



Universidad de Santiago de Compostela

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

**TRATAMIENTO BIOLÓGICO DE EMISIONES
DIFUSAS DE METANO**

Santiago Gómez Cuervo

Santiago de Compostela, Febrero de 2013



TRATAMIENTO BIOLÓGICO DE EMISIONES DIFUSAS DE METANO

*Memoria Presentada por **Santiago Gómez Cuervo**
como Proyecto Fin de Máster del
Máster Universitario en Ingeniería Ambiental de la
Universidad de Santiago de Compostela*

Febrero de 2013

Máster en Ingeniería Ambiental

Escola Técnica Superior de Enxeñaría

Rúa Lope Gómez de Marzoa, s/n

15782 Santiago de Compostela

Tel. 981563100 Ext. 16778

Francisco Omil Prieto, Catedrático do Departamento de Enxeñaría Química da Universidade de Santiago de Compostela e **Jerónimo Hernández Sicilia** Investigador Post-Doutoral da Universidade de Santiago de Compostela.

INFORMAN:

Que **Santiago Gómez Cuervo** realizou baixo a súa dirección o traballo titulado “*Tratamiento biológico de emisiones difusas de metano*” co obxectivo de cubrir os créditos correspondentes ao Traballo Fin de Máster e obter o título de Máster Universitario en Enxeñaría Ambiental.

Santiago de Compostela, 15 de febreiro de 2013

Os Titores

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer en primer lugar la ayuda que he recibido por parte de los directores D. Francisco Omil Prieto y D. Jerónimo Hernández Sicilia para realizar este trabajo. Sin duda, sin ellos este trabajo no hubiera salido adelante.

También quiero agradecerle:

A mi familia: Lola, Santiago, Cova y Nico. Que siempre me han enseñado, me han ayudado y me han apoyado con el único propósito de que fuera feliz.

También a mis ambientólogos (y amigos, por supuesto) preferidos que aunque estéis desperdigados por Asturias, Ponferrada, Burgos, Madrid o León y nos veamos menos de lo que deberíamos, me ayudáis constantemente y siempre puedo contar con vosotros.

A mis compañeros de Máster por este buen año y medio y sobre todo a Yago, Miguel y Lucía Álvarez porque sin vosotros tres nada hubiera sido igual.

A mis compañeros de Biogrup porque me han ayudado desde el primer día, me han enseñado y me siguen enseñando todo los entresijos del grupo.

A mis amigos del Biogrup que, además de hacer las funciones de compañeros, me han hecho disfrutar de estos meses tanto dentro de la ETSE como por las calles, bares y rincones de Santiago.

Finalmente quiero volver a agradecerle a Jero todo lo que ha hecho por mí, por su tiempo y dedicación para que aprendiera cómo funcionaba la planta, por los buenos momentos que pasamos por Santiago, por sus sabios consejos de donde ir a comer o tomar algo y por el resto de cosas que hicieron que nos convirtiéramos en buenos amigos.

ÍNDICE

I. OBJETIVOS.....	13
II. INTRODUCCIÓN	17
Contaminación del aire-----	19
Definición de contaminación	20
Fuentes de emisión	20
Gases de Efecto Invernadero. Situación actual. -----	21
Marco Legislativo. -----	23
Gas Metano-----	25
Sistema de Tratamiento de Gases -----	28
Alternativas no biológicas para tratamiento de gases -----	29
Absorción en torres de lavado (<i>scrubbers</i>).....	29
Adsorción	30
Incineración.....	30
Condensación	31
Sistemas biológicos para el tratamiento de gases -----	31
Descripción general.....	31
Biofiltración	32
El proceso de biofiltración	33
Parámetros de diseño de un biofiltro.....	35
Tiempo de residencia del lecho vacío (EBRT)	35
Carga contaminante (I).....	35
Eficacia de eliminación (RE).....	35
Capacidad de eliminación (EC)	36
Configuraciones de biorreactores para el tratamiento de gases	37
Biofiltro	38
Biofiltro Percolador.....	39
Biolavadores	39
Difusión en Lodos activos	40
Coste operacional.....	41
El medio biofiltrante.....	42

Características de los materiales de relleno	42
Contenido en nutrientes inorgánicos	42
Contenido de microorganismos	43
Humedad	43
pH.....	43
Aditivos químicos e inertes.....	43
Fijación biomasa	44
Propiedades físicas.....	44
Coste y tiempo de vida del empacado	44
Parámetros de operación del biofiltro -----	44
Los nutrientes	45
El contenido en humedad.....	46
El pH.....	47
Temperatura	48
Pérdida de carga.....	49
Las cargas contaminantes y tiempos de residencia del gas	49
La Dirección del flujo de aire	50
III. MATERIALES Y MÉTODOS	53
Equipos -----	55
Contaminante	66
Aporte Solución Líquida.....	66
Métodos analíticos -----	66
Toma de muestra	66
Análisis en Muestras Gaseosa.....	67
<i>Analizador Gases</i>	67
Análisis de Muestra Líquida	68
DQO	68
Sólidos en Suspensión Totales y Volátiles (SST, SSV).....	68
Proteínas y Polisacáridos en productos celulares.....	69
Especies nitrogenadas	70
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
Condiciones previas -----	73
Efectos de la concentración de NH_4^+	73
Período de declive.....	75

Rearranque	76
Material de relleno	76
Inoculación	77
Montaje	78
Fase inicial y estacionaria.	80
V. CONCLUSIONES	89
VI. BIBLIOGRAFÍA.....	93
VII. ANEXOS	99
Seguridad en la planta piloto de Biofiltración	101

I. OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo ha sido estudiar los diferentes parámetros operacionales que influyen en tratamiento biológico de una corriente de gas contaminada con metano en bajas concentraciones (<1%). En todo el período de estudio se han monitorizado las condiciones de operación del biofiltro y se ha evaluado el impacto de diversos parámetros sobre la capacidad de eliminación de metano por parte de la biomasa metanótrofa.

El gas metano (CH₄) presenta un potencial calentamiento como gas invernadero de 20 a 25 veces superior al relativo al CO₂ y sus emisiones han ido aumentando en los últimos años, la mayoría debido a la actividad humana. Esto lo convierte en el **segundo gas causante del efecto invernadero**. Cada vez es mayor la preocupación por controlar estas emisiones de gas a la atmósfera. Las emisiones difusas, de bajas concentraciones y alto caudal, son las menos controladas y las que generan un gran problema por el gran número de fuentes que emiten.

El tratamiento biológico se está estableciendo como una sólida alternativa y para controlar adecuadamente el proceso se tiene que seguir estudiando variables como las que se han estudiado en este trabajo:

- Condiciones ambientales aplicadas en el biofiltro para promover la biodegradación del metano: temperatura, humedad, pH, aporte de nutrientes, conductividad, etc.
- Cuantificación y monitorización de la capacidad biodegradativa por parte de los microorganismos metanótrofos: eficacia en la eliminación de metano y producción de CO₂.
- Seguimiento de las variables indicativas de la evolución del proceso tales como: seguimiento de la pérdida de carga y compactación del lecho, concentración sustancias exopoliméricas (EPS y SMP) tanto en su fracción proteica como de polisacáridos, balances de especies nitrogenadas en el sistema, etc. .
- Conocer cómo un adecuado proceso de inoculación en el reactor puede disminuir los tiempos de puesta en marcha y mejorar la capacidad de eliminación.

II. INTRODUCCIÓN

Contaminación del aire

El enorme desarrollo industrial que se ha alcanzado en el siglo XX y principios del XXI ha sido muy degenerativo para el medio natural. Junto con los modelos económico-sociales adoptados, basados en la producción y el consumo masivo, y la falta de consciencia del problema que se estaba generando, la humanidad se ha condenado a luchar en contra de esa contaminación del medio. Por lo tanto, la población se debe enfrentar a la contaminación y sus efectos como a uno de los retos más importantes para su futuro. La contaminación en el aire ha sido de las primeras en hacerle frente debido principalmente a que todo el mundo necesita el aire y no puede dejar de *consumirlo*. Además, una mala calidad del aire implicaba malos olores lo cual se detecta con rapidez.

De esta forma, los sistemas de minimización y de tratamiento de los contaminantes atmosféricos se presentaron como la solución a esta problemática. En ocasiones, la naturaleza es capaz de amortiguar los efectos de la contaminación causada por algunos tipos de compuestos y bajo determinadas concentraciones, pero en otras, esta capacidad es claramente insuficiente. Así pues, el problema de la contaminación ambiental y más concretamente atmosférica es un problema creciente, imparable y necesitado de soluciones que minimicen y eviten la destrucción del medio ambiente que nos rodea.

Las fuentes de contaminación del aire son numerosas y diversas en tipos de contaminantes, concentraciones y caudales. Las industrias y otras actividades antropogénicas son las principales fuentes fijas generadoras de efluentes gaseosos contaminantes. El gas metano es el contaminante sobre el que se centrará este estudio y las diversas fuentes de generación de este gas serán las de mayor interés.

La investigación y el desarrollo de tecnologías convencionales de tratamiento de emisiones de estos gases están basados en procesos que requieren de una alta demanda energética. Adicionalmente, presentan inconvenientes relacionados con la utilización de reactivos químicos y la generación de subproductos, originando elevados costes de operación. Por otra parte, cada vez se estudia más la opción de los tratamientos biológicos de estas corrientes de gases contaminados, convirtiéndose a día de hoy en una tecnología emergente para prevenir la contaminación atmosférica. Al igual que en el terreno del tratamiento de las aguas residuales, donde se ha consolidado la alternativa de tratamiento de efluentes mediante tratamientos biológicos como una alternativa viable a cualquier escala, la alternativa de tratamiento de efluentes gaseosos mediante biorreactores ha tomado especial relevancia en los últimos años. No se puede considerar que se trata de una nueva tecnología pero las aplicaciones industriales se refieren básicamente a biorreactores tipo biofiltro para la eliminación de contaminantes emitidos en plantas de tratamiento de aguas residuales y procesos de compostaje (Pomeroy, 1957). Sin embargo, se trata de una tecnología donde existe un bajo

conocimiento acerca de los fenómenos que ocurren en el interior del sistema biológico, lo que indica que es un campo importante todavía por trabajar.

DEFINICIÓN DE CONTAMINACIÓN

La contaminación del aire puede definirse como cualquier condición atmosférica en la que ciertas sustancias alcanzan concentraciones anormalmente elevadas respecto a su nivel ambiental normal como para producir un efecto perjudicial en el ser humano, los animales, la vegetación, o los materiales. Por sustancias entendemos cualquier elemento o compuesto químico, natural o artificial, capaz de permanecer o ser transportado por el aire. Estas sustancias pueden existir en la atmósfera en forma de gases, gotas líquidas o partículas sólidas.

El problema de la contaminación del aire puede representarse de manera simplificada como un sistema integrado por tres componentes básicos:

Fuentes de emisión de contaminantes.

Atmósfera: donde se produce la mezcla, transporte, y transformación química.

Receptores.

La eliminación de la contaminación de los grandes centros urbanos del mundo exigiría una inversión económica inimaginable, así mismo un cambio en el estilo de vida e incluso un retroceso evolutivo en el desarrollo adoptado. De esta manera, asumiendo que no es posible anular las emisiones antropogénicas a la atmósfera de gases y partículas ajenos a ella, la reducción de estas emisiones de contaminantes, hasta un punto en que los graves efectos desfavorables desaparezcan, se presenta como la alternativa hacia la que hay que ir y por la que hay que trabajar.

FUENTES DE EMISIÓN

La contaminación de la atmósfera se puede originar tanto de forma natural, como de forma inducida por la actividad humana. Así, las fuentes de emisión de los contaminantes a la atmósfera se pueden dividir en naturales (volcanes, incendios naturales, degradación de la materia orgánica...) o antropogénicas (originadas por la actividad del hombre). Las fuentes naturales han estado presentes en la tierra desde tiempos lejanos en la escala geológica, mientras que la contaminación antropogénica ha surgido más recientemente y se ha incrementado exponencialmente desde la Revolución Industrial. Aunque la cantidad de algunos contaminantes liberados a la atmósfera anualmente por fuentes naturales superan en algunos casos a los emitidos por fuentes antropogénicas, estas últimas son más peligrosas dada su larga duración y la proximidad a zonas muy pobladas (Kennes y Veiga, 2001).

Asimismo, las fuentes antropogénicas se pueden dividir en fuentes móviles y fuentes fijas. Las fuentes móviles incluyen los diversos tipos de vehículos de motor utilizados en el transporte, tales como aviones, ferrocarriles, autobuses, automóviles, equipos y maquinarias, los cuales por su operación generen o puedan generar emisiones contaminantes a la atmósfera. Los motores de los vehículos son los responsables de las emisiones de CO, CO₂, compuestos orgánicos volátiles, SO₂, y NO_x, producidos durante la combustión.

Las fuentes fijas, a diferencia de las anteriores, se localizan en un punto determinado. Las principales fuentes estacionarias de contaminación se pueden desglosar en varios grupos:

- Procesos de combustión en general.
- Gases residuales de procesos industriales.
- Procesos de compostaje.
- Tratamiento de aguas residuales.
- Emisiones de tanques de almacenamiento industriales.
- Emisiones provocadas por la descontaminación de suelos.

Los contaminantes atmosféricos derivados de las fuentes de emisión, se dividen en dos grandes grupos:

- Materia particulada.
- Olores y vapores.

De todos los tipos de contaminantes que puede haber en la atmósfera, los tratamientos de corrientes de gases están encaminados a disminuir la concentración de los más abundantes y de los más peligrosos y perjudiciales. Así pues se trabaja en sistemas de captura de CO₂, depuración de corrientes de SO₂ y NO_x, eliminación de emisiones de dioxinas, furanos y compuestos halogenados, etc.

En este estudio se trabajará con el propósito de disminuir las emisiones del gas metano (CH₄), el segundo gas más importante en volumen causante del **Efecto Invernadero** y del consecuente **Calentamiento global**.

Gases de Efecto Invernadero. Situación actual.

