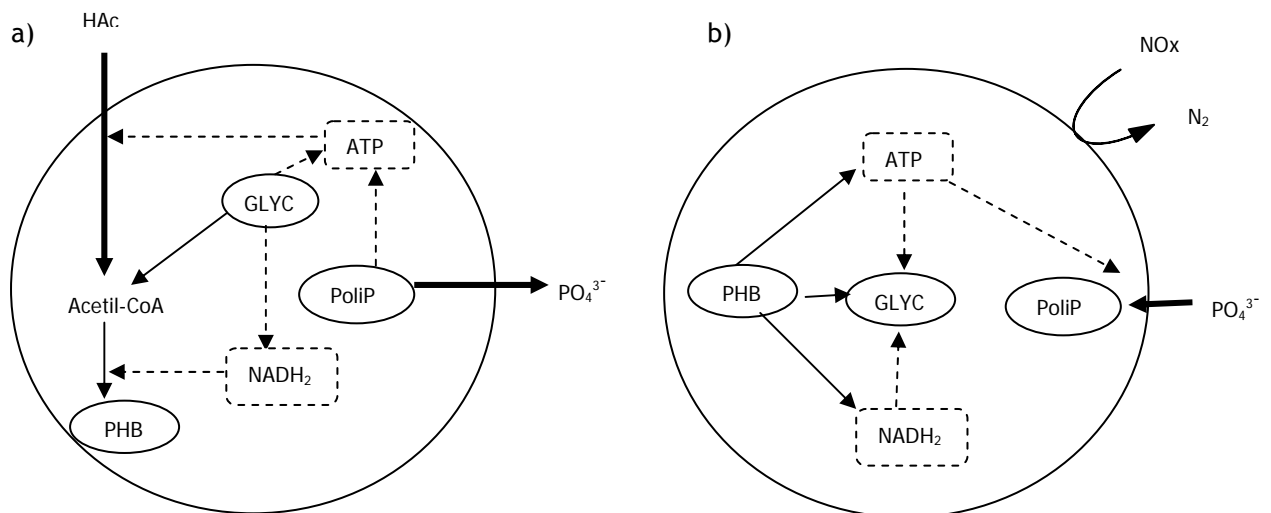


Fig. 1.1. Esquema del metabolisme dels DPAO: a) en fase anaeròbica i b) en fase anòxica.

#### 1.4.2.3. Organismes Acumuladors de Glicogen (GAOs)

Hi ha un altre grup de microorganismes anomenats Organismes Acumuladors de Glicogen o en anglès Glycogen Accumulating Organisms (GAO) que són capaços de proliferar sota condicions anaeròbiques-aeròbiques alternativament (Cech and Hartman, 1990, 1993; Liu et al., 1996; Satoh et al., 1996; Bond et al., 1994;). La presència de GAO provoca una inestabilitat en el sistema EBPR. Els GAO són capaços de captar AGV en condicions anaeròbiques, utilitzant el poder reductor i l'energia de la glicòlisi del glicogen, així com el consum de PHA en la fase anòxica i la recuperació del glicogen igual que les PAO. A diferència dels PAO, el fòsfor no està involucrat en els seus processos metabòlics i per tant, no té lloc l'eliminació de fòsfor. Els GAO són forts competidors del PAO en els EBPR. En molt casos, s'ha detectat la pèrdua de la capacitat d'eliminació de fòsfor deguda a una presència significativa d'aquest tipus d'organismes.

Dins aquest grup, de manera similar que en els PAO, hi ha una fracció que s'anomena Organismes Desnitrificadors Acumuladors de Glicogen o Denitrifying Glycogen Accumulating Organisms (DGAO), capaços de desnitrificar però no d'eliminar fòsfor.

#### 1.4.3. PRECIPITACIÓ QUÍMICA DE FÒSFOR EN EBPR

La precipitació química del fòsfor en sistemes de llots actius on el material inorgànic, material orgànic i activitat biològica estan presents simultàniament, és un procés molt complicat. Els models d'equilibri químic que descriuen el procés de precipitació no poden utilitzar-se perquè cal tenir en compte més factors. I pot haver

interaccions entre el procés químic i el biològic d'eliminació de fòsfor. En condicions anaeròbiques, com a conseqüència de les concentracions de fòsfor i de certs cations a les que s'arriba, aquestes interaccions poden produir-se amb més facilitat.

S'ha vist en nombrosos estudis que el potassi i el magnesi són alliberats i captats junt amb el fosfat sota condicions anaeròbiques i aeròbiques respectivament (Wentzel et al., 1991). Aquests cations i possiblement també petites quantitats de calci, s'utilitzen com a contraions en els grànuls de fosfat intracel·lular.

La precipitació dels diferents fosfats de calci pot contribuir de manera significativa en el procés d'eliminació biològica de fòsfor especialment quan es treballa amb aigües dures amb concentracions de calci i magnesi significatives.

### 1.5. TECNOLOGIA DISPONIBLE PER A L'ELIMINACIÓ BIOLÒGICA DE FÒSFOR

Els primers sistemes d'eliminació de matèria orgànica de les aigües residuals han evolucionat d'acord amb les necessitat de tractament d'aigües residuals i les restriccions imposades per la legislació. Els sistemes de tractament de fòsfor són essencialment modificats dels sistemes destinats per l'eliminació de nitrogen, de manera que aquests configuracions, en la majoria de casos, aconsegueixen l'eliminació simultània d'aquests dos nutrients.

#### 1.5.1. PROCES PHOREDOX

Està format per dos reactors (un anaeròbic i un altre aeròbic) i elimina matèria orgànica i fòsfor. L'influent del tractament secundari més la recirculació de llots actius passen en primer lloc per una zona anaeròbica on té lloc l'alliberació de fòsfor al medi. A la fase aeròbica té lloc la captació de fòsfor. En el decantador secundari es produeix la separació de llots actius rics en fòsfor per sedimentació i es recircula fins a la fase anaeròbica.

Aquesta és la configuració més senzilla i és molt semblant a un procés estàndard de llots actius.

### 1.5.2. PROCÉS A<sub>2</sub>/O

Aquest sistema funciona amb tres reactors en sèrie: anaeròbic, anòxic i aeròbic. En aquest cas, hi ha recirculació de nitrats del reactor aeròbic cap a l'anòxic, fet que permet eliminar nitrogen i fòsfor simultàniament. També hi ha, igual que en el cas anterior, recirculació de fangs en el decantador secundari.

### 1.5.3. PROCÉS BARDENPHO MODIFICAT

El sistema Bardenpho consisteix en 4 reactor, dos anòxics i dos aeròbics col·locats alternadament. Aquest sistema és vàlid només per eliminar matèria orgànica i nitrogen, i es modifica per aconseguir l'eliminació simultània de nitrogen fòsfor, afegint un reactor anaerobi al començament del sistema. La recirculació de llots es realitza en el reactor anaeròbic, i la de nitrat en el primer reactor anòxic.

### 1.5.4. PROCÉS VT

Consisteix en un carrusel d'oxidació al que se li afegeix un reactor anaerobi a la capçalera del procés. Aquest sistema permet igualment l'eliminació simultània de nitrogen i fòsfor.

### 1.5.5. PROCÉS VT2

Aquest procés és una millora de l'anterior i consisteix en dos carrusels situats en sèrie. El sistema és capaç d'aconseguir efluents amb concentracions menors de 3.0 mg/l de Nitrogen total i 0.7 mg/l de fòsfor total durant tot l'any sense addicionar productes químics.

### 1.5.6. PROCÉS UCT

Acrònim de "University of Cape Town", és una modificació del procés Phoredox A/O que consisteix en eliminar la recirculació de llots a la capçalera del sistema per evitar que arribi nitrat al reactor anaerobi.

### 1.5.7. REACTORS SBR (SEQUENCING BATCH REACTORS)

Un Reactor Discontinu Seqüencial (RDS) o Sequencing Batch Reactor (SBR) en anglès, és un sistema de tractament de fangs actius que opera en fases d'omplerta i buidat, és a dir, treballa per càrregues. Els SBR utilitzen el mateix tanc per la fase de reacció i la sedimentació, mentre que una planta convencional de flux continu necessita més d'un tanc. En general l'operació d'un SBR, consta de cinc etapes: omplerta, reacció, sedimentació, buidat i repòs. Aquestes etapes es troben seqüenciades en el temps formant cicles que es repeteixen consecutivament.

Les etapes poden ser modificades depenent de la finalitat del sistema: eliminació de matèria orgànica, desnitrificació o eliminació de fòsfor. Si només es vol fer l'eliminació biològica de fòsfor, les etapes que es succeeixen a cada cicle són:

- Etapa d'omplerta: on entra l'aigua residual a tractar. Aquesta etapa té lloc dins l'etapa anaeròbia, ja que es dona als primers minuts d'aquesta.
- Etapa anaeròbia: només hi ha una agitació lenta, suficient perquè no decantin els fangs. No hi ha aportació d'aire i en alguns sistemes hi pot haver aportació de nitrogen gas per assegurar condicions anaeròbies. En aquesta etapa es produeix la captació del substrat amb la consegüent alliberació de fòsfor al medi.
- Etapa aeròbia: l'agitació passa a ser més ràpida i hi ha un aportació d'aire mitjançant uns difusors situats en la part inferior del SBR. Aquí es produeix la captació de fòsfor del medi.
- Etapa de decantació: es para l'agitació i l'aportació d'aire.
- Etapa d'extracció: on s'extreu el sobrenedant amb una concentració de fòsfor inferior que la concentració d'entrada.

En aquest tipus de sistemes és imprescindible disposar d'un PLC (Program Logic Control) per controlar temporalment totes les etapes.

Com que tot el procés es realitza en el mateix reactor, és convenient disposar de dos o més reactors per poder preveure qualsevol contingència, a menys que es disposi d'un dipòsit d'acumulació suficientment gran.

## 2. OBJECTIUS

Els objectius d'aquest treball es troben integrats dins un projecte més general on es pretén millorar el disseny i operació dels processos biològics d'eliminació de nutrients en aigües residuals utilitzant com a eina la seva caracterització biològica i com objectiu principal l'eliminació de fòsfor.

En un sistema EBPR amb una biomassa enriquida amb DPAO, constituït per una fase anaeròbica, una anòxica i una aeròbica, s'han marcat dos objectius principals:

- Augmentar la captació de fòsfor en la fase anòxica per tal d'esmoreir els efectes d'una futura eliminació de la fase aeròbica
- Provar els efectes, a curt termini, de l'eliminació de la fase aeròbica.

Per poder aconseguir els objectius fixats cal, fer un seguiment de les variacions dels paràmetres més significatius del procés EBPR: fòsfor, àcid propiònic i nitrit. I a partir d'aquest, anar modificant les configuracions de l'SBR per anar avançant fins l'objectiu fixat.



### 3. MATERIAL I MÈTODES

En aquest apartat es descriuen els materials i els mètodes utilitzats per a dur a terme el projecte.

#### 3.1. DESCRIPCIÓ DE LA PLANTA PILOT

La planta pilot consta d'un reactor discontinu seqüencial o SBR (Sequencing Batch Reactor) completament monitoritzat i controlat per un PLC (SIMATIC S7-226, Siemens) inoculat amb fangs actius enriquits amb DPAOs, utilitzant àcid propiònic com a única font de carboni i nitrit i oxigen com a acceptor d'electrons.

##### 3.1.1. UNITATS DE LA PLANTA PILOT

Les diferents unitats que formen la planta pilot són:

- Un reactor discontinu seqüencial (SBR) d'acer inoxidable, tancat i equipat amb un agitador i un difusor. Té un volum total de 13,5 L i un volum de treball de 10L.
- Dos bidons de 100L cadascun que contenen el medi sintètic que s'utilitzarà per alimentar el reactor
- Tres ampolles de 2L que contenen àcid propiònic, HCl 1M i NaOH 1M, aquests dos últims per regular el pH.
- Tres bombes dosificadores de membrana: una per alimentar el reactor a l'inici del cicle, l'altre per extreure el sobrenedant al final de cicle i l'última per l'addició de nitrit.
- Tres bombes peristàltiques: una per l'addició de HCl, l'altre per l'addició de NaOH i l'última per l'addició d'àcid propiònic.
- Sondes de temperatura, potencial redox (Hamilton, Oxytride Platinum), oxigen (Hamilton, Oxyferm 120) i pH (Hamilton, Polilyte Pro 120)
- Un bany termostàtic per mantenir constant la temperatura dels SBR.
- Un agitador



- Un autòmata programable (PLC) que controla les diferents etapes del reactor, ja sigui l'encesa o apagada de les bombes, la velocitat d'agitació, l'aport d'oxigen o de nitrogen i el control de pH i redox.
- Dues electrovàlvules controlades pel PLC que regulen l'aport d'aire i nitrogen al sistema.
- Un ordinador com a sistema de monitorització.

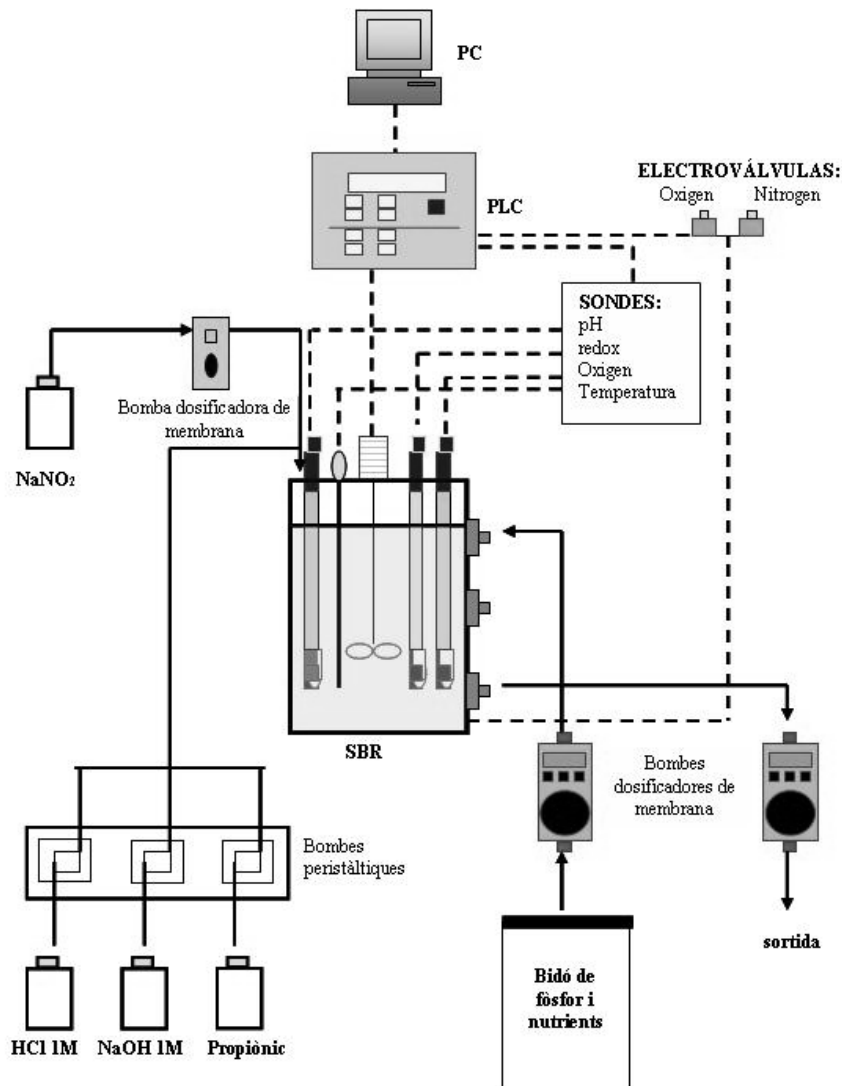


Fig 3.1. Esquema de les diferents unitats de la planta pilot.

### 3.1.2. CONDICIONS D'OPERACIÓ DEL SBR.

L'SBR opera en cicles de 8 hores amb un total de 3 cicles al dia. Cada cicle té 5 fases: fase anaeròbia, fase anòxica, fase aeròbia, sedimentació i extracció, dutes a terme per aquest ordre. El temps de durada d'aquestes fases ha anat canviant al llarg de l'estudi per tal de poder aconseguir l'objectiu fixat, excepte la fase de sedimentació i extracció que és de 25 min i 5 min respectivament. Aquests temps han variat entre 1,5 i 2 h pel que fa la fase anaeròbia, entre 2,5 h i 6 h la fase anòxica i entre 3 i 0 h la aeròbia.

L'alimentació del sistema es dur a terme els primers 5 min de la fase anaeròbia afegint al reactor 5 L d'aigua sintètica i una quantitat determinada de propiònic que ha anat variant entre 130 mg/L i 200mg/L

El sistema té un temps de residència hidràulic (TRH) de 16 h i un temps de residència cel·lular (TRC) de 14 d, aconseguint-ho mitjançant una purga periòdica del licor de mescla al final del cicle.

Per tal d'aconseguir condicions anaeròbies i anòxiques és necessari minimitzar la transferència superficial d'oxigen. Per això, s'aplica durant aquestes fases un flux fixa de nitrogen gas. Per altra banda, en la fase aeròbia també s'aplica un flux d'aire fixa per tal de garantir una bona aereació del sistema.

La temperatura es manté a uns  $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ , gràcies al bany termostàtic. El pH esdevé constant a  $7,5\pm 0,05$  mitjançant l'addició HCl (1M) i NaOH (1M).

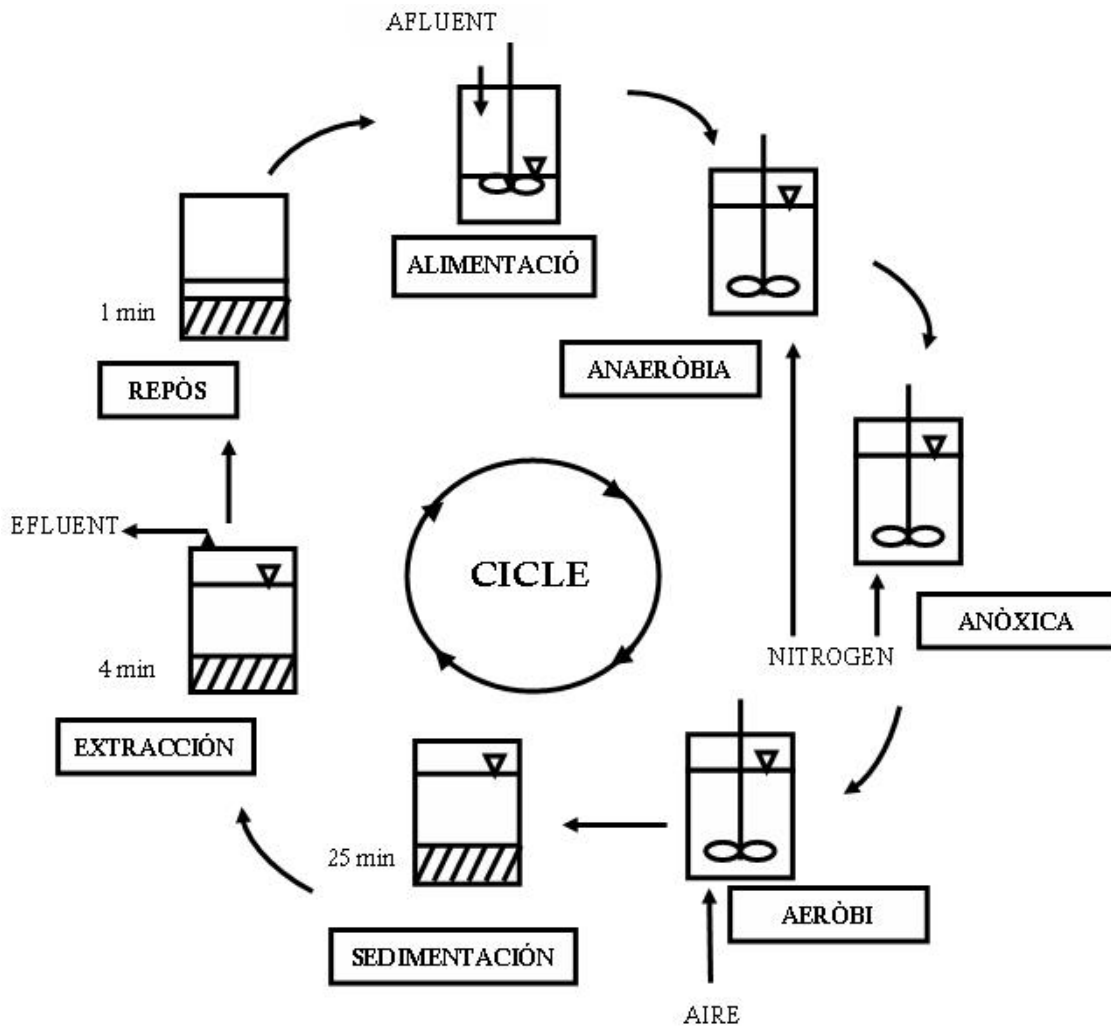


Fig 3.2. Esquema de funcionament de l'SBR

### 3.1.3. ALIMENTACIÓ

Per l'alimentació del sistema s'utilitza una aigua sintètica formada per dues solucions preparades per separat. La primera és un concentrat de nutrients format per macronutrients, micronutrients (Zeng et al., 2003) i una solució de fòsfor de concentració  $40\text{mg P-PO}_4^{3-}/\text{L}$  o  $20\text{mg P-PO}_4^{3-}/\text{L}$  segons les necessitats del sistema. La segona és d'àcid propiònic de  $100\text{mg DQO}/\text{L}$ .

El concentrat de nutrients està compost pels nutrients especificats en la taula 3.1 i es prepara en bidons de 100L ajustant el pH a 7.

Ambdues solucions es preparen amb aigua destil·lada, ja que si es realitzés amb aigua de xarxa podrien sorgir problemes de precipitació química de fòsfor en el reactor deguda a l'alta duresa d'aquesta aigua ( $140\text{-}150\text{mg}/\text{L Ca}^{2+}$ ) (Pijuan, 2001).

| Composició de l'aigua sintètica |                                       |                                 |        |
|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|--------|
| Macronutrients                  | NH <sub>4</sub> Cl                    | 0,1                             | g/L    |
|                                 | MgSO <sub>4</sub>                     | 0,0439                          | g/L    |
|                                 | CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O  | 0,042                           | g/L    |
|                                 | ATU (N-aliltiurea)                    | 0,005                           | g/L    |
|                                 | MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O  | 0,16                            | g/L    |
| Micronutrients                  | FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O  | 1,5                             | g/L    |
|                                 | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>        | 0,15                            | g/L    |
|                                 | CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O  | 0,03                            | g/L    |
|                                 | KI                                    | 0,18                            | g/L    |
|                                 | MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O  | 0,12                            | g/L    |
|                                 | NaMoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O | 0,06                            | g/L    |
|                                 | ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O  | 0,12                            | g/L    |
|                                 | CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O  | 0,15                            | g/L    |
|                                 | EDTA 0,5M                             | 12,74                           | ml/L   |
|                                 | Solució de fòsfor 40mg/l              | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 0,1105 |
| K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> |                                       | 0,0837                          | g/L    |
| NaHCO <sub>3</sub>              |                                       | 0,03                            | g/L    |

Taula 3.1. Composició de l'aigua sintètica que alimenta el sistema.

#### 3.1.4. MONITORITZACIÓ I CONTROL

La monitorització i control del SBR es realitza amb el PLC (Siemens SIMATIC S7-226). Aquest permet controlar les bombes d'entrada i sortida, les vàlvules d'aire i nitrogen, l'agitador mecànic. També rep totes les senyals analògiques de mesura (pH, redox, oxigen dissolt i temperatura). Aquest PLC està connectat via RS -232 a un ordinador,

el qual monitoritza i emmagatzema les dades rebudes a través d'un software programat amb Visual Basic 6.0.

Per tal de dur un control del funcionament del sistema s'utilitza la titrimetria i l'anàlisi químic.

#### ○ *Titrimetria*

La titrimetria és una mesura indirecta de la producció total de protons (HP) d'un determinat procés. L'HP s'obté monitoritzant el perfil de la quantitat d'àcid i base requerida per mantenir el pH constant (equació 3.1)

$$HP = V_{BASE} \cdot C_{BASE} - V_{ACID} \cdot C_{ACID} \quad (3.1)$$

on la  $V_{BASE}$  i  $V_{ACID}$  són els volums acumulats d'àcid o base addicionats (ml) i  $C_{BASE}$  i  $C_{ACID}$  són les concentració de l'àcid o la base (M).

Aquesta tècnica està sent implementada en SBR mitjançant bombes peristàltiques que afegeixen la quantitat necessària de base o àcid per mantenir el pH constant

#### ○ *Anàlisi químic*

Per tal de controlar el sistema també s'utilitzen mètodes químics per determinar la concentració de fosfat, nitrit i àcid propiònic presents en SBR en un determinat temps. Aquestes analítiques ens permeten tenir el perfil de les concentracions de cada compost al llarg del cicle i així conèixer les condicions del sistema. En l'apartat 3.2 s'especifiquen els mètodes analítics utilitzats.

### 3.2. MÈTODES ANALÍTICS

#### 3.2.1. PRESA DE MOSTRA I PRETRACTAMENT

Per a un bon seguiment del funcionament del reactor, cal prendre mostra tenint en compte la duració de les etapes principals del cicle (anaeròbia, anòxica i aeròbia). Depenent de la duració d'aquestes s'extreuen diferents mostres de manera esglaonada cada cert interval de temps, assegurant que es pregui mostra al temps corresponent a l'inici i final de cadascuna de les fases. És a dir, es prendrà mostra a l'inici de la fase anaeròbia, final d'aquesta o inici de l'anòxica, final de l'anòxica o inici de l'aeròbia i al final de l'aeròbia.

Per tenir un valor teòric de la concentració de fòsfor i d'àcid propiònic al inici del cicle, s'extreu una mostra dels dipòsits on s'emmagatzemen i, després de l'anàlisi, es duen a terme els càlculs corresponents tenint en compte el cabal que entra i la dilució que es produeix dins el reactor. Aquests valors inicials no es poden determinar directament, ja que l'entrada de l'alimentació té lloc els primers 5 min del cicle i s'ha de considerar que durant aquest període de temps els microorganismes ja consumeixen la font de carboni i alliberen fosfat.

Just després de l'extracció de cada mostra és necessari eliminar la biomassa per filtració, per tal de aturar la reacció i que puguin ser analitzades. Per la filtració s'utilitzen unitats de filtració Millex estèrils amb membrana Millipore Express PES (poliètersulfona) i un tamany de porus de 0,22 µm.

Sempre que les mostres no siguin analitzades a continuació han de ser guardades a la nevera a 4°C o bé al congelador.

### 3.2.2. ANÀLISI DE L'ÀCID PROPIÒNIC

La cromatografia líquida d'alta pressió o HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) és eficaç per la separació, detecció i quantificació de diversos analits. És una tècnica de separació dinàmica que es basa en la interacció de diferents analits amb dos medis: la fase estacionària i la fase mòbil. En funció d'aquestes interaccions els diferents analits migraran a diferents velocitats a través de la fase estacionària. Les substàncies separades surten de la columna dissoltes en el líquid portador i passen per un detector (dispositiu que genera un senyal elèctric proporcional a la quantitat del material eluït). El registre d'aquest senyal en funció del temps és el que anomenem cromatograma, on les substàncies apareixen com a pics amb àrees proporcionals a les seves concentracions, fet que possibilita l'anàlisi quantitatiu.

L'equip utilitzat per l'anàlisi de l'àcid propiònic és l'HPLC Ultimate 3000 de Dionex. Aquest cromatògraf consta de quatre mòduls: mòdul d'eluent, mòdul desgasificador i bomba quaternària, mòdul d'injecció i compartiment de la columna i detector de longitud d'ona variable. Per altra banda hi ha el PC per l'adquisició de dades i control, amb el software Chromoleon.

*Condicions cromatogràfiques:*

- Columna: ZORBAX SB-C18 4,6x100mm de 3,8 µm de AGILENT

- Fases mòbils: Aigua Milli-Q a pH 1,41 (A) i Metanol (B). De 100% a 60% de A en 8 min
- Cabal: 0,8 ml/min
- Volum d'injecció: 100µl
- Longitud d'ona: 210 nm
- Temperatura: 30 °C
- Temps d'anàlisi: 10min

Per la preparació de la fase mòbil cal agafar un litre d'aigua Milli-Q (resistència 18,2 megaohms cm) i ajustar el pH a 1,41 amb àcid sulfúric. Filtrar l'eluent a través d'una membrana de 0,45 µm amb ajuda del buit.

Pel que fa a la preparació de mostres, aquestes han de ser filtrades per una membrana de 0,45 µm. Han de quedar totalment transparents i sense partícules en suspensió. Per conservar les mostres durant un període inferior a 24h s'han refrigerar a uns 4° i per períodes superior congelar a - 20°. Per preparar els mostres cal filtrar-les en filtres de membrana com a mínim de 0,22 µm i dipositar-les en vials corresponents.