Los gases de efecto invernadero son definidos por el Panel Internacional de Cambio Climático (IPCC) como los *gases integrantes de la atmósfera, de origen natural y antropogénico, que absorben y emiten radiación en determinadas longitudes de ondas del espectro de radiación infrarroja emitido por la superficie de la Tierra, la atmósfera, y las nubes. Esta propiedad causa el efecto invernadero*. El vapor de agua (H₂O), dióxido de carbono (CO₂), óxido nitroso (N₂O), metano (CH₄), y ozono (O₃) son los principales gases de efecto invernadero en la atmósfera terrestre. Además existe en la atmósfera una serie de gases de efecto invernadero totalmente producidos por el hombre, como los

halocarbonos y otras sustancias que contienen cloro y bromuro, de las que se ocupa el Protocolo de Montreal. Además del CO₂, N₂O, y CH₄, el Protocolo de Kioto aborda otros gases de efecto invernadero, como el hexafluoruro de azufre (SF₆), los hidrofluorocarbonos (HFC), y los perfluorocarbonos (PFC). La problemática de los GEI radica en el aumento de su concentración a causa de la actividad humana en un período de años relativamente corto. Esto ha desembocado en un aumento de temperatura significativo en ese breve período y una consecuente inadaptabilidad por parte de los seres vivos. Por lo tanto el control de esas emisiones antropogénicas de GEI implica un control del cambio climático y mejora de las condiciones ambientales para el desarrollo de la vida en el planeta.

El IPCC es el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático y se creó con el propósito de proporcionar al mundo una clara visión científica sobre los conocimientos sobre el cambio climático y su potencial impacto socio-económico y ambiental. Se encarga de revisar y estudiar la información más reciente en materia científica, técnica y socio-económica producida en todo el mundo que sirva para comprender mejor el cambio climático.

El informe más reciente creado por el IPCC (Contribution of Working Groups I, II and II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.2007.) revela que los esfuerzos que se habían llevado a cabo hasta entonces no habían sido suficientes para mantener a unos niveles *seguros* GEI. Se establecieron en dicho informe una serie de vínculos que permiten vislumbrar la magnitud de la problemática:

- La concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera de la Tierra está directamente relacionada con la temperatura media mundial del planeta.
- Desde la Revolución Industrial la concentración ha ido aumentando de forma continua y con ella las temperaturas medias mundiales.
- El gas de efecto invernadero más abundante es el dióxido de carbono, que se genera al quemar combustibles fósiles.

El problema no radica en la presencia de los gases en la atmósfera sino en la concentración tan elevada en la que se encuentran. Un siglo y medio de industrialización, incluida la deforestación a y ciertas metodologías agrícolas han hecho que aumente la cantidad de GEI que hay en la atmósfera.

Este aumento tan significativo y en tan poco tiempo ha sido evaluado por el IPCC y se presentaron los siguientes resultados:

- La temperatura media de la superficie de la Tierra ha subido 0,74 °C desde finales del siglo XIX. Se prevé que para el año 2100 habrá subido entre 1,8 °C y 4 °C o más si no se hace nada para impedirlo. Incluso si «sólo» subiera 1,8 °C sería un aumento de temperatura mayor que en ningún otro siglo en los últimos 10 000 años.

- Es probable que alrededor de un 20-30% de las especies vegetales y animales corran un mayor riesgo de extinción si la temperatura media mundial sube por encima de un margen de 1,5 - 2,5 °C.
- El nivel medio del mar subió entre 10 y 20 cm a lo largo del siglo XX. Se espera que para 2100 haya subido entre 18 y 59 cm más. Las temperaturas más altas provocan que el volumen de los océanos se expanda. Al derretirse, los glaciares se añaden más agua a los océanos.
- Así, a medida que el blanco brillante del hielo y la nieve deja paso al azul marino oscuro, se reduce cada vez más la capacidad para reflejar los rayos del sol, lo cual intensifica el calentamiento.

Además, todos los sistemas naturales están interconectados en mayor o menor medida y la incidencia que se haga en uno tendrá una repercusión de índole desconocida en los demás. A raíz de esto, el Cuarto Informe de Evaluación presenta una serie de cuestiones que añaden más incertidumbre a la problemática del aumento desmesurado de GEI en la atmósfera:

- ¿Cuánto metano hay atrapado en el *permafrost* que se está descongelando y en los fondos de los océanos que se están calentando? Y, si se libera parte de ese metano o todo, ¿qué efecto tendrá en la temperatura y el clima mundial?
- Si la cubierta de hielo que hay en los polos sigue encogiéndose y como consecuencia disminuye la superficie blanca brillante y aumenta la superficie marina oscura, ¿cuánto disminuirá la radiación reflejada y aumentará la absorbida?
- Puesto que la masa marina se expande al calentarse, ¿cuánto subirá el nivel del mar como consecuencia?

La situación actual nos muestra indicios de que se tiene que trabajar a conciencia para controlar las emisiones de GEI que liberamos a la atmósfera pues de lo contrario los problemas que se derivaran tendrán repercusiones catastróficas en todo el planeta.

Marco Legislativo.

Para controlar la cantidad de emisiones y la composición de las mismas se ha creado una legislación protectora del medio atmosférico cuyo objetivo es preservar la calidad del aire y consecuentemente la salud humana y del resto de seres vivos. La legislación que hace referencia al control de las emisiones de contaminantes está desarrollada a nivel europeo, nivel estatal y autonómico, con el objetivo de controlar las fuentes emisoras y los contaminantes atmosféricos emitidos por éstas. Además, debido al carácter transfronterizo que tienen los fenómenos contaminantes, particularmente patente en el caso de la atmósfera, determina que su regulación dependa en buena medida también de convenios internacionales.

INTRODUCCIÓN

La legislación existente para el control de la contaminación atmosférica no sólo se basa en el desarrollo de legislación específica sino también el crear estrategias y planes que permiten a los gobiernos tomar medidas para controlar y reducir las emisiones perjudiciales, como por ejemplo Estrategia de Lucha Contra el Cambio Climático.

Dentro de este amplio grupo de Lucha Contra el Cambio Climático que la Unión Europea ha implementado para elaborar una estrategia climática realista y defender una serie de medidas de lucha concreta para limitar el aumento de la temperatura a 2°C respecto a los niveles preindustriales se desarrollan las siguientes directivas y decisiones:

- Decisión [406/2009/CE](#) del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, sobre el esfuerzo de los Estados miembros para reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero a fin de cumplir los compromisos adquiridos por la Comunidad hasta 2020: La presente Decisión contribuye al cumplimiento del compromiso contraído por la Unión Europea para reducir en un 20 % sus emisiones de gases de efecto invernadero antes de 2020 con respecto a los niveles de 1990. Fija objetivos de reducción de emisiones para cada Estado miembro y define las modalidades de verificación de su consecución.
- Decisión [280/2004/CE](#) del Parlamento Europeo y del Consejo, de 11 de febrero de 2004, relativa a un mecanismo para el seguimiento de las emisiones de gases de efecto invernadero en la Comunidad y para la aplicación del Protocolo de Kioto: La Unión Europea ha establecido un nuevo mecanismo de seguimiento y comunicación de las emisiones de gases de efecto invernadero para evaluar con más exactitud y regularidad el grado de progreso obtenido con respecto a la reducción de emisiones, a fin de cumplir los compromisos contraídos por la Comunidad en virtud de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) y del Protocolo de Kioto.
- Directiva [2003/87/CE](#) del Parlamento Europeo y del Consejo, de 13 de octubre de 2003, por la que se establece un régimen para el comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero en la Comunidad y por la que se modifica la Directiva 96/61/CE del Consejo: Las instalaciones que realizan actividades en los sectores de energía, producción y transformación de metales férricos, industrias minerales, fabricación de pasta de papel, papel y cartón están sujetas obligatoriamente a este régimen de comercio de derechos.
- Decisión [2002/358/CE](#) del Consejo de 25 de abril de 2002 relativa a la aprobación, en nombre de la Comunidad Europea, del Protocolo de Kioto de la Convención marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, y al cumplimiento conjunto de los compromisos contraídos con

arreglo al mismo: El **Protocolo de Kioto**, sucesor de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, es uno de los instrumentos jurídicos internacionales más importantes destinado a luchar contra el cambio climático. Contiene los compromisos asumidos por los países industrializados de reducir sus emisiones de algunos gases de efecto invernadero, responsables del calentamiento global. Las emisiones totales de los países desarrollados deben reducirse durante el periodo 2008-2012 al menos en un 5 % respecto a los niveles de 1990.

Tabla1.1: Resumen de la normativa Europea relacionada con los Gases Efecto Invernadero

Normativa Europea	Acción sobre al que influye
Decisión 406/2009/CE	Reducir emisiones de gases de efecto invernadero a los países para cumplir los compromisos adquiridos por la Comunidad hasta 2020.
Decisión 280/2004/CE	Seguimiento y control de las emisiones para cumplir con el Protocolo de Kioto
Directiva 2003/87/CE	Se establece un régimen para el comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero
Decisión 2002/358/CE	Los miembros firman el Protocolo de Kioto: existe un compromiso para reducir emisiones de algunos GEI

Además de estas directivas y decisiones se han desarrollado otras indirectamente relacionadas con el control del cambio climático como pueden ser:

- Usos de energías menos contaminantes y más eficientes.
- Medios de transporte más limpios y equilibrados
- Empresas responsabilizadas y competitivas
- La agricultura y la ordenación del territorio al Servicio del Medio Ambiente
- Respaldo de proyectos innovadores y de desarrollo tecnológico.

Dentro del marco legislativo español se han desarrollado planes semejantes a los creados por la Unión Europea con el mismo propósito: cumplir con los acuerdos firmados, en especial con el Protocolo de Kioto.

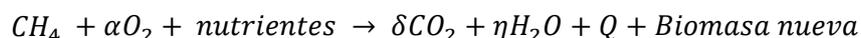
Gas Metano

El biofiltro que se opera en este estudio está diseñado para la biodegradación del metano. El metano es un compuesto químico incoloro e inodoro cuya fórmula química corresponde con CH₄. Es un simple alcano y es el principal componente de gas natural. Sus propiedades más significativas se resumen en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2: Propiedades más destacadas del metano en fase gas

Metano En Fase Gas (CH ₄ (g))	
<i>Peso molecular</i>	16.043 g/mol
<i>Densidad gas a 1013 bar y 15°C</i>	0.68 kg/m ³
<i>Volumen específico 1013 bar y 21°C</i>	1.48 m ³ /kg
<i>Capacidad calorífica a volumen constante</i>	0.027 KJ/mol K
<i>Solubilidad en agua (1.013 bar y 2°C):</i>	0.054 vol/vol
<i>Constante de Henry para solubilidad en agua a 298.15 K</i>	0.0014 molkg ⁻¹ bar ⁻¹

Se trata del segundo gas más importante de efecto invernadero, justo detrás del CO₂ y su capacidad para atrapar calor se sitúa entre 20 y 25 veces la del dióxido de carbono (IPCC 1996). Es por lo tanto el segundo gran contribuidor al calentamiento global (Khalil, 2000). La vida media del metano en la atmósfera es de 10 años (Boucher et al, 2009) y la reacción que sufre con los radicales hidroxilos de la atmósfera produce dióxido de carbono y agua. Del mismo modo, cuando el metano es oxidado mediante microorganismos metanótrofos sufre una reacción parecida tal como se muestra a continuación



El metano presenta beneficios económicos derivados de la obtención de energía. Grandes reservas de metano se encuentran en la zona del Ártico y en sedimentos marinos. Cada molécula de metano está confinada por moléculas de agua helada. También hay especulaciones acerca de la posibilidad de que se libere a la atmósfera grandes cantidades de metano procedentes de los océanos si estos suben su temperatura (Bouche et al, 2009), acelerando el cambio climático y liberando más metano por aumento de la temperatura y así sucesivamente.

El metano por lo tanto es un poderoso gas de efecto invernadero que es originado en múltiples fuentes, en muchas de las cuales no se cuantifica la cantidad de gas emitida. Se ha estimado según la Environmental Protection Agency of United States (EPA) (2006) que se emiten al año 550 millones de toneladas de metano procedente de:

- Descomposición de biomasa de humedales
- Plantas de tratamiento de agua residual y de lodos
- Campos de cultivo de arroz
- Granjas de rumiantes y Centros de gestión de purines
- Vertederos

El interés sobre el control de las emisiones gaseosa procedentes de las plantas de tratamientos de aguas (EDAR) y lodos ha ido en aumento en las últimas décadas debido a que la comunidad científica se ha percatado de que son fuente

de una variedad importante de contaminantes que presentan un serio problema potencial sobre la salud humana y el medio ambiente.