### 3.2.3. ANÀLISI DE NITRIT I FOSFAT

La cromatografia iònica és utilitzada per l'anàlisi d'anions i cations en baixes concentracions. Aquesta tècnica és una variant de la HPLC. És una tècnica robusta i senzilla per a la separació d'ions basat en l'ús de columnes reblertes amb reines d'intercanvi iònic.

L'equip utilitzat per l'anàlisi de nitrit i fosfat és un cromatògraf iònic Dionex 2000 model ICS200 equipat per l'anàlisi d'anions inorgànics. El cromatògraf va equipat amb un Autoinjector Dionex AS40. Les dades s'emmagatzemen i quantifiquen amb el software Chromeleon.

#### *Condicions cromatogràfiques:*

- Columna analítica: AS19
- Precolumna: AG19
- Eluent: Hidròxid potàssic 10mM de 0 a 10 min i de 10 a 45 mM de 10 a 25 min.

- Font de l'eluent: EGC KOH Cartridge
- Cabal: 1ml/min
- Volum d'injecció: 25 µm
- Temps d'anàlisi: 33min
- Temperatura: 30 °C
- Supressora: Anion Self-Regeneating Suppressor (ASRS ULTRA II 4mm)
- Supressor Mode: AutoSuppression Recycle

Pel que fa a la preparació de mostres, aquestes han de ser recollides en recipients de polopropilè perfectament nets i que no s'hagin rentat mai al rentavaixelles o amb sabó. Per conservar les mostres durant un període inferior a 24h s'han de refrigerar a uns 4° i per períodes superior congelar a - 20°. Per preparar els mostres cal filtrar-les en filtres de membrana com a mínim de 0,22 µm i dipositar-les en vials de cromatografia iònica.

#### 3.2.4. SÒLIDS EN SUSPENSÍO TOTALS (SST)

Aquesta analítica mesura la quantitat de matèria orgànica i inorgànica en suspensió del sistema per filtració i posterior secat utilitzant filtres de fibra de vidre (Whatman, GF/C)(APHA, 1995).

El procediment d'aquest anàlisi és:

- Condicionar els filtres durant 2h a l'estufa a 100°C
- Deixar-los refredar al dessecador
- Pesar cadascun dels filtres amb una balança analítica (Pfiltre).
- Filtrar 10 ml de cada mostra (Vmostra) prèviament agitada netejant la pipeta amb un volum igual d'aigua destil·lada.
- Deixar els filtres a l'estufa fins que arribi a pes constant, aproximadament 2h a 105°C.
- Deixar-los refredar al dessecador
- Pesar els filtres amb la balança analítica (Pestufa).



- Determinar la quantitat de sòlids en suspensió (mg/L) segons l'equació 3.2

$$SST = \frac{(P_{estufa} - P_{filtre}) \cdot 10^6}{V_{mostra}} \quad (3.2)$$

### 3.2.5. SÒLIDS EN SUSPENSÍO VOLÀTILS (SSV)

Es mesura la quantitat de matèria volàtil eliminada, que és assimilable a la quantitat de biomassa del sistema (APHA, 1995)

El procediment analític és el següent:

- Procedir igual que en l'anàlisi de sòlid en suspensió
- Introduir els filtres a la mufla durant 30min a 550°C
- Refredar-los al dessecador
- Pesar els filtres amb la balança analítica (Pmufla)
- Determinar la quantitat de sòlids en suspensió volàtils (mg/L) segons l'equació 3.3.

$$SSV = \frac{(P_{estufa} - P_{mufla}) \cdot 10^6}{V_{mostra}} \quad (3.3)$$

## 4. RESULTATS I DISCUSIÓ

### 4.1. VISIÓ GENERAL

#### 4.1.1. Precedents

Per començar cal conèixer d'on prové la biomassa que s'ha utilitzat en el treball. En l'SBR s'havia dut a terme un estudi anterior amb una biomassa enriquida amb DPAO que utilitzava com a única font de carboni l'àcid propiònic i com acceptors d'electrons el nitrit i el nitrat conjuntament en la fase anòxica i oxigen en l'aeròbica. Les condicions d'operació eren cicles de 12h amb uns temps de fase anaeròbica, anòxica i aeròbica de 120min, 480min i 90min respectivament.

#### 4.1.2. Cicle estàndard

En aquest apartat es pretén comentar detingudament la interpretació dels resultats d'un cicle estàndard anaeròbic - anòxic - aeròbic, per tal de facilitar la comprensió dels resultats presentats en l'estudi.

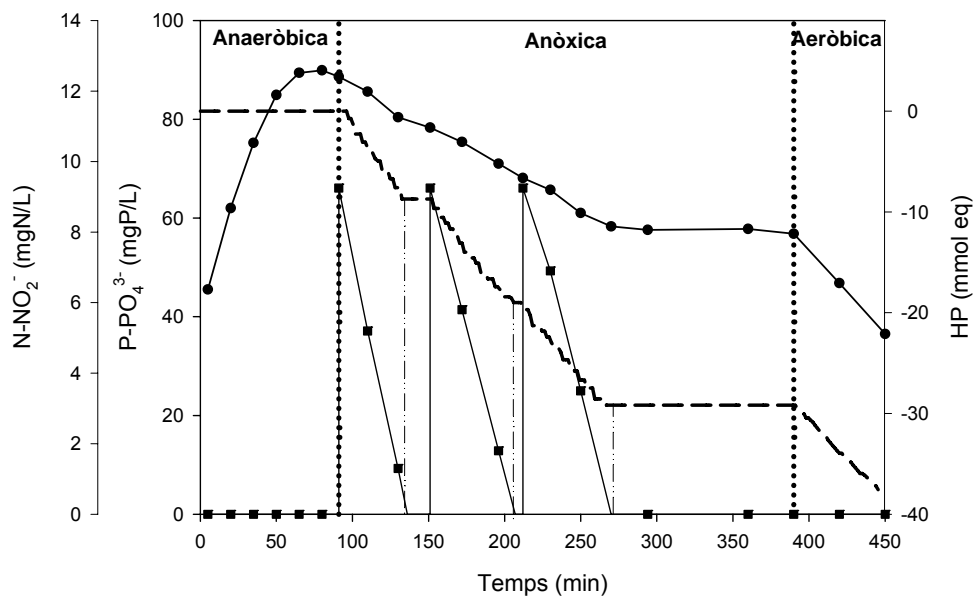


Fig. 4.1. Gràfic d'un cicle anaeròbic-anòxic-aeròbic estàndard del dia 11.3.08 on es presenta la concentració de nitrit, fòsfor i l'HP en funció del temps (—●— mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L; —■— mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; --- HP; ... Canvi de fase; ——— final del consum del pols de nitrit).

Tot i que s'ha prèss mostra per poder fer l'anàlisi d'àcid propiònic, els resultats d'aquesta analítica no s'han pogut obtenir degut a problemes del funcionament de l'HPLC, exceptuant el cicle del dia 5.2.08. Tot i això, podem dir que el propiònic sempre es consumeix totalment en la fase anaeròbica, fet que es pot veure per l'alliberació de fòsfor. Quan es consumeix àcid propiònic hi ha alliberació de fòsfor i quan aquest s'acaba el fòsfor en el medi roman aproximadament constant.

En condicions anaeròbiques, l'absència d'acceptors externs d'electrons fa necessària la degradació d'un polímer intern de la cèl·lula i ric en energia com és el polifosfat per tal de poder captar els AGV. Degut a aquesta degradació, es produeix l'alliberació de fòsfor en el medi. Aquesta energia generada és utilitzada per la captació del substrat orgànic, en el cas que ens ocupa l'àcid propiònic, que s'emmagatzema en forma de polihidroxialcanoats (PHA). Els equivalents de reducció necessaris són proporcionats per la glicòlisi del glicogen emmagatzemat internament (veure apartat 1.4.2.2).

Alguns d'aquests processos es poden observar en la figura 4.1. Als primers 65 min de la fase anaeròbica és consumeix totalment la quantitat d'àcid propiònic (200 mg/L). Durant el mateix període, es pot observar un augment de 44 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L en el medi, degut a l'alliberació d'aquest durant el consum de l'àcid propiònic. En el moment que s'acaba l'àcid propiònic en el sistema, es pot observar que la quantitat de fòsfor es manté aproximadament constant a uns 89 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L.

En la fase anòxica s'afegeix nitrit com a acceptor d'electrons, en 3 polsos. L'addició es realitza en 3 polsos per tal d'evitar problemes d'inhibició per substrat. Al haver un acceptor d'electrons, s'oxida el PHA per a obtenir energia i per a recuperar els nivells interns de glicogen intracel·lular. Aquesta energia s'emmagatzema en forma de polifosfat i, per tant, es capta fòsfor del medi (veure apartat 1.4.2.2.).

En aquesta fase resulten molt útils els valors de l'HP, ja que es pot monitoritzar de manera indirecte el consum de nitrit. L'HP disminueix quan té lloc el consum de nitrit, o el que és el mateix, quan hi ha captació de fòsfor, ja que aquests processos basifiquen el medi, i per tant, és necessària l'addició d'àcid per mantenir el pH del sistema a 7,5. Quan l'HP esdevé constant es pot concloure que s'ha acabat el nitrit del sistema i per tant que s'aturarà la captació de fòsfor (veure apartat 4.1.3).

A la figura 4.1 es poden observar clarament els 3 polsos de nitrit de 9 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L cadascun. Al minut 91 s'afegeix el primer pols, el qual es consumeix entre els minuts 91 i 136 a una velocitat de -0,1 mg N/(L·min·g SSV). Es pot veure com al minut 136

coincideix la finalització del consum de nitrit i que l'HP comença a ser constant. Entre el temps 136 i 150 min no hi ha nitrit en el sistema i es pot veure com l'HP és constant en aquest període. El mateix esquema es repeteix en el segon pols iniciat al minut 151 i amb el tercer que comença al minut 212. Quan s'acaba el tercer pols (minut 270) és pot veure clarament que l'HP és constant fins que s'inicia la fase aeròbica (minut 390). Pel que fa al fòsfor, es capten 32 mg  $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$  a una velocitat de  $-0,1 \text{ mg P}/(\text{L}\cdot\text{min}\cdot\text{g SSV})$  entre el minut 91 i el 270, paral·lelament al consum de nitrit. En el moment en què s'acaba el nitrit, la captació de fòsfor s'atura i la concentració d'aquest es manté constant a  $58 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{L}$  entre els minuts 270 i 390.

En la fase aeròbica es bombolleja aire al sistema per tal d'utilitzar l'oxigen com a acceptor d'electrons. El fòsfor és de nou captat i de la mateixa manera que en la fase anòxica, també hi hauria d'haver acumulació de glicogen i consum de PHA, sempre i quan no s'hagin esgotat les reserves d'aquest últim.

En la figura 4.1, es pot comprovar que el fòsfor és captat amb una velocitat superior que la observada en la fase anòxica, de  $-0,02 \text{ mg P}/(\text{L}\cdot\text{min}\cdot\text{g SSV})$ , eliminant així en aquesta fase  $20 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{L}$ . L'eliminació neta de fòsfor en el cicle ha estat de  $9 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{L}$ .

#### 4.1.3. Aplicacions de la titrimetria

En aquest apartat es pretén explicar la importància de les mesures en línia o on-line, concretament la titrimetria, per conèixer l'estat del sistema en qualsevol moment sense la necessitat de fer mesures analítiques. Aquest fet ens permet detectar ràpidament si el sistema funciona erròniament (mal funcionament de les bombes, de l'aireació, l'excés de nitrit,...), i actuar conseqüentment sense la necessitat d'esperar 24 o 48 hores a tenir els resultats de les mesures analítiques. Això permet agilitzar l'actuació en els canvis en el sistema per tal d'arribar al nostre objectiu.

Com ja s'ha comentat en l'apartat 3.1, la titrimetria és una mesura indirecta de la producció total de protons (HP) d'un determinat procés. L'HP s'obté monitoritzant el perfil de la quantitat d'àcid i base requerida per mantenir el pH constant.

Vargas et al. (2008) descriuen la contribució en el pH del principals subprocessos involucrats en el metabolisme anaeròbic-anòxic dels DPAO. A la taula 4.1 es presenten aquests subprocessos i els seus efectes en el pH.

| Fase       | Subprocessos  | Efecte sobre el pH | HP (mmol H <sup>+</sup> )                      | Constants dels àcids (298 K)             |
|------------|---|--------------------|--|--|
| Anaeròbica | Captació AGV  | Basificació        | $-\frac{VFA_{UPTAKE}}{1+10^{pK_{VFA}-pH}}$     | pK <sub>VFA</sub> = 4.9 (àcid propiònic) |
|            | Desabsorció de CO <sub>2</sub>  | Basificació        | $-\frac{CO_2_{STRIPPING}}{1+10^{pK_{C1}-pH}}$  | pK <sub>C1</sub> =6.36                   |
|            | Producció CO <sub>2</sub>   | Acidificació       | $\frac{CO_2_{PRODUCTION}}{1+10^{pK_{C1}-pH}}$  | pK <sub>C1</sub> =6.36                   |
|            | Alliberació de fòsfor   | Acidificació       | $\frac{P_{RELEASE}}{1+10^{pK_{P2}-pH}}$        | pK <sub>P2</sub> = 7.20                  |
| Anòxica    | Captació de fòsfor  | Basificació        | $-\frac{P_{UPTAKE}}{1+10^{pK_{P2}-pH}}$        | pK <sub>P2</sub> = 7.20                  |
|            | Reducció de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | Basificació        | $-\frac{NO_3_{REDUCTION}}{1+10^{pK_{NO3}-pH}}$ | pK <sub>NO3</sub> = 2.00                 |
|            | Reducció de NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> a N <sub>2</sub>               | Basificació        | $-\frac{NO_2_{REDUCTION}}{1+10^{pK_{NO2}-pH}}$ | pK <sub>NO2</sub> = 3.34                 |
|            | Captació d'amoniac pel creixement                                       | Acidificació       | $\frac{N_{UPTAKE}}{1+10^{pK_{NH3}-pH}}$        | pK <sub>NH3</sub> = 9.25                 |
|            | Desabsorció de CO <sub>2</sub>  | Basificació        | $-\frac{CO_2_{STRIPPING}}{1+10^{pK_{C1}-pH}}$  | pK <sub>C1</sub> =6.36                   |
|            | Producció de CO <sub>2</sub>  | Acidificació       | $\frac{CO_2_{PRODUCTION}}{1+10^{pK_{C1}-pH}}$  | pK <sub>C1</sub> =6.36                   |
| Aeròbica   | Captació de fòsfor  | Basificació        | $-\frac{P_{UPTAKE}}{1+10^{pK_{P2}-pH}}$        | pK <sub>P2</sub> = 7.20                  |
|            | Desabsorció de CO <sub>2</sub>  | Basificació        | $-\frac{CO_2_{STRIPPING}}{1+10^{pK_{C1}-pH}}$  | pK <sub>C1</sub> =6.36                   |
|            | Producció CO <sub>2</sub>   | Acidificació       | $\frac{CO_2_{PRODUCTION}}{1+10^{pK_{C1}-pH}}$  | pK <sub>C1</sub> =6.36                   |
|            | Captació d'amoniac pel creixement                                       | Acidificació       | $\frac{N_{UPTAKE}}{1+10^{pK_{NH3}-pH}}$        | pK <sub>NH3</sub> = 9.25                 |

Taula 4.1. Efectes del subprocessos del metabolisme dels DPAO sobre el pH i la producció de protons (HP) associada (Vargas et al., 2008 i Guisasaola et al, 2007 ).

Al ser el sistema bombollejat amb nitrogen gas, per aconseguir les condicions anaeròbiques, part del  $\text{CO}_2$  és desabsorbit, fet que provoca una pèrdua de protons i per tant s'ha d'afegir àcid al sistema per mantenir el pH constant. Per altra banda, es produeix  $\text{CO}_2$  com a conseqüència de la degradació del glicogen i de l'oxidació de PHA. La producció de  $\text{CO}_2$  té l'efecte contrari que la desabsorció i requereix una addició de base al sistema. L'alliberament de fòsfor suposa una acidificació del medi, al contrari que el consum d'àcid propiònic. L'HP en aquesta fase augmentarà si els protons produïts degut a l'alliberament de fòsfor i la producció de  $\text{CO}_2$  són superiors als consumits degut a la captació d'àcid propiònic i la desabsorció de  $\text{CO}_2$ . En el cas contrari, l'HP disminuirà si el consum de protons és superior als produïts.

Durant la fase anòxica, habitualment l'HP disminueix, ja que el sistema es basifica fortament degut a la captació de fòsfor i nitrit. A aquesta basificació s'hi afegeix la produïda per la desabsorció de  $\text{CO}_2$  al utilitzar nitrogen per minimitzar la transferència d'oxigen.

En la fase aeròbica, el sistema àcid-base del  $\text{CO}_2$  té molta importància. El  $\text{CO}_2$  continua sent produït, connectat a l'oxidació de PHA i continua sent desabsorbit per l'aireació. A més a més, la captació de fòsfor té efectes en la basificació del sistema. Finalment els DPAO utilitzen l'amoni com a font de nitrogen per créixer i una petita part de l'amoni és captat en condicions aeròbiques. Aquest procés té una petita contribució a l'acidificació del medi. Degut a que la captació de fòsfor és el subprocés que té més influència en el pH, l'HP en aquesta fase disminueix.

Aquesta tècnica és bona per a monitoritzar SBRs amb DPAO ja que ens permet tenir un control continu del SBR i així poder fer canvis en el sistema en el moment que sigui necessari. Aquest canvis poden ser l'adaptació de la durada del cicle (per exemple, modificar la duració de la fase anòxica per tal que aquesta acabi quan s'acaba el  $\text{NO}_2^-$ ) o controlar la concentració de nitrit durant la fase anòxica.

Per tal que el sistema funcioni correctament és important que no entri nitrit a la fase anaeròbica, ja que aquesta deixaria de ser-ho pel fet de tenir un acceptor d'electrons. La presència d'un acceptor d'electrons en aquesta fase provocaria que els competidors (GAOs) siguessin capaços de consumir part de la font de carboni i per tant la població de DPAO disminuiria, fet que reduiria l'eliminació de fòsfor. Pel que fa a l'entrada de nitrit a la fase aeròbica, l'oxigen és un acceptor més energètic i fàcil d'utilitzar pel DPAO. Per això en presència d'aquest el nitrit no és utilitzat pels microorganismes i és fàcil que aquest acabi a la fase anaeròbica del cicle següent.

Per tal d'entendre com a través de la titrimetria es pot dur a terme el seguiment del reactor, concretament la presència i absència de nitrit en diferents moments del cicle, es presenten diferents exemples.

○ Exemple1: Polsos de nitrit diferenciats

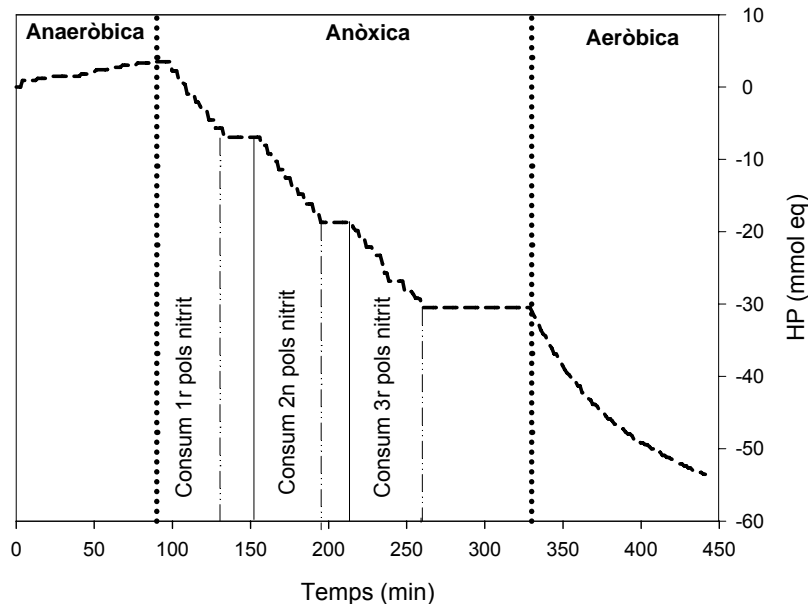


Fig. 4.2. Gràfic de l'HP en funció del temps en una situació en la qual es poden distingir perfectament els diferents polsos de nitrit (--- HP; ... Canvi de fase; — inici pols de nitrit; — final del consum del pols de nitrit).

La figura 4.2 és un exemple d'un cicle estandard. En la fase anaeròbica l'HP augmenta, fet que indica que el subprocés dominant és l'alliberació de fòsfor i en l'aeròbica aquest disminueix degut a que la captació de fòsfor té la major influència en el pH. En la fase anòxica es poden distingir els inicis dels 3 polsos de nitrit adicionats en els minuts 90, 150 i 210. Entre els minuts 90 i 132 l'HP disminueix de manera notòria ja que tenen lloc tant la captació de nitrit com la de fòsfor, que suposen una basificació considerable del sistema. Entre el minut 132 i 150 l'HP roman constant, fet que indica l'absència de nitrit en el sistema. A continuació l'HP torna a disminuir, fet que indica que s'ha adicionat el segon pols. Aquest últim és consumeix fins al minut 195 on l'HP torna a ser constant. De la mateixa manera, es pot veure que el tercer pols comença al minut 210 i finalitza al minut 260. Passat aquest punt, l'HP esdevé constant fins arribar a la fase aeròbica on hi ha de nou la presència d'un acceptor d'electrons, en aquest cas l'oxigen.

Davant d'un cas com aquest, es pot procedir a augmentar la concentració de nitrit en la fase anòxica ja que durant 70 min el sistema està estàtic degut a l'absència de nitrit al sistema. Si s'augmenta el nitrit es podrà obtenir una major captació de fòsfor en la fase anòxica.

○ Exemple 2: Polsos de nitrit solapats

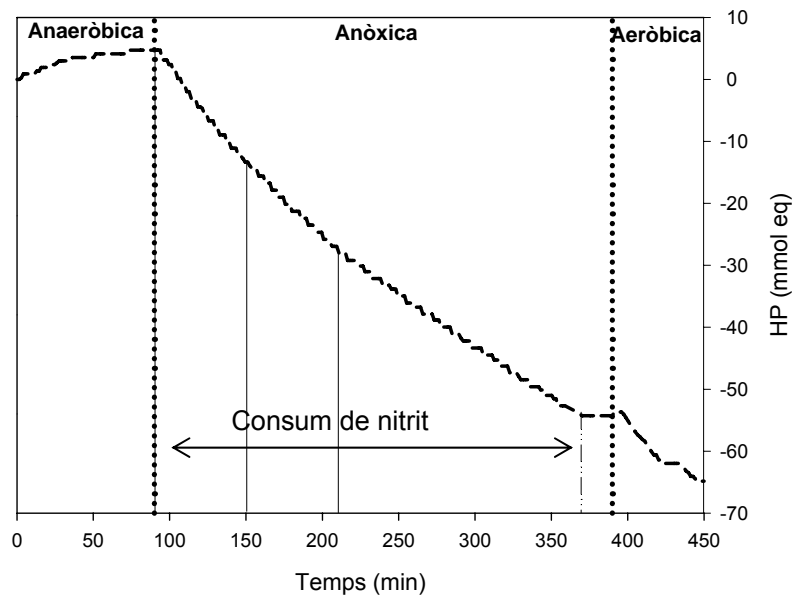


Fig. 4.3. Gràfic de l'HP en funció del temps en una situació en la qual els polsos de nitrit queden solapats (--- HP; ... Canvi de fase; — inici pols de nitrit; — final del consum del pols de nitrit).

En aquest cas, el cicle també funciona correctament ja que el nitrit s'acaba abans de l'inici de la fase aeròbica al minut 375 (figura 4.3), tot i que no es poden distingir els tres polsos. En aquest cas, el segon pols de nitrit és addicionat abans que el primer s'hagi consumit completament i el mateix passa amb el tercer que és afegit abans que el nitrit addicionat en el segon pols s'hagi acabat.

En aquest cas no s'ha d'augmentar el nitrit en el sistema ja que fàcilment aquest podria passar a la fase aeròbica i empitjorar el funcionament del sistema. En aquest cas si es vol augmentar la captació de fòsfor en la fase anòxica cal reduir el temps de la fase anaeròbica o de la fase aeròbica. També es podria seguir operant en aquestes condicions un cert temps fins que augmentés la quantitat de biomassa, aconseguint així que el nitrit es consumís més i es pogués augmentar aleshores la quantitat de nitrit.



- Exemple 3: Presència de nitrit en al fase aeròbica i en l'anaeròbica.

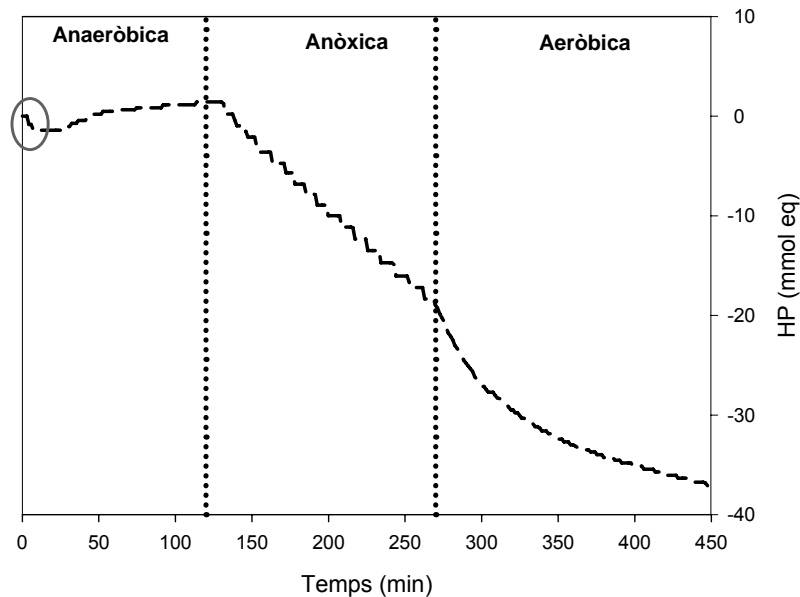


Fig. 4.4. Gràfic de l'HP en funció del temps amb presència de nitrit a la fase anaeròbica i a la fase aeròbica (--- HP; ··· Canvi de fase; —··— inici pols de nitrit; —··— final del consum del pols de nitrit).

En aquest cas, hi ha un excés de nitrit al sistema. A la fase anòxica es tornen a veure els polsos solapats, però no només això sinó que no es veu en cap moment l'HP constant, per tant, es pot concloure que entra nitrit a la fase aeròbica. En la fase aeròbica l'HP no es veu diferent que en els altres casos ja que la presència de nitrit en aquesta fase no influeix. El que influirà serà que en el següent cicle entrarà nitrit a la fase anaeròbica.

Si ens fixem en la fase anaeròbica es veu que al començament del cicle l'HP disminueix (senyalitzat amb un cercle), amb una pendent semblant a la de la fase anòxica. D'aquesta observació es pot deduir que ha entrat nitrit del cicle anterior.

En aquests casos, l'actuació immediata ha de ser la disminució de la concentració de nitrit per evitar el creixement d'heteròtrofs o en tot cas allargar la fase anòxica de manera que es pugui consumir tot el nitrit. Aquests són els casos en els que la titrimetria permet detectar ràpidament el mal funcionament del sistema i actuar conseqüent i immediatament.

#### 4.2. Període anaeròbic - anòxic - aeròbic.

Durant aquest període es realitzen diferents canvis al reactor per tal d'aconseguir que la major part del fòsfor es capti en fase anòxica, i per tant, esmorteir els efectes de la futura eliminació de la fase aeròbia. Segons els canvis duts a terme s'ha separat el període anaeròbic-anòxic-aeròbic en subperíodes (taula 4.2.)

| Subperíodes                    |                               | 5.2.08 | 7.2.08 - 14.2.08 | 15.2.08-29.2.08 | 28.2.08 al 11.3.08 |
|--------------------------------|-------------------------------|--------|------------------|-----------------|--------------------|
| Durada cicle (h)               |                               | 8      | 8                | 8               | 8                  |
| Temps fase (min)               | Anaeròbica                    | 120    | 120              | 90              | 90                 |
|                                | Anòxica                       | 150    | 150              | 240             | 300                |
|                                | Aeròbica                      | 180    | 180              | 120             | 60                 |
| Concentracions inicials (mg/L) | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 20     | 20               | 20              | 20                 |
|                                | Propiònic                     | 100    | 200              | 200             | 130                |

Taula 4.2. Subperíodes de canvi de les condicions del reactor, ja sigui durada del cicle, temps de cada fase o les condicions inicials de fòsfor i d'àcid propiònic.