Las emisiones procedentes de las EDAR incluyen una variedad de gases de origen inorgánico y otros compuestos orgánicos volátiles generados a lo largo de todo el tratamiento. Esta variedad de gases está identificada como fuente de olores que causan uno de los principales problemas de las EDAR. Además de estos problemas de olores, otras emisiones que se producen son de los llamados GEI. Los dos gases causante del efecto invernadero que se liberan son el metano (CH_4) y el oxido nitroso (N_2O). En la Figura 0 se observa

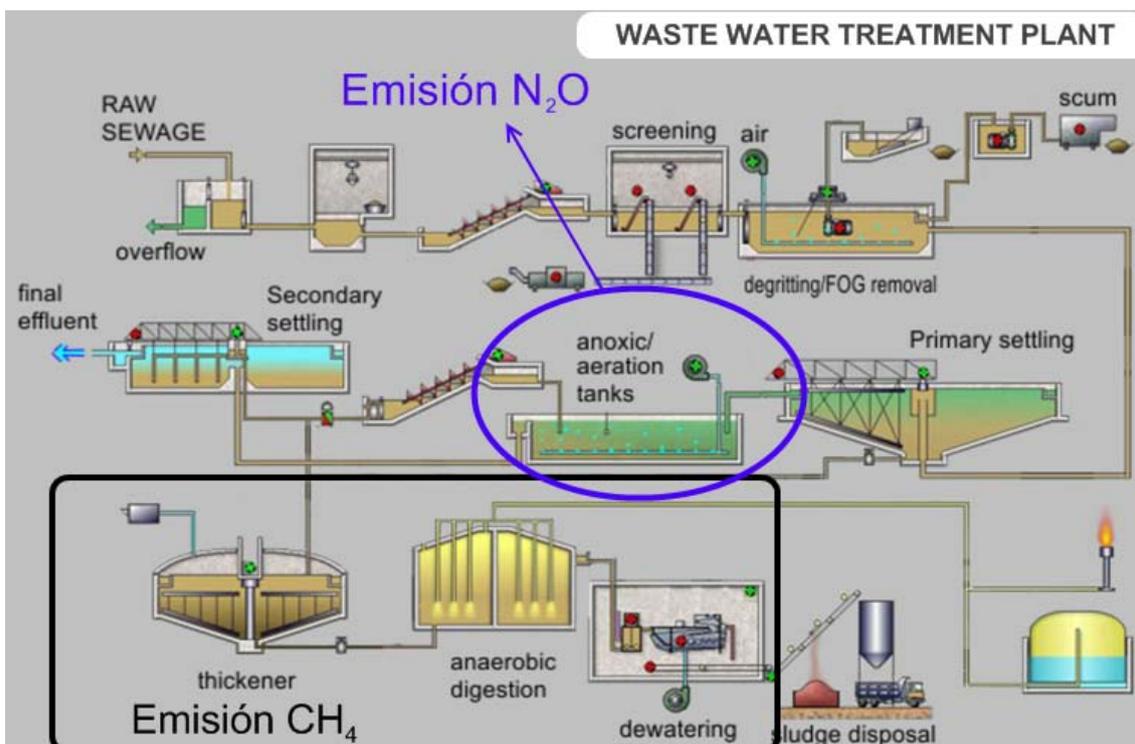


Figura 0: Esquema de las fases donde se generan GEI en una Planta de Tratamiento de Aguas Residuales.

En el año 20120, fueron estimadas las emisiones de metano procedente de una EDAR en China que combinaba tratamiento anaeróbico, anóxico y aeróbico. los datos revelaron que el total de emisiones anuales de metano era de $1.69 \cdot 10^4 \text{ kg CH}_4 \text{ año}^{-1}$, mientras que las emisiones por cada habitante eran de $11.3 \text{ g CH}_4 \text{ habitante}^{-1} \cdot \text{año}^{-1}$

Tanto las emisiones procedentes de todas las plantas de tratamiento de aguas como de cualquier otra fuente de emisión, según EPA, la concentración de CH_4 en la atmósfera ha aumentado 143% en los últimos 250 años y es debido la mayoría de este aumento a las emisiones procedentes de fuentes humanas.

Las emisiones de metano por cada fuente varían según cada región. Depende de factores como el clima, la actividad industrial, las características de la producción agrícola, el tipo de energía que se utiliza y las prácticas de gestión de residuos

que se llevan a cabo. El IPCC en 2007 ha estimado que más de la mitad del flujo de metano que se emite a la atmósfera es antropogénico.

En el caso de las plantas de tratamiento de lodos cabe destacar que aunque no aportan una gran cantidad de metano por cada planta sí hay que tener en cuenta el gran número de éstas que hay repartidas por todo el planeta. Aunque las concentraciones sean bajas, la suma de todas las emisiones hacen que se deba plantear un tratamiento de esas corrientes para reducir el aporte de metano por parte del ser humano a la atmósfera. Dentro de las plantas de tratamientos de lodos, son los espesadores y los tanques anaerobios donde se genera mayor cantidad de metano. Aunque de los procesos anaerobios suele recolectarse la mayor cantidad de metano para emplearlo como biogás, hay un pequeño porcentaje que se escapa con el agua y que más tarde se libera a la atmósfera.

Finalmente indicar que la necesidad de disminuir las emisiones de metano a la atmósfera hace que se esté trabajando en diversas líneas de investigación para optimizar el proceso y poder desarrollarlo industrialmente. En muchos casos se busca una forma de eliminar el metano de la corriente gaseosa pasándolo a otro medio, bien sólido o bien líquido) que se procese en un tratamiento secundario. En otros casos se busca una alternativa biológica que consiga transformar este gas en otros más inocuos o de menor problemática ambiental.

Sistema de Tratamiento de Gases

Los sistemas de tratamiento de corrientes gaseosas son aquellas operaciones y acciones destinadas a reducir la carga contaminante de una corriente residual gaseosa generada como consecuencia de alguna operación de origen antropogénico. Si bien la elección del tratamiento dependerá de diferentes factores, la concentración del contaminante y el caudal de gas a tratar son los criterios básicos a la hora de elegir una alternativa u otra. Otros criterios importantes a tener en cuenta son la naturaleza del contaminante y los costes asociados al tratamiento. En la Figura 1 (Devinny *et al.*, 1999) se mencionan los métodos de tratamiento más adecuados desde un punto de vista económico, teniendo en consideración la concentración de contaminante y el caudal de gas. Se puede observar que los tratamientos biológicos son adecuados para tratar un amplio rango de caudales, incluyendo valores muy elevados, sin embargo, están limitados a concentraciones relativamente bajas de contaminante.

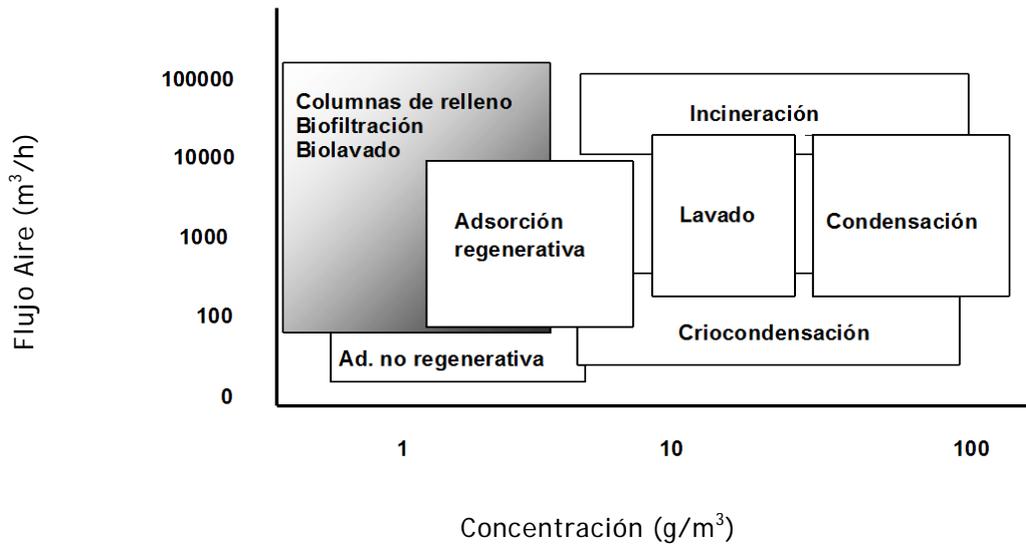


Figura 1: Aplicabilidad de diferentes tecnologías para el control de contaminantes gaseosos en función de la concentración del contaminante y del caudal a tratar

Alternativas no biológicas para tratamiento de gases

A continuación se presenta una breve descripción de varios procesos de tratamiento de gas no biológicos.

ABSORCIÓN EN TORRES DE LAVADO (*SCRUBBERS*)

Los *scrubbers* son equipos muy utilizados para tratar caudales altos de contaminantes altamente concentrados. Existen diferentes tipos de *scrubbers* pero todos están diseñados para maximizar el contacto entre una corriente gaseosa contaminante y una solución química de lavado. La eficacia del proceso depende de la eficacia de la transferencia de materia entre las dos fases. El componente a eliminar es absorbido, y en algunos casos oxidado por la solución de lavado. La mayor o menor capacidad de eliminación del proceso dependerá, principalmente, de la solubilidad del contaminante en la fase líquida y de la presencia de una elevada superficie de transferencia de materia. En el caso del metano, su baja solubilidad impediría una correcta transferencia de materia líquido-sólido.

Es conveniente aclarar que este tratamiento no elimina el contaminante sino que lo transfiere a una fase líquida. Una eliminación definitiva implica realizar un segundo tratamiento complementario o bien efectuar lo que se denomina absorción reactiva, la cual consiste en hacer reaccionar el contaminante durante la propia absorción mediante la adición de ciertos reactivos con el objeto de transformarlo en productos que eviten el retorno del contaminante a la fase gas.

ADSORCIÓN

Es una operación aplicable a bajas cargas de contaminante. En este proceso, el contaminante en fase gas que circula en una corriente se transfiere a la superficie de una fase sólida que contiene las partículas de adsorbente. La adsorción es un proceso exotérmico, y por lo tanto, operando a presión constante, la concentración de gas adsorbida disminuirá si desciende la temperatura. La efectividad del tratamiento dependerá de factores como la concentración del contaminante, el caudal de gas, la naturaleza y el tipo del material adsorbente y la temperatura. Es un tratamiento adecuado para gases con poca volatilidad y elevado peso molecular.

Al igual que la absorción, este tratamiento no acaba con el contaminante sino que lo traspassa de una fase a otra. Se requiere realizar una regeneración del adsorbente una vez que éste se satura, aunque en algunos casos, y por criterios económicos, simplemente se cambia el materia adsorbente, hablándose de adsorción no regenerativa.

INCINERACIÓN

Este tratamiento se basa en la combustión de contaminantes, transformándolos en CO₂ y H₂O. Sin embargo, no siempre es posible llevar a cabo la reacción de combustión de forma completa.

La combustión se producirá cuando el contaminante mezclado con aire alcanza la temperatura de ignición de la mezcla. En función del calor generado en la reacción es posible distinguir entre 3 tipos diferentes de incineración:

- Combustión directa: en el caso en que no sea necesario aportar ningún elemento externo para generar calor.
- Incineración térmica: en el caso que se utilice combustible externo para generar calor.
- Incineración catalítica: en el caso que se añada un catalizador para aumentar la velocidad de reacción.

En el caso del gas metano es muy habitual su incineración para obtener energía. El problema es que sólo es rentable cuando la concentración de metano en el gas es mayor del 30 % y el caudal superior a 50 m³ h⁻¹. Para caudales entre 10 – 15 m³ h⁻¹ y concentraciones de metano mayores de 20%, sería posible eliminarlo de la corriente de gas mediante incineración pero no sería rentable para obtener energía. ¹

CONDENSACIÓN

Los contaminantes presentes en la corriente gaseosa son condensados mediante una disminución de la temperatura, o bien, con un incremento de la presión. Interesa que el contaminante a eliminar no sea excesivamente volátil, ya que en caso contrario el incremento de los costos desaconseja este método de tratamiento. Al igual que en los primeros métodos, el contaminante cambia de estado pero no se elimina. Se requiere un tratamiento del nuevo producto obtenido en la condensación.

Sistemas biológicos para el tratamiento de gases

DESCRIPCIÓN GENERAL

Los sistemas biológicos son ampliamente conocidos actualmente para el tratamiento de aguas residuales, donde han demostrado ser eficaces, ambientalmente respetuosos y económicamente viables.

Los biorreactores para el tratamiento de efluentes gaseosos utilizan la actividad metabólica de microorganismos para tratar contaminantes en fase gas, los cuales son fuente de energía y materia esenciales para el crecimiento microbiano. Los contaminantes deben ser transferidos de la fase gas a una fase acuosa (líquida y/o biopelícula) antes de ser degradados biológicamente. Para que el tratamiento biológico sea efectivo, los contaminantes de interés deben ser relativamente biodegradables, no tóxicos para los microorganismos y presentar cierta solubilidad.

Por otro lado, se generarán productos intermedios de las reacciones biológicas que normalmente se recogerán en los lixiviados. Estos deben ser analizados para conocer su naturaleza y poder utilizarse para recircular o bien desecharse o someterse a un tratamiento secundario que no implique riesgo para el medio ambiente.

Las principales ventajas que presentan los tratamientos biológicos respecto a otros tratamientos, se resumen a continuación (Devinny *et al.*, 1999; Kennes y Veiga, 2001):

- Alta efectividad para un amplio rango de compuestos.
- Costos de operación bajos: los procesos se llevan a cabo normalmente a temperatura ambiente y no requieren grandes cantidades de energía. Asimismo, no son necesarias tareas de mantenimiento importantes.
- Poca generación de subproductos.
- Robustos y eficientes una vez superado el periodo de puesta en marcha.
- Respetuosos con el medio ambiente.

Como desventaja de utilizar la biofiltración también se puede señalar lo siguiente:

- Es sensible a los choques de carga y de caudal. Debe mantener una carga y un caudal constante para evitar problemas.
- Es muy sensible a los cambios en las condiciones climáticas. deben someterse a control térmico y de humedad.
- Se requieren períodos de arranque y puesta en marcha largos
- Es una técnica novedosa y se debe desarrollar bastante para poder plantear la biofiltración de gases como un tratamiento competitivo en el mercado.

BIOFILTRACIÓN

La biofiltración es un tratamiento biológico de control de la contaminación relativamente nuevo. La primera proposición de usar métodos biológicos para tratar compuestos odoríferos fue en 1923, cuando Bach usó un biofiltro biológicamente activo para controlar las emisiones de sulfuro de hidrógeno de una planta de aguas residuales. Sin embargo, fue a mediados de siglo cuando este método fue por primera vez aplicado para el tratamiento de compuestos odoríferos en bajas concentraciones. En 1959, un lecho de suelo fue instalado en Alemania, en la planta de tratamiento de lodos de Nuremberg, para el tratamiento de olores (Devinny *et al.*, 1999). En la década de los 60 ya se utilizaban sistemas biológicos para eliminar los olores que se producían en plantas de tratamiento de aguas residuales y en procesos de compostaje (Pomeroy, 1957). Estos sistemas consistían simplemente en “lechos de tierra” porosos a través de los cuales se hacía circular el flujo de gas contaminado. Básicamente, estos biorreactores eran contruidos y operados a partir de observaciones empíricas. Con el paso del tiempo, estos primeros sistemas de tratamiento biológicos dieron lugar a los primeros biofiltros, donde los microorganismos crecían en lechos empacados de un soporte orgánico (normalmente compost o turba) a través del cual circulaba el gas.