La durada del cicle s'ha mantingut a 8h. Això és degut a una qüestió pràctica a l'hora de fer un seguiment de cicle. Encara que cicles més llargs (de 12 h) haguessin permès tenir més temps de fase anòxica, això no era factible a l'hora de treballar. Per això s'han modificat altres paràmetres per obtenir el mateix resultat que s'hagués obtingut al allargar el cicle.

El temps de fase anòxica s'ha duplicat i s'ha reduït tres vegades el temps de la fase aeròbica. Aquest canvi permet una major captació de fòsfor en fase anòxica. La reducció de la fase aeròbica s'ha dut a terme progressivament per tal que els DPAO s'anessin adaptant a la reducció d'oxigen, ja que en proves anterior l'abolició de la fase aeròbica havia donat problemes en el funcionament del sistema.

Les concentracions d'àcid propiònic s'han anat modificant i ajustant per tal que aquest no entrés a la fase anòxica, així com per augmentar la biomassa o disminuir la quantitat de fòsfor alliberat.

Com ja s'ha comentat, s'ha fet un seguiment diari del SBR a través de les mesures online i un seguiment puntual a través de mesures analítiques de les mostres extretes de l'SBR durant un cicle. A la taula 4.3 es presenta un resum dels resultats dels diferents seguiments de cicles realitzats en tots els subperíodes.

| Data   |                               | 5.2.08 | 7.2.08 | 8.2.08 | 11.2.08 | 13.2.08 | 15.2.08 | 18.2.08 | 20.2.08 | 29.2.08 |
|--|-------------------------------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Durada cicle (h)                                       |                               | 8      | 8      | 8      | 8       | 8       | 8       | 8       | 8       | 8       |
| Temps fase (min)                                       | Anaeròbica                    | 120    | 120    | 120    | 120     | 120     | 90      | 90      | 90      | 90      |
|  | Anòxica                       | 150    | 150    | 150    | 150     | 150     | 240     | 240     | 240     | 300     |
|  | Aeròbica                      | 180    | 180    | 180    | 180     | 180     | 120     | 120     | 120     | 60      |
| Concentracions inicials (mg/L)                         | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 20     | 20     | 20     | 20      | 20      | 20      | 20      | 20      | 20      |
|  | Propiònic                     | 100    | 200    | 200    | 200     | 200     | 200     | 200     | 200     | 130     |
| Concentració NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> total (mg/L) |                               | 33     | 24     | 24     | 24      | 21      | 32      | 53      | 65      | 60      |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)                   | Alliberat                     | 37     | 37     | 38     | 36      | 40      | 58      | 71      | 78      | 42      |
|  | Captat en anòxica             | 18     | 5      | 11     | 5       | 14      | 31      | 44      | 55      | 51      |
|  | Captat en aeròbica            | 24     | 35     | 29     | 30      | 49      | 40      | 41      | 45      | 13      |
|  | Eliminació neta               | 5      | 4      | 0      | 2       | 23      | 13      | 13      | 22      | 22      |
| SSV (mg SSV/L)   |                               | 1710   | 2220   | 2220   | 2597    | 3167    | 2602    | 2780    | 2707    | 2943    |

Taula 4.3. Resum del resultats dels diferents cicles seguits mitjançant l'anàlisi química, així com les condicions inicials del sistema.

A continuació es presenta un cicle de cada subperíode, per tal de veure amb més deteniment l'evolució del reactor i també comentar amb quins criteris s'han realitzat els canvis en el sistema.

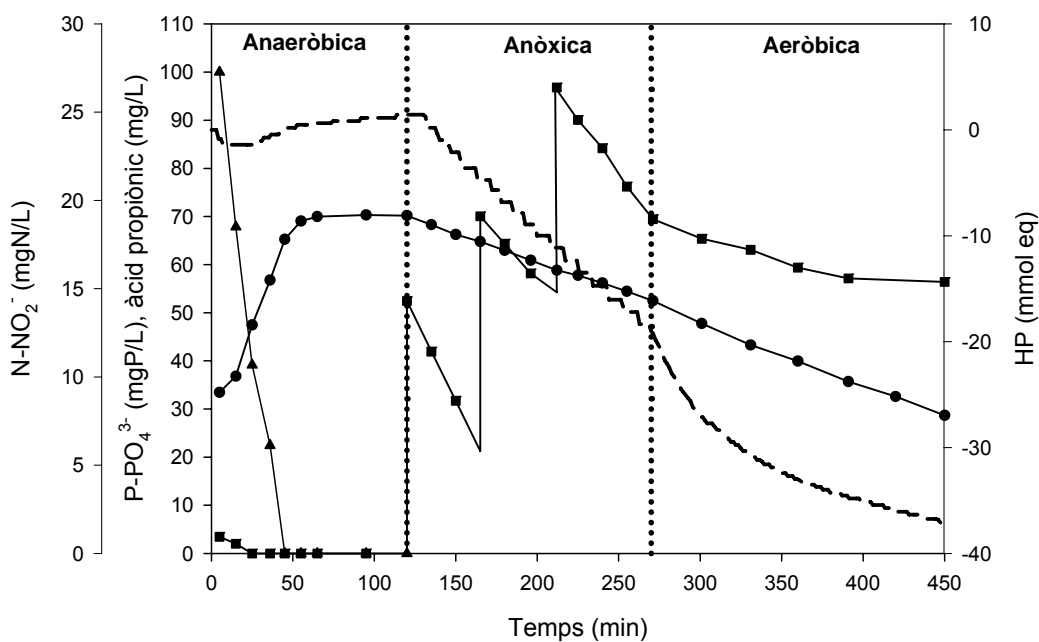


Fig 4.5. Gràfic de la concentració de nitrit, fòsfor, àcid propiònic i de l'HP en funció del temps del cicle del dia 5.2.08 (—●— mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L; —■— mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; —▲— mg àcid propiònic /L; --- HP; ... Canvi de fase).

Aquest és el punt d'inici de l'estudi. Aquest cicle és l'únic en el que es presenten resultats d'àcid propiònic ja que en aquest moment encara funcionava l'equip. Com es pot veure en la figura 4.5 els 100 mg /L d'àcid propiònic són consumits als primers 45 min de la fase anaeròbica. Es pot veure com a partir del minut 45 la quantitat de fòsfor en el medi roman constant. Durant aquest temps s'alliberen 37 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L. A l'inici del cicle hi ha 1 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L procedent del cicle anterior, fet que disminueix la velocitat d'alliberació de fòsfor els primers 25 min. En la fase anòxica s'addicionen 3 polsos de 11 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L als minuts 120, 165 i 210, els quals es solapen i al no ser totalment consumit provoca l'entrada de 19 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L a la fase aeròbica. Durant la fase anòxica hi ha una baixa captació de fòsfor, uns 18 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L a una velocitat de -0,06 mg P/(L·min·g SSV). Pel que fa a la fase aeròbica la velocitat de captació de fòsfor es manté igual (-0,06 mg P/(L·min·g SSV), obtenint així una captació de 24 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L. Finalment, hi ha una eliminació neta de fòsfor de 5 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L.

En aquest cicle s'obtenen bons resultats pels motius que es presenten a continuació.

En la fase anaeròbica, el propiònic es consumeix ràpidament, fet que provoca que en els últims 75 min d'aquesta fase no hi hagi ni consum d'àcid propiònic ni alliberació de fòsfor. Aquest fet ens permet poder escurçar aquesta fase o bé augmentar la quantitat d'àcid per tal d'afavorir el creixement de la població.

Un altre tret destacable d'aquest cicle és que s'obté una capacitat de càrrega màxima en el sistema pel que fa a la captació de fòsfor. Això es nota ja que tant en la fase anòxica com en l'aeròbica el consum de fòsfor segueix una tendència lineal. Fet que significa que no hi ha factors de reducció en el sistema, dit d'una altra manera no hi ha limitació de substrat: ni de nitrit a l'anòxia ni d'oxigen a l'aeròbica.

Per altra banda, hi ha eliminació biològica de fòsfor, és a dir, s'ha captat més fòsfor que el que s'ha alliberat.

Com a tret negatiu, cal considerar el nitrit que entra a la fase aeròbica.

Un cop analitzats els resultats cal plantejar quines són les opcions per aconseguir una major eliminació neta de fòsfor i que la major part d'aquesta eliminació tingui lloc en la fase anòxica. Una opció pot ser disminuir la càrrega a eliminar, és a dir, disminuir la concentració d'àcid propiònic per tal que no s'alliberi tant de fòsfor, fet que suposa per altra banda una disminució del creixement de la biomassa, ja que s'està reduint la font de carboni. També es pot augmentar la concentració de

biomassa, fet que podem afavorir augmentant la concentració de l'àcid propiònic i disminuint la purga. Una altra opció és augmentar el temps del cicle a 12 h .

El canvi que es decidí dur a terme va ser afavorir l'augment de la concentració de biomassa duplicant la concentració inicial d'àcid propiònic. A partir d'aquest canvi, s'obtenen resultats com els presentats en la figura 4.6.

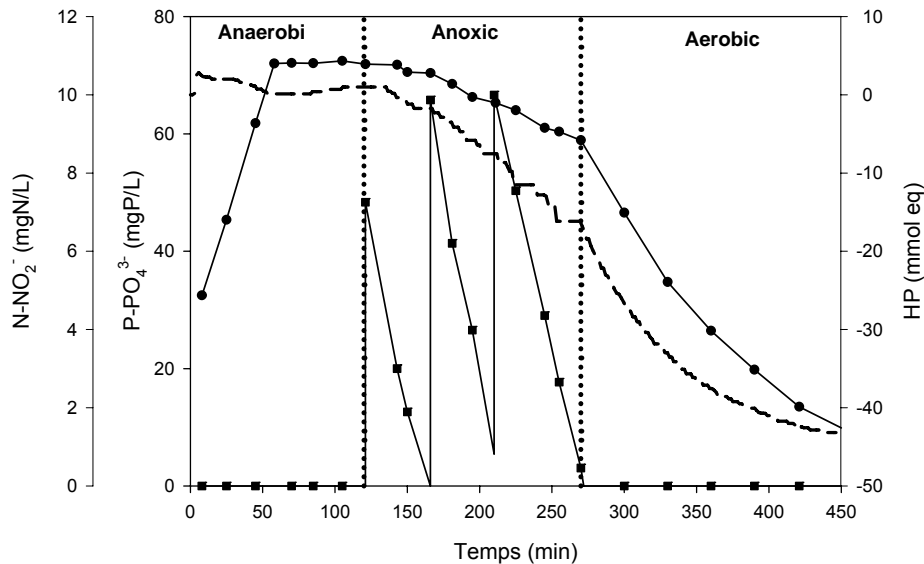


Fig 4.6. Gràfic de la concentració de nitrit, fòsfor, i de l'HP en funció del temps del cicle del dia 13.2.08 (—●— mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L; —■— mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; --- HP; ... Canvi de fase).

La concentració inicial d'àcid propiònic de 200 mg /L seria consumida en els primers 58 min de la fase anaeròbica, amb una conseqüent alliberació de fòsfor de 40 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L a una velocitat de 0,11 mg P/(L·min·g SSV). En la fase anòxica s'addicionen 3 polsos de 7 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L als minuts 120, 165 i 210, el quals es consumeixen a la fase anòxica a una velocitat de -0,06 mg N/(L·min·g SSV). En aquesta fase es consumeixen 14 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L a una velocitat de -0,03 mg P/(L·min·g SSV). Pel que fa a la fase aeròbica hi ha una captació de 49 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L a una velocitat de -0,06 mg P/(L·min·g SSV). En el cicle s'obté una eliminació neta de fòsfor de 23 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L.

En aquest punt de l'estudi, s'ha aconseguit obtenir una bona eliminació neta de fòsfor, s'eliminen 18 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L més que en període anterior. També s'aconsegueix que no sobri nitrit al acabar la fase anòxica. A més, s'ha aconseguit mantenir la velocitat màxima de captació en la fase aeròbica, tot i que al reduir el nitrit s'ha dividit per dos la velocitat en la fase anòxica.

Un cop aconseguida una bona eliminació neta de fòsfor, el següent pas era maximitzar la captació de fòsfor en la fase anòxica. La única manera de fer-ho era

augmentant la concentració de nitrit en aquesta fase, però tal i com estava el sistema no es podia fer ja que aquest entraria a la fase aeròbica. Per tant, si s'allargava el temps de fase anòxica seria possible augmentar el nitrit. Així que es decidí, reduir la fase anaeròbica 30 min, deixant així el temps suficient perquè el propiònic es consumís. Per altra banda, es reduí la fase aeròbica 1 hora, de manera que aquesta fase quedà en 120 min. Els resultats d'aquests canvis es reflecteixen en la figura 4.7.

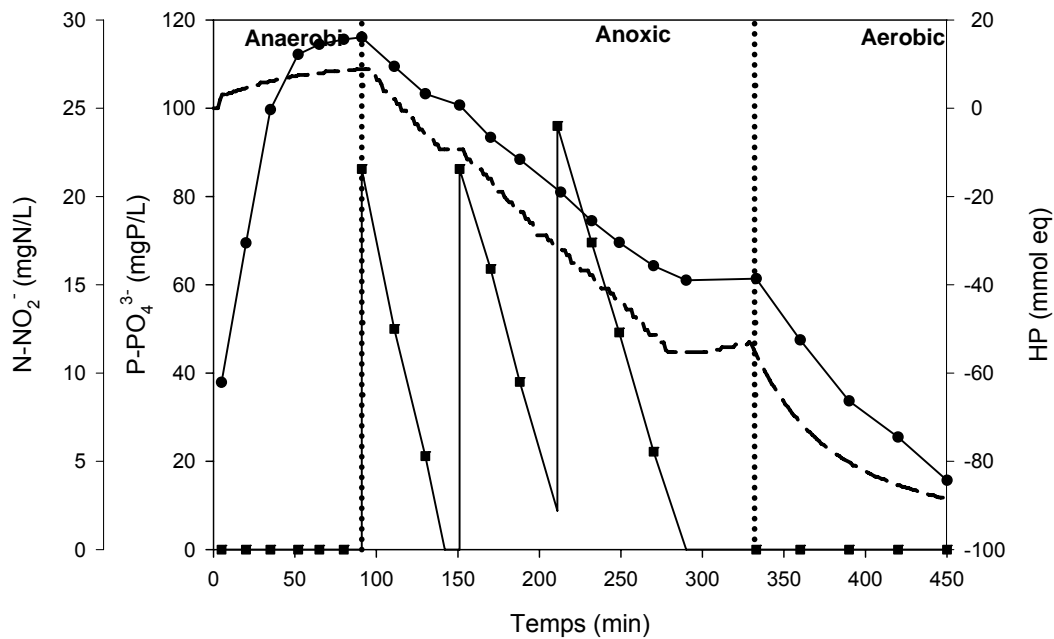


Fig 4.7. Gràfic de la concentració de nitrit, fòsfor i de l'HP en funció del temps del cicle del dia 20.2.08 (—●— mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L; —■— mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; --- HP; ... Canvi de fase).