Sin embargo, los primeros sistemas presentaban una serie de inconvenientes que limitaban su uso a nivel industrial, como por ejemplo, el gran tamaño de los equipos, o problemas de compactación del lecho lo que disminuía la eficacia del biorreactor. La investigación se intensificó en el oeste de Alemania y los EEUU. En la década de los 70, la biofiltración de gases contaminados era amplia y exitosamente usada en el oeste de Alemania (Wani *et al.*, 1997). Desde los años 80 el uso de la biofiltración se está incrementando en Alemania y los Países Bajos para controlar los COVs y las corrientes gaseosas tóxicas emitidas por las instalaciones industriales. En el resto de Europa las técnicas biológicas para el tratamiento de efluentes gaseosos contaminados tomaron más importancia a partir de los años 90 debido a su eficacia, bajo coste y aceptación desde el punto de vista ambiental. En la mayoría de las referencias existentes, los contaminantes que han sido tratados con éxito en biorreactores son compuestos de bajo peso molecular y altamente solubles (Devinny *et al.*, 1999).

Durante los últimos años, los sistemas de tratamiento biológico de gases se han desarrollado tanto en el aspecto tecnológico como en el operacional. Esta mejora se ha traducido en los siguientes aspectos: la utilización de equipos cerrados, que son más controlables y más robustos ante cambios no deseados; uso de soportes distribuidores de aire, disminuyendo la compactación del relleno y la formación de caminos preferentes del gas; empleo de diversos rellenos, orgánicos y sintéticos, reduciendo igualmente los problemas de compactación y proporcionando una mayor superficie específica, hecho que mejora la transferencia del contaminante a la fase acuosa; introducción de etapas de acondicionamiento del gas a tratar, mejorando el funcionamiento global del proceso; y desarrollo de diferentes diseños de biorreactores proporcionando una mayor versatilidad a la hora de adecuar el tratamiento a diferentes necesidades.

En cualquier caso, los tratamientos biológicos de gases son aún una tecnología emergente, que tiene un gran potencial y que necesita de una investigación más profunda.

El proceso de biofiltración

La biofiltración es un proceso biológico que usa microorganismos para eliminar compuestos indeseables de corrientes de gas contaminadas.

El biofiltro contiene un medio poroso cuya superficie está cubierta total o parcialmente por agua y microorganismos. El tratamiento comienza con la transferencia del contaminante desde la corriente de gas hacia la fase acuosa. Después de la sorción en el material y en la biopelícula, los microorganismos degradan los compuestos a biomasa, subproductos metabólicos o dióxido de carbono y agua (Devinny *et al.*, 1999). Este proceso es catalizado enzimáticamente (Yang *et al.*, 1994).

Estos microorganismos estarán activos y se reproducirán siempre y cuando se den las condiciones de temperatura y humedad adecuadas, así como una presencia suficiente de nutrientes y oxígeno. Durante la biofiltración se producen simultáneamente procesos de absorción, adsorción, degradación, difusión, desadsorción y desabsorción de los contaminantes.

El contaminante se transfiere hacia la fase acuosa, estando el equilibrio descrito por la Ley de Henry, que dice que la concentración en la fase acuosa será proporcional a la concentración en la fase gas, siendo la constante de proporcionalidad la constante de Henry:

$$C_g = H * C_l \quad (\text{Ec.1})$$

Donde:

- C_g es la concentración del contaminante en la fase gas.
- C_l es la concentración de equilibrio del contaminante en la fase acuosa.

- H , es la constante de Henry.

El valor de la constante de Henry para los diferentes contaminantes indican que se éstos permanecerán más tiempo en el biofiltro que el tiempo de residencia del gas. Es decir, quedarán retenidos en la fase acuosa lo que contribuirá a que el aumente su posible degradación. Este fenómeno de retardo tiene lugar conjuntamente con la adsorción del contaminante por la biomasa y el material de relleno.

La situación de equilibrio es un fenómeno local y variable para las diferentes zonas del biofiltro. De esta manera, las concentraciones de contaminante irán descendiendo progresivamente desde la zona más cercana a la entrada hacia la zona más cercana a la salida, y también serán menores en las capas profundas de la biopelícula que en la parte más exterior.

Una vez en la fase acuosa (se asume que ésta permanece estacionaria y su movimiento es de régimen laminar) el contaminante difunde a través de la fase líquida hasta ser tanto adsorbido por el material de relleno, como biodegradado por los microorganismos. Véase Figura 2. Como la difusión de los contaminantes en la biopelícula es más lenta que en el aire, la concentración en la base de la lámina de agua puede agotarse, el oxígeno puede faltar y se pueden acumular allí productos intermedios. Así, se ha de tener en cuenta que es posible que sólo la zona superficial de la biopelícula esté activa.

La biopelícula Es una masa de microorganismos ubicada en la superficie del material sólido de relleno y es donde se desarrollan las actividades metabólicas que transforman los contaminantes. Es una capa fina, relativamente uniforme, formada por células fijadas en un gel polisacárido con un elevado contenido de agua (Devinny *et al.*, 1999). Puede tener un grosor desde 10-20 μm hasta 5 mm en biofiltros eficientes, y puede crecer hasta obturar poros de 2 cm de diámetro en biofiltros sobrecargados. A la vista de esto, la biopelícula es el elemento clave en la biodegradación de los contaminantes.

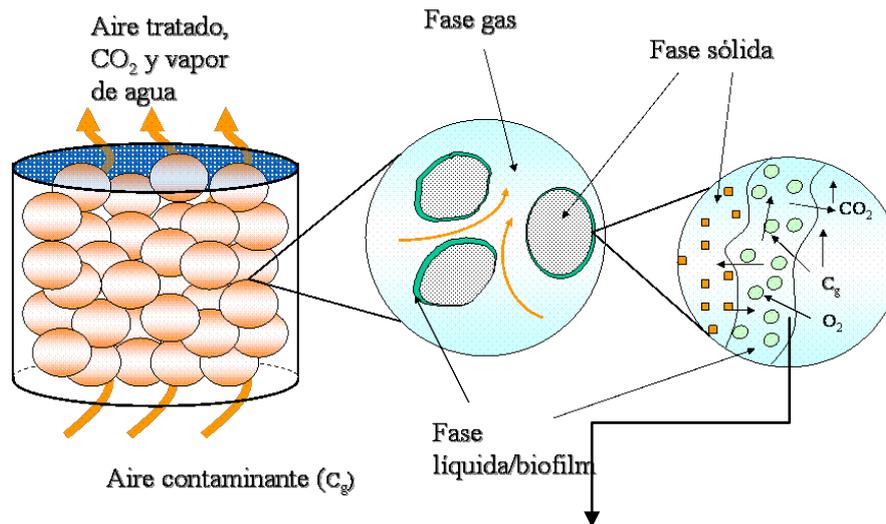


Figura 2: Sistema de funcionamiento de un biorreactor. El aire contaminado (pasa a través del material biofiltrante). El contaminante y el oxígeno se absorben en la biopelícula y se produce la degradación.

PARÁMETROS DE DISEÑO DE UN BIOFILTRO

Los parámetros de diseño que definen el comportamiento de un biorreactor para el tratamiento de contaminantes se muestran a continuación:

Tiempo de residencia del lecho vacío (EBRT)

Corresponde al tiempo que emplea un caudal de gas en atravesar el reactor vacío, es decir, sin considerar el volumen que ocupa el relleno.

$$EBRT = V / Q_{gas} \quad (Ec. 2)$$

Carga contaminante (I)

Corresponde al caudal másico de contaminante que ingresa al reactor por unidad de volumen del reactor.

$$L = C_{in} \times Q_{gas} / V \quad (Ec. 3)$$

Eficacia de eliminación (RE)

Corresponde a la fracción de contaminante eliminado por el biofiltro, expresado como porcentaje.

$$RE (\%) = (C_{in} - C_{out}) / C_{in} \times 100 \quad (Ec. 4)$$

Capacidad de eliminación (EC)

Corresponde a la masa de contaminante degradado por unidad de volumen de reactor y por unidad de tiempo.

$$EC = (C_{in} - C_{out}) \times Q_{gas} / V \quad (\text{Ec. 5})$$

V_r es el volumen del reactor vacío (m^3), Q_g es el caudal de aire (m^3/s), C_{in} es la concentración de contaminante a la entrada del reactor (g/m) y C_{out} es la concentración de contaminante a la salida del reactor (g/m).

La eficacia de eliminación y la capacidad de eliminación son utilizadas para describir el funcionamiento de un biorreactor. Sin embargo, la eficacia de eliminación solamente se emplea para caracterizar un biorreactor específico y no es útil para comparar el funcionamiento de equipos con características operacionales diferentes, ya que no considera el caudal de gas tratado ni las dimensiones del reactor. Por su parte, la capacidad de eliminación si permite la comparación entre reactores de diferente tamaño y con distintos caudales a tratar.

La capacidad de eliminación sólo puede ser igual o menor a la carga de contaminante introducida. En condiciones de baja carga, la EC generalmente es igual a la carga introducida y el sistema trabaja con eficacias de eliminación del 100%, como se muestra en la Figura 3. A medida que se incrementan las cargas aplicadas, se llega a un punto donde la carga excede la capacidad de eliminación, provocando eficacias menores al 100%. Este punto se denomina carga crítica o capacidad de eliminación crítica. Si la carga suministrada continua aumentando, se puede llegar a la capacidad de eliminación máxima (EC_{max}).

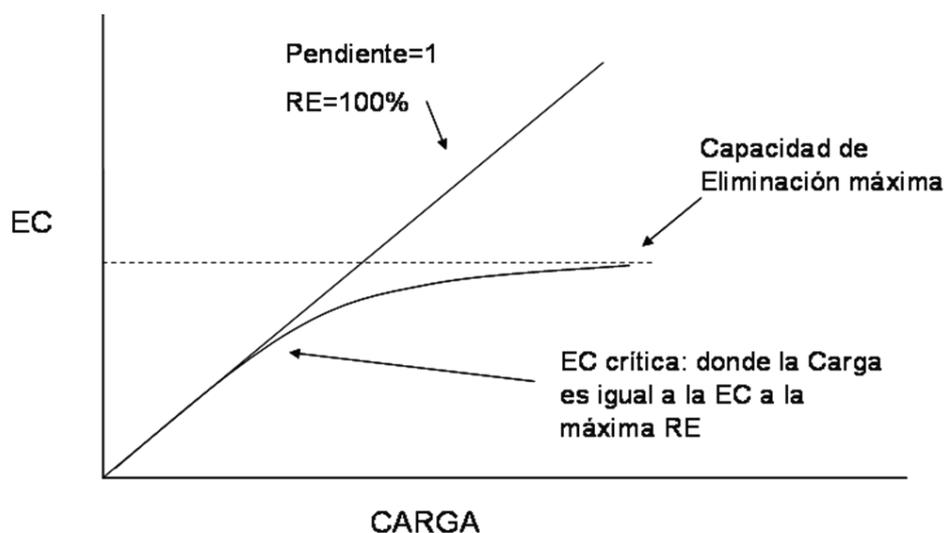


Figura 3: Curva que relaciona la capacidad de eliminación y la carga aplicada en un sistema de biofiltración (Devanny et al., 1999).

CONFIGURACIONES DE BIORREACTORES PARA EL TRATAMIENTO DE GASES

Aunque existe un número importante de configuraciones y diferentes alternativas para operar biorreactores en el tratamiento de efluentes gaseosos, durante los últimos años los reactores más comúnmente utilizados son los denominados biofiltros (biofilters), los biofiltros percoladores (biotrickling filters) y los biolavadores (bioscrubbers).

Presentan una alta eficacia ante un amplio rango de contaminantes, son simples en el manejo y operan a bajo coste. Aunque los mecanismos de eliminación del contaminante son comunes para todos ellos, los diferentes biorreactores se diferencian por la disposición en la que se encuentran los microorganismos y en el estado de la fase líquida:

- En biolavadores los microorganismos se encuentran suspendido en un reactor y la fase líquida se hace circular por el biorreactor.
- En los biofiltros percoladores (biotrickling filter) la biomasa se encuentra adherida a una superficie normalmente inorgánica formando una biopelícula y la fase líquida se recircula constantemente, lo cual beneficia el desarrollo de la biomasa.
- En los biofiltros los microorganismos se encuentran formando una biopelícula también pero la fase líquida no se recircula. La fase líquida se utiliza para mantener la humedad dentro del biorreactor

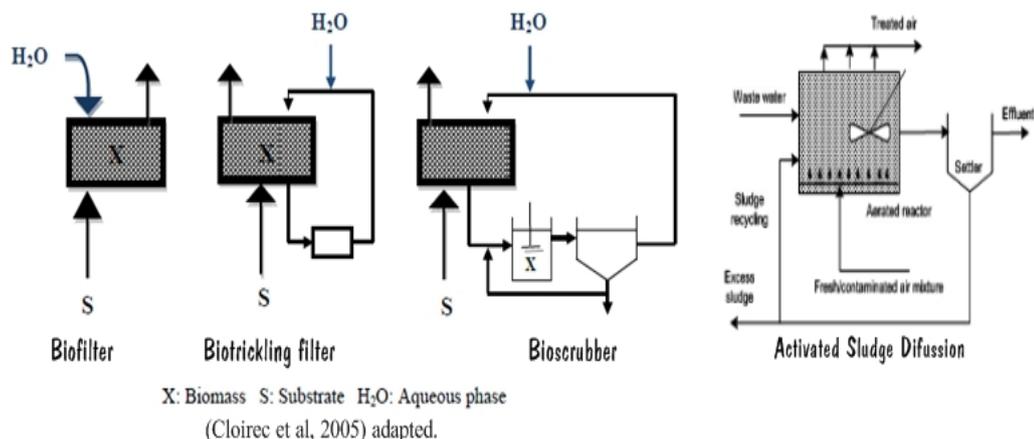


Figura 4: Esquema de los tres biorreactores más utilizados.