La concentració inicial d'àcid propiònic de 200 mg/L seria consumida en els primers 55 min de la fase anaeròbica, amb una consegüent alliberació de fòsfor de 78 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L a una velocitat de 0,05 mg P/(L·min·g SSV). En la fase anòxica s'addicionen tres polsos de 22 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L als minuts 90, 150 i 210. El primer pols és consumeix a una velocitat de -0,11 mg N/(L·min·g SSV) acabant-se així en el minut 142. Els altres dos polsos es solapen i tenen diferents velocitats de consum: el segon de -0,08 mg N/(L·min·g SSV) i el tercer de -0,01 mg N/(L·min·g SSV). En aquesta fase es consumeixen 55 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L a una velocitat de -0,01 mg P/(L·min·g SSV). Pel que fa a la fase aeròbica hi ha una captació de 45 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L a -0,01 mg P/(L·min·g SSV). En el cicle s'obté una eliminació neta de fòsfor de 22 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L.

El fet d'haver reduït la fase anaeròbica no ha impedit el consum total de l'àcid propiònic en aquesta fase. Per altra banda, s'ha duplicat la velocitat d'alliberació de

fòsfor. Pel que fa al seu consum, s'ha aconseguit captar-ne més en la fase anòxica que en la fase aeròbia i s'ha mantingut l'eliminació neta de fòsfor.

Per continuar avançant cap el nostre objectiu, vist el bon funcionament del sistema, es decidí intentar augmentar la captació de fòsfor en fase anòxica i a la vegada intentar dur a terme una eliminació neta total. Per això, es decidí disminuir la quantitat d'àcid propiònic inicial, per tal de disminuir la quantitat de fòsfor alliberat. Aquest fet afecta al creixement de la biomassa de sistema, però com que els resultats de concentració de biomassa són alts, es pot compensar disminuint la purga. A la vegada s'allargà la fase anòxica a 300 min i com a conseqüència es disminuí la fase aeròbica a 60min.

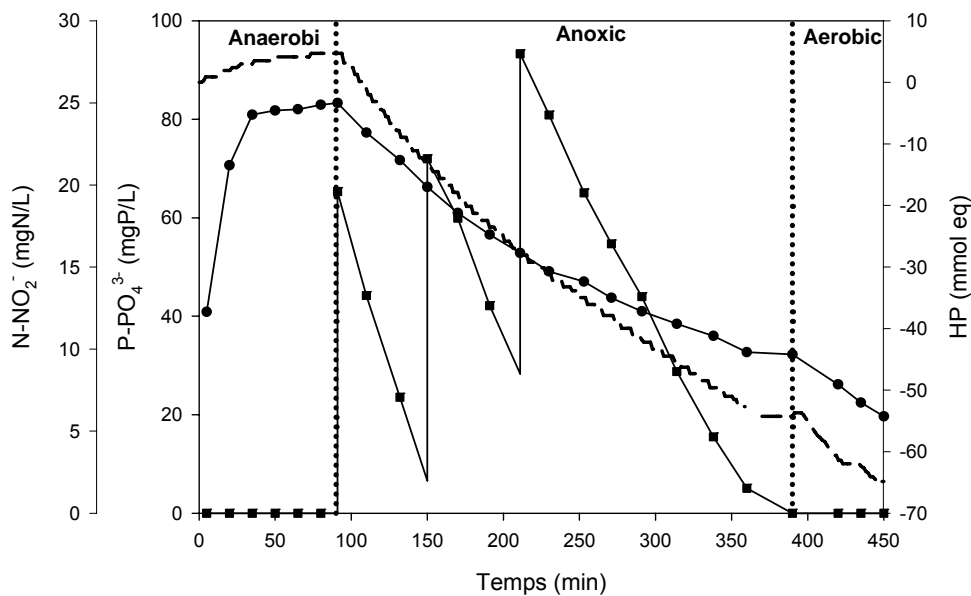


Fig 4.8. Gràfic de la concentració de nitrit, fòsfor i de l'HP en funció del temps del cicle del dia 29.2.08 (—●— mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L; —■— mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; --- HP; ... Canvi de fase).

Com es pot observar a la figura 4.8, la concentració inicial d'àcid propiònic de 130 mg/L és consumida en els primers 35 min de la fase anaeròbica, amb una conseqüent alliberació de fòsfor de 42 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L a una velocitat de 0,05 mg P/(L·min·g SSV). En la fase anòxica s'addicionen 3 polsos de 20 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L als minuts 90, 150 i 210; amb velocitats de consum de -0,10, -0,07 i -0,06 mg N/(L·min·g SSV). En aquesta fase es consumeixen 51 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L a una velocitat de -0,06 mg P/(L·min·g SSV). Pel que fa a la fase aeròbica hi ha una captació de 12 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L a una velocitat de -0,07 mg P/(L·min·g SSV). En el cicle s'obté una eliminació neta de fòsfor de 22 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L.

En aquest cas, tot i reduir el fòsfor alliberat, l'eliminació neta continua sent de 22 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L. Però si que s'ha aconseguit eliminar més fòsfor a la fase anòxica.

#### 4.3. Període anaeròbic - anòxic

En aquest període del projecte, es pretén estudiar els efectes de l'eliminació de la fase aeròbica a curt termini, així tota la captació de fòsfor tindria lloc en la fase anòxica. Per aquest motiu, es fa el seguiment de dos cicles puntuals en els quals s'elimina la fase aeròbica i posteriorment es realitzà un seguiment de 4 cicles consecutius abolint la fase aeròbica, per tal de veure el comportament dels DPAO al estar 32 h sense oxigen.

##### 4.3.1. Seguiment d'un cicle puntual

Aquest cicles tenen una configuració com la que es presenta a la taula 4.4

|                                |                               |     |
|--------------------------------|-------------------------------|-----|
| Durada cicle (h)               |                               | 8   |
| Temps fase (min)               | Anaeròbica                    | 90  |
|                                | Anòxica                       | 360 |
|                                | Sedimentació + extracció      | 30  |
| Concentracions inicials (mg/L) | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 20  |
|                                | Propiònic                     | 130 |

Taula 4.4. Condicions del reactor en el període anaeròbic-anòxic, ja sigui durada del cicle, temps de cada fase o les condicions inicials de fòsfor i d'àcid propiònic.



A continuació és presenten els resultats del primer cicle puntual que es realitzà amb fase anaeròbica-anòxica (figura 4.9)

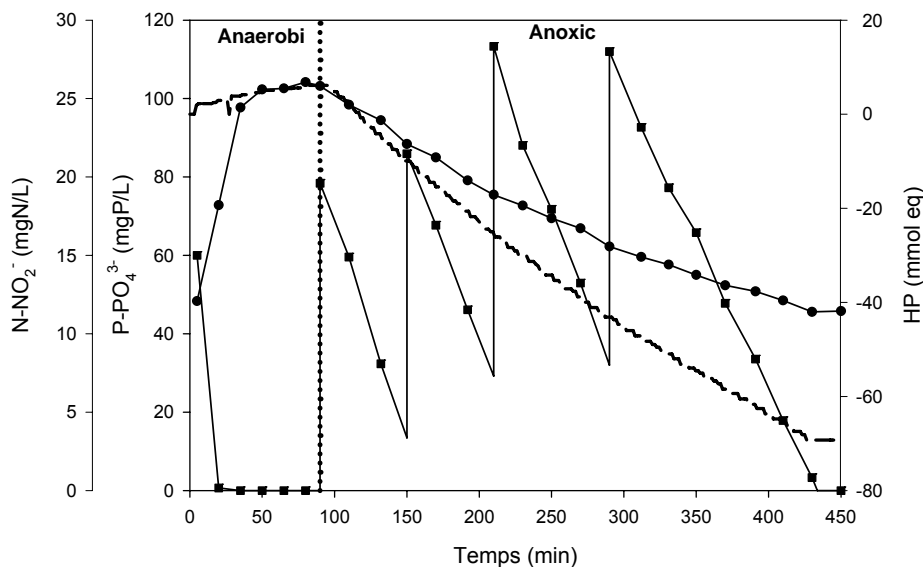


Fig. 4.9. Gràfic de la concentració de nitrit, fòsfor i de l'HP en funció del temps del cicle del dia 26.2.08 (—●— mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L; —■— mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; --- HP; ... Canvi de fase).

Pel que fa la fase anaeròbica, els 130 mg/L d'àcid propiònic són consumits en els primers 20 min i durant aquest període s'alliberen 56 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L. També es pot veure que es consumeixen 15 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L procedent del cicle anterior. En la fase anòxica s'addicionen 4 polsos de nitrit de 20 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L cadascun d'ells, els quals es solapen. El nitrit s'acaba en el minut 334, moment en què també s'acaba el consum de fòsfor. La velocitat de consum de nitrit va disminuint en cada pols addicionat, és a dir, com més avançat està el cicle més lent consumeix el sistema. Pel que fa al consum de fòsfor passa el mateix, la velocitat de consum va disminuint amb el temps, però de manera més notòria. El total de fòsfor consumit en aquesta fase és de 58 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L. A la pràctica només capta la mateixa quantitat que ha alliberat, per tant no tenim eliminació neta de fòsfor.

Amb aquest cicle es podria concloure que el sistema sense oxigen no és capaç de dur a terme una eliminació neta de fòsfor, fet que més endavant s'ha comprovat que no era cert.

Vistos els resultats, es decidí fer un altre seguiment puntual d'un cicle anaeròbic-anòxic ja que el fet d'haver nitrit al inici del sistema indica un mal funcionament d'aquest en el cicle anterior, i per tant, la baixa captació de fòsfor podria ser deguda a aquest fet i no a la manca d'oxigen al sistema. En tot cas, si no fos un problema de mal funcionament del sistema sempre cal corroborar els resultats obtinguts.

Una setmana més tard, es tornà a realitzar un seguiment exhaustiu d'un cicle anaeròbic- anòxic (figura 4.10)

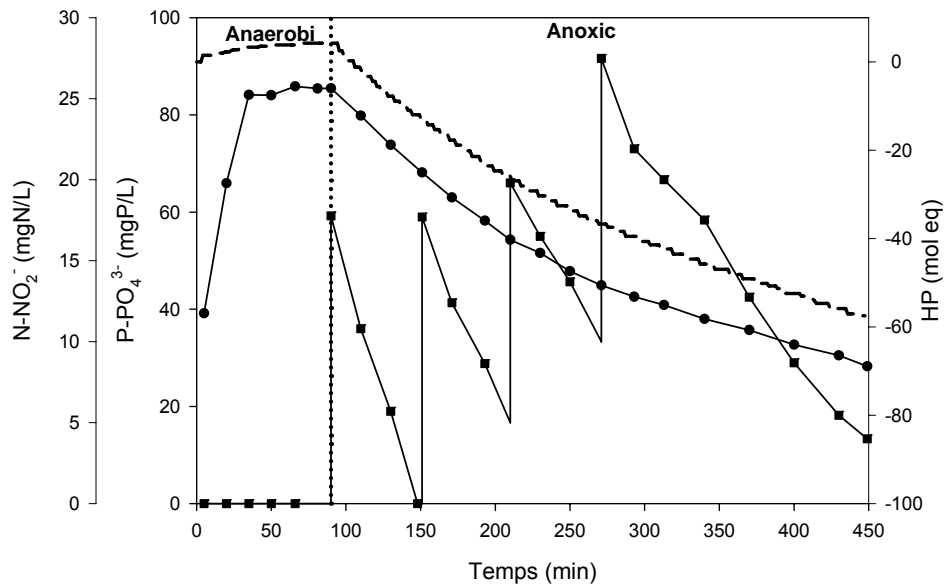


Fig. 4.10. Gràfic de la concentració de nitrit, fòsfor i de l'HP en funció del temps del cicle del dia 4.3.08 (—●— mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L; —■— mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; --- HP; ... Canvi de fase)

Pel que fa la fase anaeròbica, les 130 mg/L d'àcid propiònic són consumides en els primers 35 min i durant aquest període s'alliberen 46 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L. En la fase anòxica s'addicionen 4 polsos de nitrit de 18 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L cadascun d'ells, els quals es solapen. El nitrit no és consumit totalment en la fase anòxica per tant entrarà a l'inici de la fase anaeròbica del següent cicle. El total de fòsfor consumit en aquesta fase és de 57 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L, obtenint així un eliminació neta de fòsfor de 11 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L.

A diferència del cicle anterior, en aquest cas si que hi ha eliminació de fòsfor neta, fet que ens indica que els DPAO poden dur a terme la captació de fòsfor sense presència d'oxigen en un experiment puntual. Per tant, es pot dir que en el cas anterior el cicle no funcionava en el seu màxim rendiment degut a la presència de nitrit a la fase anaeròbica, tot i que hi haguessin pogut influir altres factors. En contra tenim que el nitrit no ha estat totalment consumit a la fase anòxica, fet que afectarà al cicle següent.

Pel que fa a semblances amb els altres cicles, en aquest cas també les velocitats de consum disminueixen al llarg del temps. Això pot ser degut a que s'acabi el PHA dins les cèl·lules.

#### 4.3.2. Seguiment de 4 cicle consecutius

Aquests cicles tenen una configuració com la que es presenta a la taula 4.5

|                                   |                               |     |
|-----------------------------------|-------------------------------|-----|
| Durada cicle (h)                  |                               | 8   |
| Temps fase (min)                  | Anaeròbica                    | 90  |
|                                   | Anòxica                       | 360 |
|                                   | Sedimentació<br>+ extracció   | 30  |
| Concentracions<br>inicials (mg/L) | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 10  |
|                                   | Propiònic                     | 130 |

Taula 4.5. Condicions del reactor en el període anaeròbic-anòxic, ja sigui durada del cicle, temps de cada fase o les condicions inicials de fòsfor i d'àcid propiònic.

La diferència essencial en les condicions del sistema és la reducció a la meitat de la concentració de fòsfor a l'inici del cicle. Com que es vol aconseguir una eliminació total de fòsfor es redueix la carrega inicial d'aquest per tal que l'eliminació neta total hagi de ser inferior i així aconseguir eliminar tot el fòsfor.

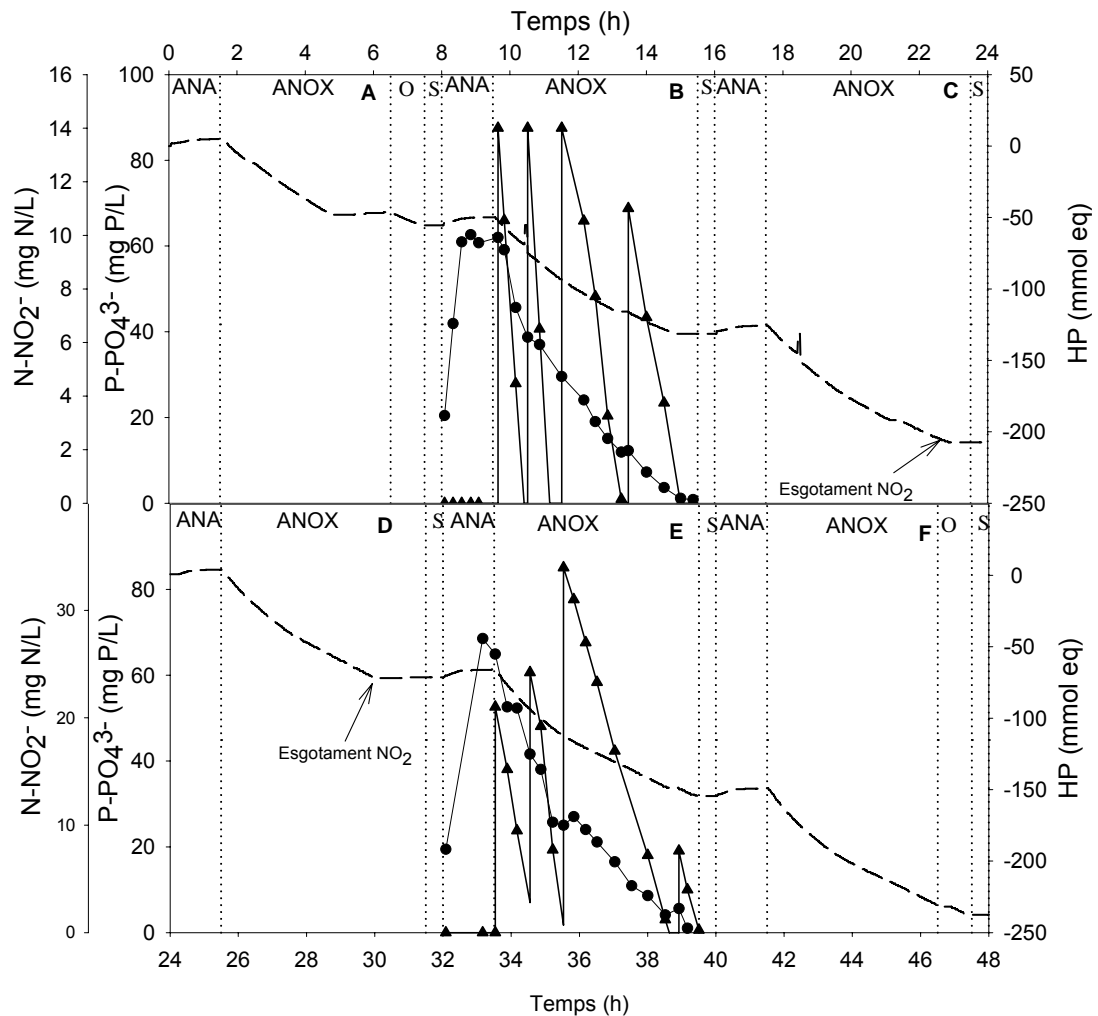


Fig. 4.11. Gràfic de la concentració de nitrit, fòsfor i de l'HP en funció del temps dels dies 13.3.08 i 14.3.08 (—●— mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L; —■— mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; --- HP; ... Canvi de fase)

En la figura 4.11. està representat el comportament del reactor durant 48 hores. Dels 6 cicles representats, dos (el B i l'E) han estat seguits amb mesures on-line i off-line i els altres a través únicament de mesures on-line. Els cicles B, C, D, E són els que romanen amb condicions anaeròbiques-anòxiques.

El primer cicle (A) té un funcionament anaeròbic-anòxic-aeròbic. Aquest cicle és interessant per conèixer si funcionava correctament el cicle anterior a la prova. Segons l'HP veiem que en la fase anaeròbia aquest puja per tant podem concloure que hi ha una bona alliberació de fòsfor i, per altra banda, en la fase anòxica veiem com l'HP roman constant al final de la fase, per tant, es pot concloure que s'ha consumit tot el nitrit. Amb l'HP no es pot fer un seguiment del fòsfor, però per els valors inicials d'aquest en el cicle B es pot dir que no hi ha hagut un consum total de fòsfor ja que es comença amb 20 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L quan l'aliment només en té 10 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L.

Al iniciar el cicle B es suprimeix la fase aeròbica deixant 360 min de fase anòxica. En aquest es realitza un seguiment analític. La concentració inicial de propiònic de 130 mg /L és consumida en els primers 35 min de la fase anaeròbica, amb una consegüent alliberació de fòsfor de 42 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L i a una velocitat de 0,9 mg P/(L·min·g SSV). En la fase anòxica s'addicionen 4 polsos de nitrit: els tres primers de 14 de mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L als minuts 120, 165 i 210 i el quart de 11 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L al minut 328. Els dos primers polsos tenen una velocitat de consum de -0,2 mg N/(L·min·g SSV), velocitat que es redueix a 0,08 mg N/(L·min·g SSV) en els dos últims. En aquesta fase es consumeixen 62 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L a una velocitat de -0,11 mg P/(L·min·g SSV). En el cicle s'obté una eliminació total de fòsfor, ja que els 20 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L inicial són eliminats.

Vistos els resultats, es pot dir que és possible aconseguir una eliminació neta de fòsfor total en un cicle anaeròbic-anòxic. A més a més, amb un bon funcionament, ja que el nitrit és totalment consumit i no entraria al següent cicle, fet que podria malmetre el funcionament del reactor.

Entre les 16 i les 32 hores, tenen lloc els cicles C i D (seguits amb mesures on-line) els quals funcionen correctament ja que en els dos casos el gràfic de l'HP segueix el seu perfil característic. Al final de la fase anòxica l'HP roman constant fet que indica el final del consum de nitrit.

Pel que fa al cicle E, la concentració inicial de propiònic de 130 mg /L és consumida durant la fase anaeròbica i durant aquest consum s'alliberen 49 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L. En la fase anòxica s'addicionen 4 polsos de nitrit: els tres primers de 21 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L als minuts 120, 165 i 210 i el quart de 5 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L al minut 415. Els dos primers polsos tenen una velocitat de consum de -0,2 mg N/(L·min·g SSV), velocitat que es redueix a 0,1 mg N/(L·min·g SSV) en els dos últims. En aquesta fase es consumeixen 69 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L a una velocitat de -0,09 mg P/(L·min·g SSV). En el cicle s'obté una eliminació total de fòsfor de 20 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L.

Un cop acabat aquest cicle es torna a afegir 1 hora de fase aeròbia al sistema, deixant de nou 300 min de fase anòxica (F).

D'aquest experiment es pot concloure que els DPAO són capaços d'alliberar i captar fòsfor després de 32 hores de tenir el sistema sense fase aeròbica i no només això sinó aconseguir una eliminació neta total de fòsfor.

#### 4.4. APORTACIONS DEL PROJECTE

Un cop finalitzat l'estudi que ens ocupa, amb les dades obtingudes, s'ha continuat la recerca amb el mateix sistema amb el que s'ha dut a terme el projecte.

A partir del dia 27.3.08 es decidí treure la fase aeròbica del sistema sense fixar un temps límit, per veure quan de temps el sistema podia continuar eliminant fòsfor biològicament amb DPAO en condicions anaeròbiques-anòxiques. Es segueix treballant amb un sistema com el presentat a la taula 4.5. Un mes més tard, el 25.4.08 el sistema continuava funcionant perfectament. Per tant, en aquest moment ja es pot afirmar definitivament que els DPAO poden funcionar en condicions anaeròbiques-anòxiques sense dificultats a llarg termini.

A continuació es presenta a la figura 4.12. el gràfic que representa els resultats obtinguts el dia 25.4.08.

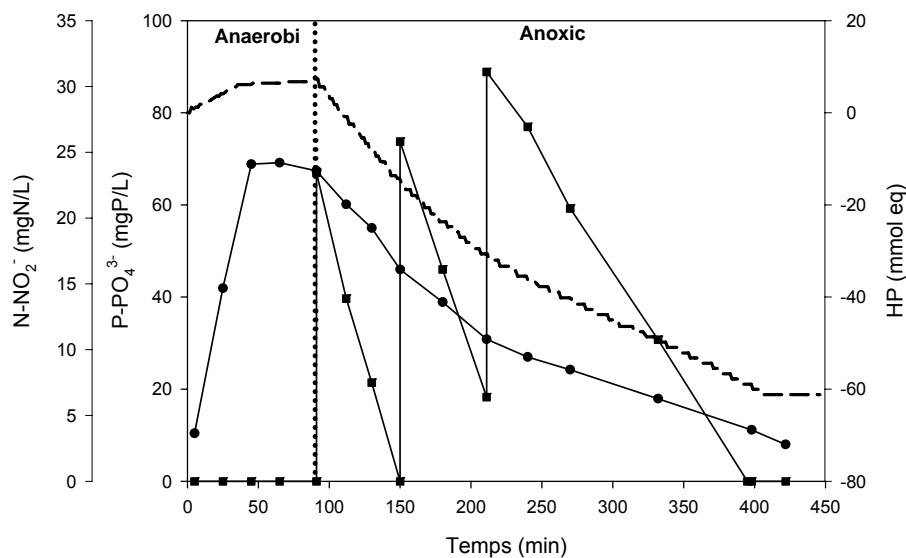


Fig. 4.12. Gràfic de la concentració de nitrit, fòsfor i de l'HP en funció del temps del cicle 25.4.08, després d'un mes de funcionar el sistema amb fase anaeròbica- anòxica (—●— mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L; —■— mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; --- HP; ... Canvi de fase).

La concentració inicial d'àcid propiònic de 130 mg/L seria consumida en els primers 455 min de la fase anaeròbica, amb una conseqüent alliberació de fòsfor de 59 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L. En la fase anòxica s'addicionen 3 polsos de 23 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/L als minuts 90, 150 i 210. Els dos primer polsos es consumeixen a una velocitat de -0,2 mg N/(L·min·g SSV) i l'altre a 0,11 mg N/(L·min·g SSV). En aquesta fase es consumeixen 61 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L a una velocitat de -0,11 mg P/(L·min·g SSV). En el cicle s'obté una eliminació neta de fòsfor de 3 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L.

Com es pot veure en la figura 4.12. el sistema continua alliberant fòsfor en la fase anaeròbica i és capaç d'eliminar nitrit i fòsfor simultàniament en l'anòxica.

Per altra banda, aquest treball serà presentat pròximament a una revista indexada internacional de prestigi amb grans possibilitats de ser acceptat.

## 5. CONCLUSIONS

A partir dels resultats presentats en aquest treball es pot arribar a les següents conclusions.

- L'aplicació de mesures on-line, sobretot la titrimètria, permet fer un seguiment continuat del sistema sense la necessitat d'haver d'esperar els resultats analítics per tal de detectar qualsevol anomalia en el sistema i actuar en conseqüència amb un interval curt de temps. Aquest fet permet tenir un control diari, encara que no exhaustiu del sistema i poder avançar més ràpidament en l'investigació.
- En el període anaeròbic-anòxic-aeròbic es realitzen diferents canvis al reactor per tal d'aconseguir que la major part del fòsfor es capti en fase anòxica i, per tant, esmorteir els efectes de la futura eliminació de la fase aeròbia. Els canvis realitzats han permès aconseguir una bona eliminació neta de fòsfor en fase anòxica, ja que s'ha maximitzat el consum de nitrit en aquesta: allargant el temps de la fase o augmentant la quantitat de biomassa. A partir d'aquests canvis s'ha aconseguit augmentar l'eliminació de fòsfor en la fase anòxica unes 33 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L, i no només això sinó també augmentar l'eliminació neta de fòsfor en el sistema, 17 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L. Els canvis en el sistema han implicat un augment del consum de nitrit (27 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>).
- En el període anaeròbic-anòxic s'estudià els efectes de l'eliminació de la fase aeròbica a curt termini: primer a partir de dos experiments puntuals de 8h cadascun i posteriorment, operant durant 32 hores en un sistema sense fase aeròbica.

En el primer cicle puntual no s'aconsegueix una eliminació neta de fòsfor, probablement degut a la presència de nitrit en la fase anaeròbica. En el segon s'aconsegueix una eliminació neta de 11 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L. Per tant, es pot dir que els PAO són capaços de dur a terme una eliminació neta de fòsfor en condicions anaeròbiques-anòxiques, almenys durant un cicle de 8 h.

Després de operar 32 hores en un sistema sense fase aeròbica els DPAO són capaços seguir amb el seu funcionament metabòlic. Per tant, es pot aconseguir una eliminació neta de fòsfor a curt termini en un sistema anaeròbic-anòxic.

Els resultats d'aquest projecte han permès continuar investigant sobre el comportament dels DPAOs en un sistema anaeròbic-anòxic a llarg termini.



S'aconseguí seguir operant amb aquestes condicions durant 1 mes i els DPAOs continuen treballant satisfactòriament.

Pel que fa a les prospeccions d'aquest treball en un futur, es continuarà avançant en la caracterització d'aquests microorganismes, els DPAOs per tal de poder millorar el disseny i l'operació de processos biològics d'eliminació de nutrients en aigües residuals.

## 6. Llistat d'acrònims

|      |   |
|------|---|
| AGV  | Acids grassos volàtils  |
| DBO  | Demanda Biològica d'Oxigen  |
| DGAO | Denitrifying Glicogen Accumulating Organisms / Organismes acumuladors de glicogen                 |
| DPAO | Denitrifying Phosphorus Accumulating Organisms / Organismes desnitrificants acumuladors de fòsfor |
| DQO  | Demanda Química d'Oxigen  |
| EBPR | Enhanced Biological Phosphorus Removal / Eliminació biològica de fòsfor                           |
| EDAR | Estació Depuradora d'Aigües Residuals   |
| GAO  | Glicogen Accumulating Organisms / Organismes acumuladors de glicogen                              |
| HPLC | High Pressure Liquid Chromatography / Cromatografia líquida d'alta pressió                        |
| PAO  | Phosphorus Accumulating Organisms / Organismes acumuladors de fòsfor                              |
| PHA  | Polihidroxialcanoat   |
| PLC  | Program Logic Control   |
| SBR  | Sequencing Batch Reactor / Reactor discontinu seqüencial  |
| SST  | Sòlid en Suspensió Total  |
| SSV  | Sòlids en Suspensió Volàtils  |
| TRC  | Temps de residència cel·lular   |
| TRH  | Temps de residència hidràulic   |



## 7. Bibliografia

ALPHA (1995); "Standard Methods for the examination of water and wastewater. 19th edition. American Public Health Association. Washington DC, USA.