En cualquiera de los tres tipos de biorreactores, la transferencia de materia entre las interfases presentes (gas-líquido, líquido-biopelícula, gas-biopelícula) es un aspecto clave para mejorar la eficacia de los sistemas de tratamiento, ya que si no se consigue poner en contacto el gas con el microorganismo nunca se producirá ningún proceso degradativo.

A continuación se describe en detalle los tres biorreactores.

Biofiltro

De forma general, un biofiltro convencional típico consiste en un ventilador o soplante que conduce el aire contaminado al sistema de tratamiento; un compartimiento de humidificación necesario para saturar el aire con agua para una actividad óptima de biodegradación; y de un biorreactor relleno de material de empaque en el cual crecen los microorganismos formando la biopelícula en la que el contaminante gaseoso es biodegradado. A menudo se dispone de un sistema de riego y aporte de nutrientes temporizado para un mejor control del contenido de agua en el sistema. El esquema general de este tipo de reactores se puede observar en la Figura 5. Si bien los primeros biofiltros que fueron construidos eran sistemas abiertos, los biofiltros cerrados en forma de columna de relleno poseen una mayor facilidad para controlar y regular parámetros como el abastecimiento y contenido de agua en el reactor y la temperatura.

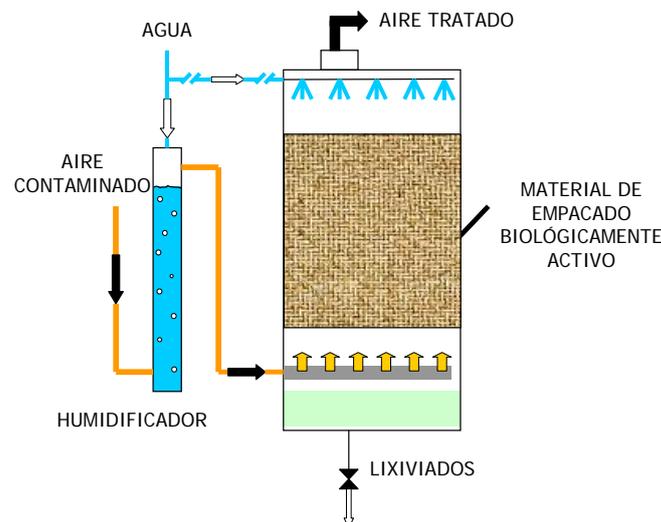


Figura 5: Esquema general de un biorreactor de tipo biofiltro.

El funcionamiento del biofiltro es altamente dependiente de la naturaleza del material de relleno, habitualmente formado por materiales orgánicos y naturales utilizados individualmente o como mezclas. Entre los materiales que han sido empleados en forma individual destacan el compost (Yang y Allen, 1994) y la turba (Wu *et al.*, 1999); mientras que en el caso de mezclas se utilizan estos mismos componentes (Kennes y Thalasso, 1998), o bien mezclados con componentes de diversa naturaleza, tales como carbón activo y perlita (Bohn y Bohn, 1999), o arena y tierra (Frye *et al.*, 1992). Sin duda este es uno de los aspectos que debe mejorarse, puesto que la mayoría de estos rellenos presentan un tiempo de vida limitado como resultado de la biodegradación del propio soporte o agotamiento de los nutrientes. Por lo que conlleva una peor eficacia del sistema y un coste adicional de cambio del soporte de forma periódica.

La eficacia de los biofiltros depende sobre todo de las propiedades y características del medio biofiltrante, como son la porosidad, el grado de compactación, la capacidad de retención de agua y la habilidad para mantener la población microbiana. Estos aspectos se amplían en próximos apartados.

Biofiltro Percolador

Las principales diferencias de un biofiltro percolador respecto a un biofiltro son la presencia de una fase líquida, que es continuamente recirculada a través del lecho empacado, y el material de soporte utilizado, el cual suele ser de naturaleza sintética (materiales cerámicos, espuma de poliuretano, etc.). Esta fase líquida en recirculación permite mantener la humedad, eliminar posibles subproductos tóxicos y mejora la transferencia de los contaminantes hidrofílicos hacia la biopelícula. En consecuencia, no es necesario un humidificador para saturar el aire de entrada debido a que la fase acuosa coexiste en el interior del reactor. Un esquema general de este tipo de biorreactor se observa en la Figura 6.

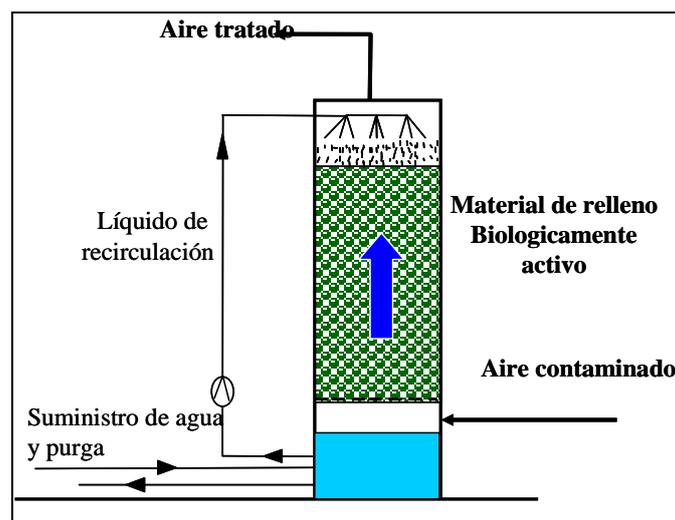


Figura 6 Esquema general de un biorreactor de tipo biofiltro percolador

Los biofiltros percoladores suelen ser más complejos de construir y operar que los biofiltros. Sin embargo, permiten tratar mayores cargas de contaminante y no presentan problemas de inhibición por acumulación de los productos de la degradación biológica de los contaminantes como puede ocurrir en los biofiltros (Yang y Allen, 1994). Uno de los problemas de operación específicos de este tipo de reactores es el excesivo crecimiento de biomasa en el interior del reactor, la cual puede llegar a colmatar el lecho (Kennes y Thalasso, 1998).

Biolavadores

Algunas de las limitaciones de los sistemas anteriores pueden superarse en biorreactores tipo biolavadores. En este tipo de sistemas se independiza en dos operaciones unitarias el sistema de tratamiento: una columna de absorción, con o

sin relleno, en la que el contaminante es transferido de la fase gas a la fase líquida; y un reactor de mezcla en el que tiene lugar la degradación biológica. Generalmente, este reactor es un tanque aireado de un volumen mayor que el del absorbedor y que contiene lodos activos en suspensión o inmovilizados. Una vez tratada el agua, esta es recirculada nuevamente hasta el absorbedor. En la Figura 7 se muestra el esquema general de un biolavador. Los biolavadores ofrecen ventajas sobre los sistemas de tratamiento de biomasa fija debido a que resulta más fácil de controlar parámetros como el pH, la temperatura, el balance de nutrientes o la eliminación de productos del metabolismo microbiano. Puesto que su eficacia depende esencialmente de una buena transferencia del contaminante de la fase gas a la fase líquida, estos sistemas no son apropiados para contaminantes poco solubles.

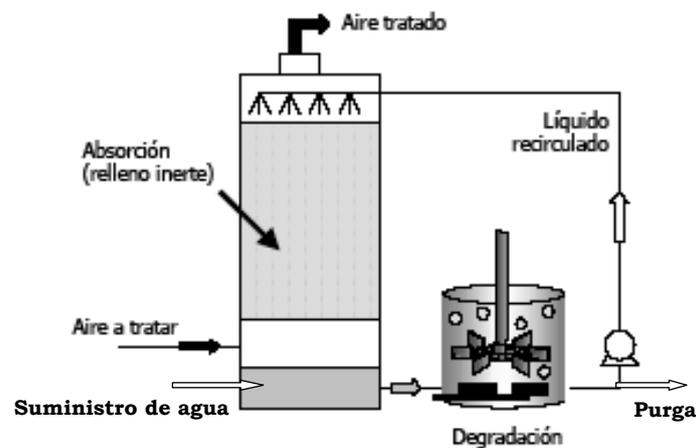


Figura 7: Esquema general de un biorreactor de tipo biolavadores

Difusión en Lodos activos

La difusión en lodos activos es una de las biotecnologías para el tratamiento de corrientes de gases más prometedoras que actualmente se pueden encontrar. Se trata de un interesante ejemplo de un sistema de crecimiento en suspensión. El aire contaminado es conducido desde la fuente hasta los tanques de difusión de lodos activos como muestra en la Figura 8:

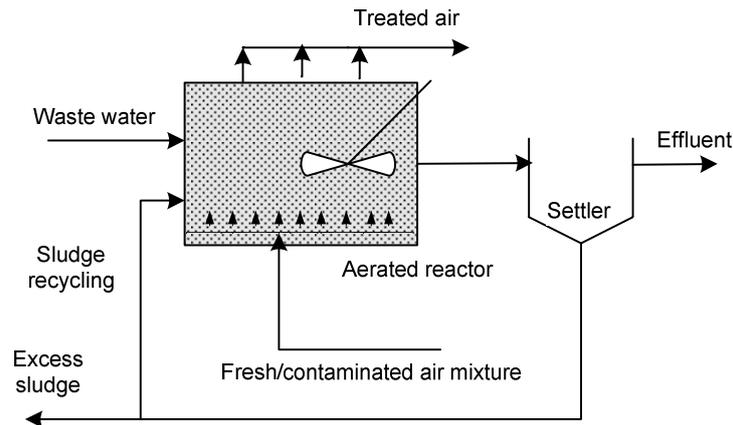


Figura 8: Esquema del diseño de un sistema de lodos activos. El aire contaminado entra por la parte inferior del tanque.

Los sistemas deben diseñarse para optimizar la transferencia de masa desde las burbujas de aire a la fase líquida, para ello se minimiza el diámetro de las burbujas. Una vez que los olores se han transferido a la fase líquida, éstos son absorbidos por los flóculos microbianos y se biodegradan. La corrosión en tuberías, compresores y filtros debida a las concentraciones de H_2S pueden ser evitadas usando equipamiento de materiales adecuado (PVC, fibra de vidrio...) (Burgess et al., 2001)

Según Ostojic et al. (1992), la eficiencia de eliminación de olores lograda por este sistema es mayor que aquellos obtenidos mediante biolavadores o biofiltros. Por otra parte, la cantidad de aire contaminado nunca debe exceder los requerimientos de aireación, siendo preferible que las emisiones contaminantes estén entre el 20 y 100% del total del aire requerido. Por último, señalar que la difusión en lodos activos es especialmente ventajosa para las EDAR debido a su bajo coste de operación y a su escasa huella de carbono.

COSTE OPERACIONAL

Uno de los parámetros a tener en cuenta es los costes que suponen cada uno de estos biofiltros para así conocer la viabilidad económica de uno o de otro. En el caso de los biofiltros que hemos visto se R. Lebrero et al. (2009) presentan en su *Estudio de viabilidad técnico-económica del tratamiento de olores de EDARs*, la información de la Tabla 1.2

Tabla 1.2: Datos costes en diferentes biorreactores. (Van Langenhove y De Hayder, 2001; Delhomenie y Heitz, 2005)

Biofiltro común:	Biofiltros percoladores
Costes de operación: 2 – 8 € (m^3h^{-1})	Costes de operación de 2 – 8 € (m^3h^{-1})
Coste inmovilizados: 5 – 34 € (m^3h^{-1}) para biofiltros abiertos y 10 – 68 € (m^3h^{-1}) para cerrados.	Inversión de 5 – 20 € (m^3h^{-1})

<p><u>Biolavadores:</u> Costes operación: 2 – 8 € (m³h⁻¹) Costes inmovilizado: 23 – 92 € (m³h⁻¹)</p>	<p><u>Difusión en lodos activos</u> Costes de operación e inmovilizado serían los de la propia planta: construcción y mantenimiento, con especial atención al empleo de materiales anticorrosivos.</p>
---	--

EL MEDIO BIOFILTRANTE

Como ya se ha visto anteriormente, los biofiltros están constituidos por un material de relleno poroso, que sirve como soporte para los microorganismos y les proporciona acceso a los contaminantes de la corriente de aire. Los medios usados son muy variados, y de su naturaleza depende en gran medida el éxito del biofiltro, tanto desde el punto de vista de la eficacia del proceso como de costes de operación. Las partículas varían en tamaño, lo que afecta a características como la resistencia al flujo de aire y la superficie de la biopelícula. Las partículas pueden ser más lisas, con una baja proporción superficie-volumen, o tener formas complejas con microporos internos que crean una gran área superficial para la adsorción. Algunos medios pueden tener ya microorganismos inoculados, mientras que en otros se tienen que inocular. Así, el material de empacado puede determinar, por ejemplo, la frecuencia de reemplazo del material y factores claves como la actividad microbiológica o la pérdida de carga.

Desde que los biofiltros entraron en el mercado en los años 70, los investigadores han intentado desarrollar mejores mezclas de empacado. El resultado es que hay probablemente tantos medios de biofiltros diferentes como biofiltros existentes. Hay materiales de empacado más avanzados, que implican combinaciones complejas de rellenos, algunas veces con agentes patentados. Pero también hay otros biofiltros más simples que se empacan simplemente con tierra. Muchos medios de relleno incluyen varias proporciones de residuos biológicos (compost, turba, tierra) y agentes estructurantes (astillas de madera, carbón activado, esferas de poliestireno), complementados con una apropiada inoculación bacteriana, tampones de pH, y sales minerales.