BARNARD JL (1976); "A review of biological phosphorus removal in the activated sluge process"; *Water Res*; 30: 769-780.

BOND P.L., HUGENHOLTZ P., KELLER J., BLACKALL L. (1995); "Bacterial community structures of phosphate removing and non phosphate removing activated sludges form sequencing batch reactors"; *Apily Enviorn Microbiol*; 61:1910-1916.

CECH JS, HARTMAN P (1990); " Glucose induced breakdown of enhanced biological phosphate removal"; *Enviorn Technol*; 11:651-658.

CECH JS, HARTMAN P (1993); "Compeition between polyphosphate and polysaccharide accumulating bacteria in enhanced biological phosphate removal systems"; *Water Res*; 24:1219-1225.

DAVELAAR D, DAVIES TR, WIECHERS SG (1978); "The significance of the anaerobic zone for the biological removal of polyphosphate from wastewater; *Water SA*; 4:54-60

GREENBURG AE, LEVIN G, KAUFFMAN WJ (1955); "Effect of phosphorus removal on the activated sludge process; *Sewages and Industrial Wastes*; 27:227.

GUISASOLA A., VARGAS M., MARCELINO M., LAFUENTE J., CASAS C. AND BAEZA J.A. (2007); "On-line monitoring of the enhanced biological phosphorus removal processes using respirometry ad titrimetry"; *Biochem Eng J*; 35 (3), 371-379.

HARPER, DM. (1991); "Eutrophication of freshwater: principles, problems and restoration"; Chapman & Hall, London. LEVIN GV, SHAPIRO J (1965); "Metabolic uptake of phosphorus by wastewater organisms"; *J. Water Pollut. Contr. Fed.*; 37(6): 800-821.

LIU WT, MINO T, NAKAMURA K , MATUSO T (1996);" Biological phophorus removal processes. "Effect of phosphorus on anaerobic substrate metabolism"; *Water Sci Technol*; 30.25-32

MARAIS GR, LOEWENTHAL RE, SIEBRITZ IP (1983); “Observations supporting phosphate removal by biological excess uptake”; *A Review. Water Sci Technol*; 31(6): 1430-1438.

METCALG i EDDY (1995); “Ingeniería de Aguas Residuales. Tratamiento, Vertido y reutilización”; 3 ed. McGraw-Hill, Madrid

NICHOLLS HA, OSBORN DW (1979);” Bacterial stress: prerequisite for biological removal of phosphorus”; *Water Pollut. Contr. Fed*; 51:557-569.

PIJUAN,M. (2001). “Eliminació biològica de fòsfor en un reactor discontinu seqüencial (SBR)”-Programa de doctorat de Ciències Ambientals. UAB. (exemplar mimeografiat).

SATOH H, MINO T, MATSUO T (1992); “Uptake of organic substrates and accumulation of polyhydroxialcanoates linked with glycolysis of intracellular carbonhydrates under anaerobic conditions in the biological excess phosphate removal processes”; *Water Sci Technol*; 20: 1055-1063.

SATOH. M., RAMEY. W.D., KOCH F. A., OLDMAN W.K., MINO T., MATSUO T. (1996); “Anaerobic substrate uptake by the enhanced biological phosphorus removal activated sludge treating real sewage”; *Wat. Sci. Tech*; 34 (1-2): 9-16.

VARGAS, M. (2005); “Comportamiento de un sistema EBPR bajo condiciones aerobias estrictas”; Programa de doctorat. UAB. (exemplar mimeografiat).

VARGAS M., GUIASOLA A., LAFUENTE J., CASAS C. AND BAEZA J.A. (2008); ”On-line titrimetric monitoring of anaerobic-anoxic EBPR processes”; *Water Sci Technol.*, 57 (8), 1149-54.

WENTZEL M.C., LÖTTER L.M., EKAMA G.A., LOEWENTHAL R.E., MARIAIS G.R. (1991); “Evaluation of biochemical models for biological excess phosphorus removal”; *Water Sci Technol*; 23 (4-6): 567-576.

ZENG R.J.; SAUNDERS A.M.; YUAN Z., BLACKHALL L., KELLER J. (2003);”Identification and comparison of aerobic and denitrifying polyphosphate accumulating organisms”; *Biotechnol Bioeng*; 83: 140-148.

## 8. Pressupost

El pressupost d'aquest projecte ronda els 8315,29 €

Per a la determinació de les despeses tindrem en comte els següents apartats:

- Materials i equips
- Depesa personal
- Dietes i desplaçaments
- Energia
- Cost total

### 8.1. Materials i equips

| Material i equips                   | Cost total (€) |
|-------------------------------------|----------------|
| Material d'oficina                  | 54,54          |
| Material de laboratori fungible     | 750,10         |
| Material de laboratori amortitzable | 1786,53        |
| <b>Total = 2591,17</b>              |                |

Taula 8.1. Cost dels materials i equips.

#### 8.1.1. Material d'oficina

| Material   | Unitats | Cost (€/unitat) | Cost total (€) |
|--|---------|-----------------|----------------|
| Llibreta uab                                     | 1       | 5               | 5              |
| Bolígraf Bic cristal                             | 2       | 0,23            | 0,46           |
| Retolador permanent                              | 2       | 1,7             | 3,4            |
| Paper 100% reciclat DIN-A4<br>80g.pack 500 fulls | 1       | 4,11            | 4,11           |
| Fulls de colors                                  | 18      | 0,03            | 0,54           |
| CD-R 700 Mb. 80 minuto                           | 4       | 0,7             | 2,8            |
| Tinta HP 336 negre                               | 1       | 21,43           | 21,43          |
| Enquadernació                                    | 3       | 2,95            | 11,8           |
| Altres   |         |                 | 5              |
| <b>Total = 54,54 €</b>                           |         |                 |                |

Taula 8.2. Cost del material d'oficina.

8.1.2. Material de laboratori fungible

| Material   | Unitats | Cost (€/unitat) | Cost total (€) |
|--|---------|-----------------|----------------|
| Eppendorf  | 325     | 0,005           | 1,60           |
| Vials IC   | 325     | 0,395           | 128,40         |
| Taps vials IC  | 325     | 0,163           | 52,88          |
| Vials HPLC   | 100     | 0,762           | 76,23          |
| Taps vials HPLC                                      | 100     | 0,111           | 11,14          |
| Filtres millex                                       | 325     | 0,468           | 152,10         |
| Caixa guants làtex                                   | 1       | 5,660           | 5,66           |
| Espatula petita                                      | 1       | 2,600           | 2,60           |
| Pots d'orina   | 10      | 1,500           | 15,00          |
| Altres (xeringues, puntes de pipeta, pipetes pasteur |         |                 | 5,00           |

| Material       | Quantitat (L) | Cost (€/L) | Cost total |
|----------------|---------------|------------|------------|
| Àcid propiònic | 0,3           | 20,9       | 6,27       |
| HCl            | 1             | 9,7        | 9,70       |

| Material            | Quantitat (Kg) | Cost (€/Kg) | Cost total (€) |
|---------------------|----------------|-------------|----------------|
| NH4Cl               | 0,18           | 28,40       | 4,97           |
| MgSO4               | 0,08           | 14,40       | 1,11           |
| CaCl2·2H2O          | 0,07           | 28,00       | 2,06           |
| ATU (N-aliltiourea) | 0,01           | 586,00      | 5,13           |
| MgCl2·6H2O          | 0,28           | 19,89       | 5,57           |
| FeCl3·6H2O          | 2,63           | 24,70       | 64,84          |
| H3BO3               | 0,26           | 21,70       | 5,70           |
| CuSO4·5H2O          | 0,05           | 28,90       | 1,52           |
| KI                  | 0,32           | 108,30      | 34,11          |
| MnCl2·4H2O          | 0,21           | 19,58       | 4,11           |
| NaMoO4·2H2O         | 0,11           | 285,00      | 29,93          |
| ZnSO4·7H2O          | 0,21           | 24,10       | 5,06           |
| CoCl2·6H2O          | 0,26           | 330,80      | 86,84          |
| KH2PO4              | 0,19           | 15,60       | 3,02           |
| K2HPO4              | 0,15           | 15,72       | 2,30           |
| NaOH                | 1,00           | 10,64       | 10,64          |
| NaNO2               | 0,51           | 32,61       | 16,63          |

Total = 750,10 €

Taula 8.3. Cost del material de laboratori fungible.

## 8.1.3. Material de laboratoris amortitzable

| Material           | Unitats | Preu adquisició(€) | Vida útil (anys) | Cost (€) |
|--------------------|---------|--------------------|------------------|----------|
| HPLC               | 1       | 27853              | 10               | 464,22   |
| CI                 | 1       | 48791              | 10               | 813,18   |
| Planta pilot       | 1       | 18172              | 10               | 302,87   |
| Nevera/congelador  | 1       | 750                | 10               | 12,50    |
| Balança            | 1       | 1660               | 10               | 27,67    |
| Proveta 500ml      | 1       | 25                 | 3                | 1,39     |
| Proveta 100ml      | 1       | 7,5                | 3                | 0,42     |
| Micropipetes       | 3       | 450.08/pack(3)     | 5                | 15,00    |
| Proveta 1L         | 1       | 112                | 3                | 6,22     |
| Proveta 50 ml      | 1       | 28                 | 3                | 1,56     |
| Proveta 25 ml      | 1       | 16                 | 3                | 0,89     |
| Vas precipitats 5L | 1       | 62                 | 3                | 3,44     |
| Sonda temperatura  | 1       | 62,7               | 2                | 5,23     |
| Sonda redox        | 1       | 218,08             | 2                | 18,17    |
| Sonda pH           | 1       | 139,2              | 2                | 11,60    |
| Sonda oxigen       | 1       | 1106,18            | 2                | 92,18    |
| Altres             |         |                    |                  | 10,00    |

**Total = 1786,53 €**

Taula 8.3. Cost del material de laboratoris amortitzable.

## 8.2. Despesa personal

La despesa de personal assignada al projecte es calcula per a la fórmula:

$$DespesaPersonal(€) = RH(hores \cdot persona) * \frac{SBA + SS \left( \frac{€}{any \cdot persona} \right)}{\frac{Numerohorestreball}{any}}$$

*SBA*= Sou brut anual(d'una persona) =16000€

*SS*= Quota empresa seguretat social=33,3%

*RH*= Recursos humans (hora \* persona)= 450h

Despesa personal(€)= 450 h·persona \* (((16000+(0.33\*16000))/(1800)))= 5320 €

**Total = 5320 €**



### 8.3. Dietes i desplaçaments

|                   | Unitats | Cost (€/unitat) | Cost total (€)       |
|-------------------|---------|-----------------|----------------------|
| Bono tren 4 zones | 10      | 19,6            | 196                  |
| Menú UAB          | 6       | 10              | 60                   |
| Altres            |         |                 | 20                   |
|                   |         |                 | <b>Total = 276 €</b> |

Taula 8.4. Cost de dietes i desplaçaments

### 8.4. Energia

En aquest cas es considerarà només el cost de l'electricitat consumida per l'ordinador que controla la planta pilot i la nevera/congelador on s'han conservat les mostres durant els dos mesos que s'ha realitzat les tasques de laboratori, així com l'energia consumida per l'ordinador portàtil amb el que s'ha redactat el projecte.

Seria interessant quantificar el consum energètic de la planta pilot i els equips d'anàlisi, ja que és on hi ha la major part del consum energètic. No obstant, és un càlcul complex d'estimar ja que intervenen diferents factors com el temps d'encesa de les bombes, PLC i diferents usuaris dels equips, entre altres. Per tant, el cost total d'energia calculat és aproximat i menor al real.

|                              | Temps d'ús (h) | Energia consumida (Kw) | Cost de l'energia (€/Kwh) | Cost total (€)        |
|------------------------------|----------------|------------------------|---------------------------|-----------------------|
| Ordinador del laboratori (*) | 1224           | 0,1994                 | 0,093303                  | 22,77                 |
| Ordinador portàtil           | 300            | 0,075                  | 0,093303                  | 2,10                  |
| Nevera/congelador            | 1224           | 0,9041                 | 0,093303                  | 103,25                |
|                              |                |                        |                           | <b>Total = 128,12</b> |

Taula 8.5. Cost de l'energia consumida. (\*) Potència total de l'ordinador del laboratori = 150 W del PC + 49,4 W de la pantalla = 199,4 W

### 8.5. Cost total

| Material i equips      | Cost total (€) |
|------------------------|----------------|
| Material i equips      | 2591,17        |
| Despesa personal       | 5320,00        |
| Dietes i desplaçaments | 276,00         |
| Energia                | 128,12         |

Taula 8.6. Cost total del projecte. **Total = 8315,29 €**

## 9. PROGRAMACIÓ

En aquest capítol es presenta la programació de les tasques a desenvolupar per la realització del projecte: en primer lloc en forma de taula 9.1 i després de manera gràfica (figura 9.1)

| Data  | inici                            | final        | Duració (dies) |    |
|---|----------------------------------|--------------|----------------|----|
| Documentació sobre el tema                      | 14.1.08                          | 28.1.08      | 15             |    |
| Aprenentatge del funcionament de la planta      | 14.1.08                          | 28.1.08      | 15             |    |
| Fixació d'objectius                             | 14.1.08                          | 28.1.08      | 15             |    |
| Formació pel funcionament dels equips d'anàlisi | 28.1.08                          | 1.2.08       | 5              |    |
| Laboratori                                      | Període anaeròbic-anòxic-aeròbic | 4.2.08       | 25.3.08        | 52 |
|   | Període anaeròbic-anòxic         | 26.2.08      | 14.3.08        | 18 |
| Conclusions                                     | 25.3.08                          | 28.3.08      | 4              |    |
| Redacció de la memòria                          | 25.3.08                          | 2.5.08       | 39             |    |
| Entrega de la memòria                           | 3.7.08                           | 3.7.08       | 1              |    |
| Preparació presentació oral                     | 7.7.08                           | 16.7.08      | 10             |    |
| Presentació oral                                | 17.7.08                          | 17.7.08      |                |    |
|   | o<br>18.7.08                     | o<br>18.7.08 | 1              |    |

Taula 9.1. Programació de les tasques a desenvolupar per la realització del projecte, especificant la data d'inici i final de cadascuna, així com la seva durada.



Error! No és un enllaç vàlid.