Características de los materiales de relleno

Los materiales de relleno han de presentar unas características adecuadas para que el proceso de biodegradación de contaminantes se pueda llevar a cabo con eficacia. Las características de los materiales de relleno son:

Contenido en nutrientes inorgánicos

En el proceso de biofiltración son necesarias cantidades suficientes de nitrógeno, fósforo, oligoelementos y sales minerales de potasio, calcio, magnesio, azufre,

entre otros, para satisfacer los requerimientos de la población microbiana. Dependiendo del material de relleno empleado, habrá que aportar nutrientes en la fase de puesta en marcha del biofiltro o de forma periódica durante su funcionamiento. Existe poca información de los ciclos de los nutrientes y de requerimientos de nitrógeno en biofiltros. Habitualmente se añaden los nutrientes mediante la fase líquida.

Contenido de microorganismos

En general, los materiales de relleno se inoculan con microorganismos. En la mayoría de los materiales orgánicos como el compost, la turba o el suelo hay una cierta cantidad y variedad de microorganismos para comenzar a tratar ciertos efluentes gaseosos como los provenientes del tratamiento de residuos. Aun así, es recomendable inocular para reducir la duración de la puesta en marcha del biofiltro y asegurarse que la biomasa es de las características deseadas.

Humedad

La cantidad de agua que sea capaz de retener el medio es fundamental para el desarrollo de los microorganismos. Un contenido en humedad adecuado asegura que no se produzcan situaciones de estrés para la biomasa y sus funciones no se verán alteradas. El contenido de agua de los medios orgánicos de relleno está entre un 40 y un 80% en peso cuando están saturados (Devinny *et al.*, 1999).

pH

Para tener un amplio espectro de actividad bacteriana, se requiere un pH neutro. En general, el valor usual de pH de los materiales de relleno está entre 6 y 8, aunque en algunos casos, cuando se tratan compuestos reducidos de azufre, se han observado pH tan bajos como de 2 a 4, (Webster *et al.*, 1996) sin una pérdida importante de capacidad de tratamiento de contaminante.

Aditivos químicos e inertes

Es frecuente que los materiales de empacado se mezclan con otros materiales inertes que sirven prevenir la compactación del lecho y minimizar la pérdida de presión. Alguno de estos aditivos inertes son las esferas de poliestireno expandidas, astillas de madera (de 2 a 5 cm de longitud), corteza, arcilla expandida, esferas de cristal, perlita, vermiculita, trozos de neumáticos, etc. Otros aditivos inertes sirven para atenuar fluctuaciones en las concentraciones de entrada, siendo el carbón activo granular (GAC) el aditivo más usado para este propósito. Otra función de estos aditivos es mantener un pH óptimo y condiciones de nutrientes óptimas en todo el reactor. Por ejemplo, la piedra caliza o las conchas de crustáceos se han usado para amortiguar la acidez producida durante

el proceso, y los gránulos de nutrientes de liberación lenta se han usado para mantener niveles apropiados de nutrientes.

Fijación biomasa

Los medios porosos, rugosos e hidrófilicos son fácilmente colonizables por los microorganismos (Durham *et al.*, 1994), ya que facilitan la fijación de la población microbiana y les proporciona refugios cuando las condiciones son adversas.

Propiedades físicas

La estructura del lecho debe de permanecer estable con el tiempo. No debería presentar problemas de obturación o agrietamiento por la descomposición del material ni tampoco se tendría que compactar. El material del fondo del lecho debe soportar el peso del material situado encima de él. Un medio que sea pesado y débil se compactará en el fondo si la altura de lecho es demasiado profunda. Los lechos de compost tienen una densidad de 300 a 500 kg/m³ (húmedos) pero son fácilmente compactados y por lo tanto la altura de lecho debe limitarse de 1 a 1.5 m de profundidad. Los lechos de tierra son generalmente de una densidad de 1000 hasta 5000 kg/m³, pero son bastante resistentes al aplastamiento y por eso pueden alcanzar una mayor profundidad. Materiales inorgánicos como el carbón activo granulado se pueden usar con lechos más profundos y los materiales de plástico se pueden apilar hasta 5 m de altura. Conseguir una mezcla de materiales óptima servirá para lograr la altura necesaria en cada reactor minimizando el riesgo de compactación.

Coste y tiempo de vida del empacado

El material empacado en el biorreactor debe tener unas buenas características de eliminación durante un período de 2 a 4 años. Su precio debería ser bajo comparado con los otros costes de inversión, y su contribución en el coste total de operación debería de ser mínimo. El reemplazar el medio suele ser necesario cuando el rendimiento de eliminación disminuye por debajo de un límite aceptable o cuando la pérdida de presión es demasiado elevada y ninguna acción de remediación funciona correctamente para restablecer las condiciones óptimas.

Parámetros de operación del biofiltro

El funcionamiento del biofiltro, los costes de mantenimiento, y la estabilidad a largo plazo del biofiltro, están influenciados por diversos factores físico-químicos y operacionales. Los parámetros más importantes a controlar son el contenido de nutrientes, la humedad del medio de relleno, el pH, y la temperatura. Existen otros factores importantes aunque influyen de manera más leve sobre la vida útil del relleno o las eficacias de eliminación del biofiltro.

Los nutrientes

Los microorganismos consumen los contaminantes para obtener energía y una fuente de carbono. Sin embargo, también necesitan nutrientes minerales como son el nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, calcio, magnesio, sodio, hierro, entre otros, para el mantenimiento de la actividad microbiana y la consecuente eliminación de los contaminantes. Algunas especies incluso necesitan vitaminas que no pueden sintetizar por ellas mismas.

La concentración de nutrientes en el medio y su efecto sobre el funcionamiento han sido estudiados por diversos autores (Ramirez et al. 2008, Menard et al. 2011, Gribbins y Loehr, 1998; Moe e Irving, 2001; Morgenroth *et al.*, 1996; Weckhuysen *et al.*, 1993).

Aunque está generalmente reconocido que el nitrógeno, fósforo, potasio y magnesio deben estar presentes en el medio de relleno, no hay consenso acerca de las cantidades óptimas necesarias de cada uno de esos nutrientes.

Algunos materiales como el compost, contienen la mayoría de los nutrientes que necesitan los microorganismos, y estos son liberados a medida que tiene lugar la degradación del material en cantidades aproximadamente adecuadas para el crecimiento celular. A pesar de todo puede ser que estas tasas de degradación sean insuficientes y, por tanto, limitantes para el tratamiento de determinados contaminantes. Gribbins y Loehr (1998) encontraron que las tasas de liberación de nutrientes eran limitantes en un biofiltro de compost con perlita, que trataba cargas de tolueno superiores a 30 g /m³/h.

El nitrógeno es el nutriente más importante, en este proceso. El efecto de la concentración de nitrógeno y su forma química en el funcionamiento del biofiltro han sido estudiados por diversos autores. La optimización de la concentración de nitrógeno en la fase líquida requiere experimentación en cada reactor.

Gribbins y Loehr (1998) determinaron que las mayores capacidades de eliminación, en un biofiltro de compost con perlita, estaban limitadas por el nitrógeno soluble disponible, a menos que la concentración fuese como mínimo de 100 mg N/kg de relleno, y que el ratio C/N estuviese en el rango 1-100. Estas concentraciones eran mucho mayores que las documentadas previamente y podían indicar que los nutrientes eran factores de control muy importantes a altas cargas. También advirtieron que la producción de lixiviados debe limitarse para evitar las pérdidas de nitrógeno. Como las necesidades de nitrógeno varían con las tasas de degradación, el nitrógeno disponible sería diferente en diferentes niveles dentro del biofiltro.

La especie química de nitrógeno utilizada es también importante, porque los microorganismos están preparados para consumir fuentes de nitrógeno inorgánico, como el amonio y el nitrato. Además, la forma también influye en el

crecimiento de la biomasa, obteniéndose mayores rendimientos con amonio que con nitrato (Liu *et al.* 2005).

Aunque el nitrógeno en la biopelícula es continuamente reciclado, también se pueden producir pérdidas de amoníaco por degradación del propio medio o la biomasa.

En numerosos estudios de tratamiento de gases se ha observado que las eficacias de eliminación de los biofiltros aumentan cuando se les aporta nutrientes. Morgenroth *et al.* (1996) observaron un incremento del 40 al 99% en la eliminación de hexano a alta carga. Morales *et al.* (1998) observaron que tenían muy bajas eliminaciones en un biofiltro de turba con una baja actividad microbiológica, debido a la limitación por nitrógeno. En este sistema, la adición de amoníaco gas de forma temporal, incrementó la actividad en el biofiltro de 8 a 80 g/m³/h. Liu *et al.* (2005) observaron que durante la operación, el contenido de nitrógeno soluble (amonio y nitrato) en el medio decrecía, y que para alcanzar una eliminación de 20 g/m³/h era necesario un nitrógeno soluble superior a 0,3 mg/g de material.

Cárdenas-González *et al.* (1999b) encontraron que aproximadamente el 75% del nitrógeno inicial de un biofiltro de compost se perdía después de 30 días de operación tratando xileno y tolueno, y esto afectaba negativamente a la EC. También obtuvieron un fuerte incremento (x10) después de una adición de nitrógeno (1500 mg/kg material empacado).

De esta manera es recomendable añadir nutrientes periódicamente, aunque la concentración, frecuencia, y tipo de nutrientes necesarios debe comprobarse experimentalmente en cada caso para lograr el rendimiento óptimo.

Por el contrario, un continuo aporte de nutrientes podría conducir a problemas no deseados como un excesivo crecimiento de la biomasa, con una eventual colmatación del biofiltro (Delhomenie *et al.*, 2003; Wubker *et al.*, 1997). Además, como la adición generalmente se hace por aportes periódicos en solución líquida regada en el biofiltro, en soportes como el compost o la turba, se pueden crear zonas anaeróbicas, pérdidas de carga elevadas y reducción del área de contacto gas-líquido-sólido (Williams y Millar, 1992).

El contenido en humedad

La cantidad de agua en los biofiltros es uno de los parámetros más importantes (Swanson y Loehr, 1997; vanLith *et al.*, 1997), ya que afecta a la transferencia del contaminante desde la fase gas y a las propiedades físicas del medio. También afecta a la formación de la biopelícula que soportará el crecimiento bacteriano y a la respiración de las bacterias. Una falta o exceso de agua pueden causar importantes reducciones en las eficacias de eliminación del biofiltro, y se considera que un 75% de los fracasos de los biofiltros están provocados por alguno de los dos hechos. Un contenido excesivo puede provocar altas pérdidas

de carga, incrementar la resistencia a la transferencia de masa, formar zonas anaerobias y producir excesivos lixiviados. Sin embargo, una falta de agua puede provocar una actividad microbiana reducida, formación de canales y en algunos casos, sequedad total, con la transformación del material en hidrófobo. (Cárdenas-González *et al.*, 1999a).

El contenido de humedad óptimo depende de la composición del medio y de las características físicas del compuesto tratado. Muchos sólidos tienen una afinidad mayor por el agua que por el aire, porque el aire es un medio no polar e hidrófobo, mientras que la mayoría de los sólidos tienen momento dipolar que atrae las moléculas polares del agua. También hay que tener en cuenta el material porque algunos, como la turba, son materiales hidrofóbicos y no son fácilmente humedecibles. Sin embargo, otros aún no siendo hidrofóbicos, no promueven una distribución homogénea, lo que puede inducir a la formación de zonas inactivas.

Según Devanny *et al.* (1999) los biofiltros tienen que trabajar en un rango de humedad entre la capacidad de campo del medio y el mínimo contenido de agua necesario para una elevada actividad microbiológica. Para materiales orgánicos, contenidos de humedad del 40-60%, han sido recomendados para el correcto funcionamiento del biofiltro (Leson y Winer 1991). El contenido de agua puede ser controlado mediante una aportación directa de agua al biofiltro o mediante la pre-humidificación del aire de entrada, teniendo en cuenta que pequeños cambios en la humedad relativa del flujo de aire pueden provocar importantes cambios en el contenido de agua del medio. Se ha investigado bastante en las causas que cambian el contenido de humedad, determinándose que la actividad microbiana y las fluctuaciones de la humedad relativa del aire de entrada son las principales (Ranasinghe y Gostomski, 2003).

Por lo general, los biofiltros tienden a secarse más rápidamente en las zonas próximas a la entrada del flujo de aire y por tanto se dan perfiles de humedad en función de la profundidad del biofiltro.

El pH

El pH del medio de biofiltración tiene efectos directos sobre los microorganismos, las enzimas microbianas y también indirectamente sobre la disponibilidad de algunos nutrientes requeridos. Cada especie de microorganismos trabaja de forma eficiente dentro de un cierto rango de pH y puede sufrir fenómenos de inhibición o lisis fuera de este rango. La mayoría de especies son tolerantes a pH próximos a la neutralidad. Las poblaciones microbianas son capaces de adaptarse a cambios de pH lentos, donde nuevas especies tolerantes a las nuevas condiciones reemplazan a las que no lo son. El pH suele medirse mezclando una pequeña cantidad de agua con una pequeña cantidad de material, y midiendo el pH de la mezcla a un cierto tiempo. En otras ocasiones se mide el

pH de los lixiviados, en el caso en que los haya, y éste valor también sirve de referencia.

El pH del medio puede experimentar cambios durante el proceso de biofiltración. Muchas de las biotransformaciones que tienen lugar en los biofiltros generan subproductos ácidos (Liu *et al.*, 2005), y sobre todo estos se acumulan a la entrada del biofiltro, donde la actividad microbiológica es mayor. Algunos compost o la turba tienen pH de 4 o 5 debido a los ácidos orgánicos producidos durante la descomposición natural de la materia orgánica. Pero también el propio material puede controlar el pH según su capacidad tampón. Según las características y la rapidez de la acidificación del medio, esta puede ser controlada empleando rellenos con una cierta capacidad tampón, añadiendo materiales tamponantes, como el carbonato de calcio o regando el relleno con una solución tampón.

Temperatura

La actividad microbiológica puede estar influenciada por la temperatura. Según la temperatura a la que trabaje el biofiltro, la población de microorganismos responsable del tratamiento será psicrófila, mesófila o termófila. En general, los biofiltros que trabajan en condiciones más cálidas eliminan los contaminantes de manera más rápida. Aun así, existen límites de temperatura, porque si las temperaturas son excesivamente elevadas puede romperse la coordinación entre las reacciones metabólicas, las proteínas de los enzimas se pueden desnaturalizar, los lípidos de las membranas pueden descomponerse y se puede llegar a la muerte celular. Si por el contrario las temperaturas son muy bajas, el metabolismo de las células se ralentiza, se reduce la tasa de tratamiento, los microorganismos se hacen latentes y pueden morir por la falta de funciones vitales.

Así como el pH, los cambios bruscos de temperatura pueden inactivar la población microbiana, pero si estos se producen paulatinamente, los microorganismos pueden adaptarse a las nuevas condiciones de trabajo.

Para la mayoría de los biofiltros la temperatura de los gases de entrada se mantiene entre los 20 y 45°C. Como resultado de la oxidación, las temperaturas pueden experimentar un incremento a medida que el flujo atraviesa el biofiltro y las temperaturas de los gases a la salida pueden ser superiores. La temperatura del lecho puede ser utilizada de esta forma como indicador de la intensidad de la actividad microbiana (Wu *et al.*, 1999). Este incremento de temperatura en el lecho puede afectar al contenido de humedad del relleno.

Las emisiones de muchos procesos industriales frecuentemente se caracterizan por tener temperaturas elevadas. Aun así, el control de la temperatura del flujo de aire a la entrada del biofiltro es una tecnología limitada y cara, y por tanto, es necesario trabajar con biofiltros termófilos. Sin embargo, se ha de tener en consideración que las elevadas temperaturas pueden reducir la solubilidad de

muchos gases y pueden disminuir la concentración de contaminante en la biopelícula, de forma que eliminen los beneficios aportados por unas mayores cinéticas de degradación.

Pérdida de carga

La pérdida de carga del biofiltro es la diferencia entre la presión a la entrada y a la salida del reactor. La pérdida de carga se incrementa con la reducción de la permeabilidad del reactor al gas que atraviesa el biofiltro. Este parámetro es muy importante si se tiene en cuenta que el mayor de los costes de operación de los biorreactores de lecho empacado, son los debidos al gasto energético de los compresores que impulsan los gases a través del biofiltro y que son función de la resistencia que opone el medio al flujo de aire (Gabriel y Deshusses, 2004).

Las pérdidas de carga son menores cuando los materiales de relleno contienen partículas que no se compactan fácilmente. Los medios con una elevada porosidad ayudan a reducir las pérdidas de carga. Además, un excesivo crecimiento de la biomasa microbiana a la entrada del biofiltro puede obturar el medio e incrementar las pérdidas de carga.

Existen algunos métodos para controlar los problemas de obturación de los medios de relleno, como son la limitación del crecimiento de la biomasa mediante la restricción del suministro de nitrógeno al medio o los cambios periódicos de la dirección del flujo de aire. Aun así, un súbito incremento de la pérdida de carga puede ser un indicativo de la necesidad de reemplazar el medio biofiltrante.

Las cargas contaminantes y tiempos de residencia del gas

La carga contaminante es la masa de contaminante que entra al biofiltro por unidad de tiempo y de volumen de material de relleno.

Los biofiltros que trabajan a bajas cargas contaminantes pueden alcanzar aproximadamente un estado estacionario respecto a la biomasa y los nutrientes. La población microbiana es mantenida por el sustrato y las especies depredadoras consumen la biomasa a medida que esta se va formando. En los biofiltros que tratan elevadas cargas contaminantes, la biomasa puede crecer mucho más rápidamente y será necesario extraer el exceso para evitar problemas de obturación y pérdida de carga.

Los biofiltros trabajan mejor bajo condiciones de cargas estables pero las variaciones en las cargas contaminantes son muy habituales en los sistemas reales de biofiltración. Los periodos durante los cuales no se aportan contaminantes pueden provocar la pérdida gradual de capacidad de degradación de los compuestos por parte de la población microbiana y los picos súbitos de elevadas concentraciones pueden ser tóxicos (Kiared *et al.*, 1997).

El tiempo de residencia del gas (EBRT) es un factor importante también. En general, al incrementarlo mediante la reducción del caudal de aire o el incremento del volumen de reactor, el sistema de tratamiento mejora.

La Dirección del flujo de aire

En los biofiltros se puede trabajar tanto en corriente ascendente como descendente. En la mayoría de aplicaciones en biofiltros cerrados, el flujo de aire descendente se ha mostrado superior al ascendente. Pero se han producido muchísimos éxitos en biofiltros operando en modo ascendente, lo cual significa que la operación con corriente descendente no es una condición de diseño. La ventaja de la descendente es que mejora el control de humedad. Si el biofiltro empieza a desecarse, lo hace desde la entrada de aire, como consecuencia de la entrada de aire insaturado en humedad, o por la producción de calor metabólico concentrado también en la entrada. En el caso descendente, el problema se soluciona fácilmente mediante el riego sobre el material. En caso de corriente descendente, donde haría falta humedad sería en la base del reactor pero es más difícil aportársela. Esta forma de operación también permite un mejor drenaje, particularmente en la parte inferior del biofiltro. En caso de flujo ascendente se ha de tener especial cuidado en el drenaje y el sistema de distribución de aire. Hay casos en los que la corriente ascendente es beneficiosa. Por ejemplo, cuando se producen metabolitos intermedios que pueden ser acidificantes, tóxicos o inhibitorios para la biomasa. En este caso, estos metabolitos, se concentrarán en la parte inferior y serán eliminados más fácilmente sin tener que pasar a través de todo el biofiltro. En el caso del biorreactor en el que se ha llevado a cabo la experimentación en el presente estudio se cree oportuno trabajar con corriente descendente ya que el control de humedad es muy importante.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

Equipos

La parte principal del biorreactor es el **biofiltro**. Este lecho del biofiltro se encuentra contenido en un cilindro de vidrio que tiene un volumen total de 13,4 L, con un diámetro interior de 0,1 m y una longitud de 1,7 m. Presenta tres módulos diferenciados e independientes y puntos de muestreo a diferentes alturas. El lecho del filtro está constituido por 5,7 L de una mezcla corteza de pino, perlita y compost en proporciones de 50%, 35% y 15% respectivamente. El reactor presenta un tiempo de residencia de lecho vacío (EBTR) de 4,3 min.

La instalación completa de toda la planta piloto presenta una serie de partes adicionales que muestra la Figura 9 y que se detallan a continuación:

- | | |
|---------------------------|--|
| 1 Filtro de partículas | 11 Filtro coalescente; |
| 2 Caudalímetro másico | 12 Biorreactor; |
| 3 Filtro coalescente: | 13 Salida corriente gas; |
| 4 Válvula | 14 Tanque de Medida y control (TMC); |
| 5 Columna humidificadora; | 15 Bomba peristáltica; |
| 6 Bomba peristáltica; | 16 Dispositivo recopilador de datos Profilux |
| 7 Tanque de agua; | 17 Controlador de pH; |
| 8 Cilindro de metano; | 18 Ordenador; |
| 9 Filtro de partículas; | 19 Sensor de medida |
| 10 Caudalímetro másico; | 20 Unidad de control de Caudalímetros. |

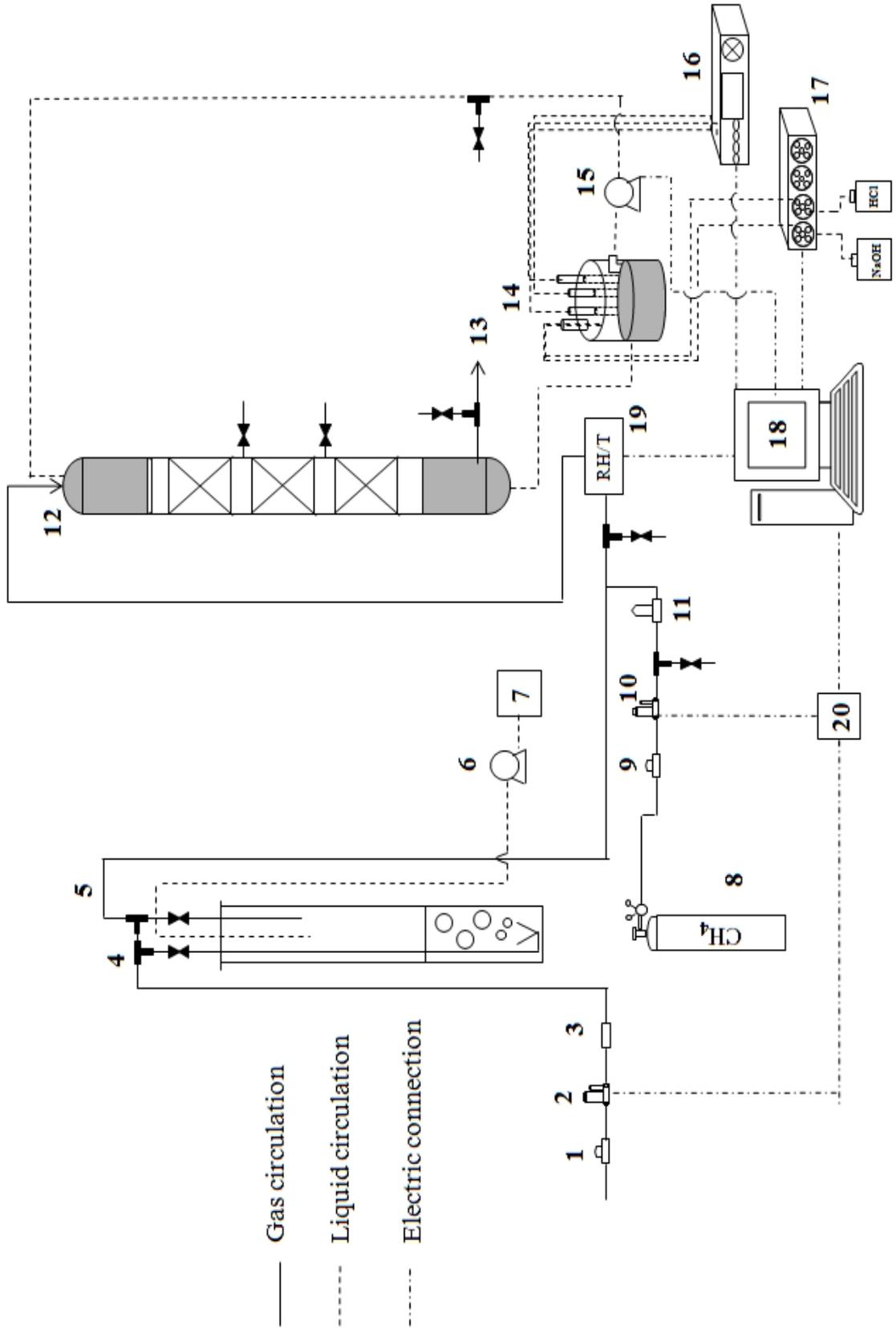


Figura 9: Esquema de la instalación de planta piloto



Figura 10: Fotografía de la planta piloto.

El **inóculo** que se ha utilizado es una mezcla de biomasa del compartimento aerobio de una planta piloto AnHMBR (Reactor Biológico de Membrana Híbrido Anaerobio) de tres fases y lodos de una planta de tratamiento de lodos con concentraciones de sólidos suspendidos volátiles de 6.7 g L^{-1} . Este inóculo presenta bacterias metanotróficas que oxidarán el metano y fue mezclado con el material de relleno de forma mecánica durante un período consecutivo de 48 horas. Con ello se consigue el contacto completo del inóculo con el relleno y la inmovilización de la biomasa metanotrófica sobre el medio. Tras colocar el relleno con la biomasa en el cilindro de metacrilato se realiza una alimentación en flujo descendente continuo con un caudal de $80,4 \text{ L h}^{-1}$, a temperatura ambiente (alrededor de 22°C) con concentraciones variables de 1200 a 23500 ppm CH_4 , lo que corresponde con cargas de $11,7$ a $213 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Estas condiciones se mantuvieron durante los 5 primeros meses (Período P1). Tras este período, el flujo de CH_4 aportado era controlado por medidores de caudal. (Período P2).

La fase gas será la que conduzca las corrientes gaseosas por todo el reactor. Los tubos son de poliamida y se unen entre ellos por conectores rápidos, lo que permite un montaje versátil, rápido y sencillo. Las válvulas permiten o impiden el paso del gas de manera rápida y segura lo que facilita la manipulación de las

corrientes de gases a la hora de tomar datos y realizar comprobaciones. La línea de gases consta de dos corrientes diferenciadas: la de aire y la de metano. La corriente de metano procede de una bombona cuyo caudal se regula por un manorreductor, mientras que la corriente de aire, regulada por un manómetro, procede de una instalación centralizada. Ambas caudales están controladas además por **caudalímetros máscicos** de alta precisión. La caudal de aire es conducido en primer lugar hacia una **columna humificadora** donde se saturará de humedad. La salida de la columna de humedad, se une a la corriente de gas metano formándose la corriente de gas contaminado a tratar. Ésta, con caudal y concentración conocidos será la que se introduzca en el biofiltro.

Una vez que el gas atraviesa el biofiltro es dirigido por una conducción que tiene diferentes puntos de muestreo. Éstos presentan un septum a través del cual se puede extraer muestra sin alterar la corriente gaseosa. La salida del gas sale por un conducto final que es la que se conecta a los dispositivos de medida de concentración y caudal de los diferentes gases a la salida del reactor.

Por otro lado, la fase líquida se utiliza para mantener las óptimas condiciones del biofiltro. Se recirculan 250 - 280 mL cada 24 horas a través del filtro y su tiempo de residencia es de 3-4 días. Para realizar los diferentes riegos de la fase líquida se emplea una bomba de membrana BlackStone Modelo BL710 que permite regar el reactor por la parte superior sin alterar las propiedades de la disolución tal como muestra la figura 11



Figura 11: Sistema de aporte de la fase líquida por la parte superior del biorreactor.

La fase líquida con la que se ha empezado a regar en el período 1 era renovada periódicamente por una solución mineral de concentración media con los compuestos de la tabla 2:

Tabla 2: Composición de Fase líquida

Compuestos de Fase líquida P1	Concentración (g/L ⁻¹)
Na ₂ HPO ₄	3.4
KH ₂ PO ₄	0.5
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.75
NaH ₂ PO ₄	0.07
NH ₄ Cl	0.5
CaCl ₂	0.02
Na ₃ PO ₄ ,	0.1

Después de optimizar el periodo de riego, la nueva fase líquida estaba formada por cinco disoluciones tal y como describe Menard et al. (2010), adaptado por Cornish et al. (2010):

Tabla 3: Composición disoluciones que componen la Solución Nutritiva

<i>Solución A</i>	Na ₂ HPO ₄ ,	86 g·L ⁻¹
	KH ₂ PO ₄	53 g·L ⁻¹
<i>Solución B</i>	K ₂ SO ₄	17 g·L ⁻¹
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	3,7 g·L ⁻¹
	CaCl ₂ ·H ₂ O,	0,7 g·L ⁻¹
<i>Solución C</i>	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,287 g·L ⁻¹
	MnSO ₄ ·7H ₂ O	0,233 g·L ⁻¹
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,125 g·L ⁻¹
	KI	0,083 g·L ⁻¹
	H ₃ BO ₃ ,	0,062 g·L ⁻¹
	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0,048 g·L ⁻¹
	NaMoO ₄ ·2H ₂ O	0,3048 g·L ⁻¹
<i>Solución D</i>	H ₂ SO ₄ (1mM)	1 mL·L ⁻¹
<i>Solución D</i>	NH ₄ Cl	50 g·L ⁻¹
<i>Solución E</i>	FeSO ₄ ·7H ₂ O	11,2 g·L ⁻¹
	HCl (1 M)	1 mL·L ⁻¹

Estas cinco disoluciones se mezclarán en las siguientes proporciones para conseguir una concentración de nutrientes óptima para el desarrollo de los microorganismos:

Tabla 4: Concentraciones de los compuestos en la solución nutritiva.

Preparación Solución Nutritiva								
Solución	Compuestos	Concentración		mL / L de disolución nutritiva	Concentración compuestos en la Solución Nutritiva			
Solución A	Na ₂ HPO ₄ ,	86	g·L ⁻¹	10	0,8600	g·L ⁻¹	860,0	ppm
	KH ₂ PO ₄	53	g·L ⁻¹		0,5300	g·L ⁻¹	530,0	ppm
Solución B	K ₂ SO ₄	17	g·L ⁻¹	10	0,1700	g·L ⁻¹	170,0	ppm
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	3,7	g·L ⁻¹		0,0370	g·L ⁻¹	37,0	ppm
	CaCl ₂ ·H ₂ O,	0,7	g·L ⁻¹		0,0070	g·L ⁻¹	7,0	ppm
Solución C	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,287	g·L ⁻¹	2	0,0006	g·L ⁻¹	0,57	ppm
	MnSO ₄ ·7H ₂ O	0,233	g·L ⁻¹		0,0005	g·L ⁻¹	0,47	ppm
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,125	g·L ⁻¹		0,0003	g·L ⁻¹	0,25	ppm
	KI	0,083	g·L ⁻¹		0,0002	g·L ⁻¹	0,17	ppm
	H ₃ BO ₃ ,	0,062	g·L ⁻¹		0,0001	g·L ⁻¹	0,12	ppm
	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0,048	g·L ⁻¹		0,0001	g·L ⁻¹	0,10	ppm
	NaMoO ₄ ·2H ₂ O	0,3048	g·L ⁻¹		0,0006	g·L ⁻¹	0,61	ppm
	H ₂ SO ₄ (1mM)	1	mL·L ⁻¹ ₁		0,0020	mL·L ⁻¹ ₁	2,0	ppm
Solución D	NH ₄ Cl	50	g·L ⁻¹	40	2,0000	g·L ⁻¹	2000	ppm
Solución E	FeSO ₄ ·7H ₂ O	11,2	g·L ⁻¹	1	0,0112	g·L ⁻¹	11,2	ppm
	HCl (1 M)	1	mL·L ⁻¹ ₁		0,0010	mL·L ⁻¹ ₁	1,00	ppm

A continuación se detallan brevemente algunos dispositivos de la planta que se han instalado con el fin de controlar y monitorizar diferentes parámetros importantes para conocer el funcionamiento del sistema. Éstos son los siguientes:

▪ **Columna humidificadora**

Se trata de un tubo cilíndrico transparente de metacrilato. Con una altura de 107 cm y un diámetro de 19.2 cm. Su objetivo es dotar al aire de red de una humedad relativa adecuada para su uso en Biofiltración (de 5% a más de 99% de humedad). El flujo de aire entra por la parte inferior a través de un aireador de pecera. Este aireador hace salir el aire en forma de pequeñas burbujas, consiguiéndose así la máxima superficie específica para tener la mayor capacidad de transferencia aire- agua posible. En la parte superior de esta

columna hay una abertura por donde se suministra manualmente el agua de rellenado de la columna, de forma que se mantenga siempre un nivel de adecuado.



Figura 12: Columna humidificadora por la que se hace pasar el aire para que se sature.

▪ **Caudalímetros máscicos EL-Flow de Bronkhorst High Tech®**

Se trata de unos dispositivos de control del caudal máscico cuyo sensor de medición es un haz de luz infrarroja. Se caracterizan por tener una alta precisión de medida y a través del equipo informático se puede controlar el caudal de aire y de metano que entra en el reactor.



Figura 13: Caudalímetros máscicos EL-FLOW. Cada uno de ellos controla la corriente de un gas. En este caso hay uno para el aire, otro para el metano y otro se ha instalado para la incorporación del N₂O.

▪ **Sensor de pH, conductividad, humedad y temperatura.**

Los parámetros son medidos con dispositivo de control de acuarios de la marca Profilux 3 (Profilux Iberia, España). Este aparato presenta un sensor

MicroPH2001 (Crison Instr. S.A., España) que miden el pH, temperatura y conductividad de la fase líquida y un sensor Hygrotest 610 (Inst. Testo S.A, España) temperatura y humedad relativa de la corriente gaseosa. Se registran las variaciones de estos valores y los descarga en el PC de control de la planta.



Figura 14: Sistema Profilux 3 nos permite monitorizar el pH, la conductividad, temperatura y humedad en la fase líquida. Los sensores están sumergidos en el Tanque de Mezcla y Control (arriba a la izquierda).

▪ Manómetros y manorreductores

La planta dispone de un medidor de la pérdida de presión que se origina en el biofiltro mediante un manómetro de agua en forma de U. Además hay un manómetro (KH COLE-PARMER) que controla la presión del aire central que entra en la planta piloto y un manorreductor (Air liquide-) para el gas metano. Las presiones durante todo el experimento han sido de 1 bar tanto para el aire como para el CH₄.



Figura 15: Manorreductor colocado a la salida de la bombona de metano. A la derecha se muestra que la presión que sale de la bombona de metano es de 1 Bar. A la izquierda la bombona está cerrada.

▪ Rotámetro

Se ha instalado un rotámetro para conocer el caudal de la entrada y la salida del reactor. Son aparatos de la marca Tecfluid con un rango de 0 a 3 L/h, calibrado para aire a 20°C y 1013 mb.

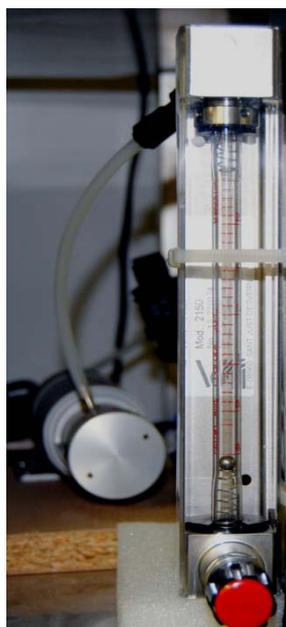


Figura 16: Rotámetro conectado al sensor de dióxido de carbono.

▪ Sistema informático de automatización y control

El montaje experimental cuenta con un ordenador. Su función es controlar el sistema de manera rápida y centralizada y almacenar los datos hasta su análisis. Presenta un procesador Intel Core i3 CPU 560 3,33 GHz. El software de los diferentes dispositivos está instalado en el ordenador y es el que permite un amplio control de todos los parámetros. PROFILUX y BRONKHORST se controlan con sus programas correspondientes.

Tanto el ordenador como algunos dispositivos están conectados a un Sistema de Alimentación Ininterrumpida (que mantiene la corriente durante un tiempo limitado si hay cortes de corriente en la red general).

▪ **Analizador de gases ULTRAMAT 23**

Analiza gases absorbentes del infrarrojo y oxígeno. Es empleado para realizar la medida en continuo de metano (CH_4) y oxido nitroso (N_2O) en la entrada y en la salida de la corriente de gases. El analizador de gases ULTRAMAT 23 consta además de una unidad refrigeradora del gas que, junto con una unidad deshumidificadora, elimina la mayor cantidad de humedad de la corriente a medir. Los rangos de medición son de 0 a 2500 ppm para CH_4 y 0 250 ppm para N_2O .

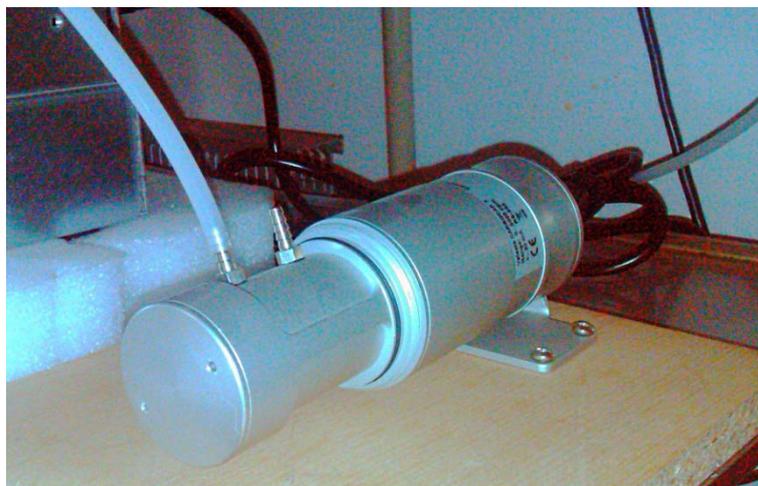


Figura 17: Arriba: analizador de gases ULTRAMAT 23 e indicador Vaisala MI70 donde se observan las medidas de la concentración de las diferentes corrientes a tratar. Abajo: Medidor de Carbono CARBOCAP GMP343

▪ **Medidor de dióxido de carbono Vaisala CARBOCAP:**

Detecta la concentración de CO₂ en la corriente gaseosa y mide la temperatura de la misma. Su detección se basa en un sensor de infrarrojo no dispersivo (NDIR). El equipo está formado por el detector Vaisala CARBOCAP Carbon Dioxide Probe GMP343 y el indicador Vaisala MI70 que presenta en un monitor las medidas y guarda los datos. El rango de detección de este dispositivo se sitúa entre 0 y 5000 ppm de CO₂.

▪ **Agitador magnético**

Destinado a mantener en continua agitación la solución nutritiva. Con ello se consigue que la medida de pH, temperatura y conductividad sean representativas de toda la mezcla. Además, se evita que partículas en suspensión y nutrientes se depositen y no recirculen.

▪ **Equipo de control de pH**

Consiste en 4 bombas peristálticas que se programa su funcionamiento en base a los parámetros que queremos controlar. En este caso, dos bombas se han instalado con el fin de mantener un pH estable en la fase líquida, ya que en diferentes momentos el reactor puede acidificar la fase acuosa cuando ésta entra en contacto con él. Este corrector del pH emite micro-pulsos de soluciones básicas (NaOH 0,5 M) o ácidas (HCL 0,05M) en función del pH que tenga la disolución y el valor que queremos que presente. En el caso de este biorreactor se ha establecido un pH de $7 \pm 0,5$ como el óptimo para su funcionamiento. Cada hora, el controlador de pH comprueba la acidez del TMC. Cuando dicho pH baja por debajo de 6,5 unidades, el controlador de pH emite un pulso de disolución de NaOH durante 2 segundos. Se ha establecido estos intervalos y tiempos de actuación para que se homogenice la disolución en el TMC y no se supere el rango de basicidad.



Figura 18: Control de pH. Botellas de NaOH 0.5M y HCl 0.05M dirigen solución hacia el TMC a través de una conducción en función del nivel de pH.

Metodología Experimental

Para llevar a cabo los diferentes experimentos en la planta piloto, la metodología experimental se ha mantenido constante: se ha alimentado el contaminante a través de la corriente de gas a tratar a la vez que se aportaba una solución líquida con diferentes nutrientes para favorecer el crecimiento y mantenimiento de la biomasa.

CONTAMINANTE

Se alimenta la corriente gaseosa con bajas concentraciones de metano (0.2%) por la parte superior del reactor. El gas atraviesa el lecho del biofiltro y sale por la parte inferior. Como el cilindro de vidrio que contiene el biofiltro está perfectamente sellado toda la corriente de gas que entra es conducida al único punto de salida.

APORTE SOLUCIÓN LÍQUIDA

La función de la solución nutritiva es doble: por un aparte aporta nutrientes a los microorganismos y por otra mantiene la humedad óptima en el lecho. Todo soporte biológico presenta los nutrientes necesarios para el crecimiento pero pueden no estar en las condiciones necesarias para obtener la mejor oxidación del metano.

Métodos analíticos

TOMA DE MUESTRA

Para realizar la toma de muestra de metano se llevan a cabo dos metodologías. Una de ellas consiste en extraer muestras de la salida y entrada recogiendo un volumen de 0,7 mL con jeringas de 1 mL de capacidad. Para ello se hace una limpieza de la jeringa con aire, a continuación se pincha en el septum correspondiente y se homogeniza el interior de la jeringa, tomando un volumen de 0,7 mL. Inmediatamente después se pincha en un septum de silicona para asegurarse que no hay pérdidas.

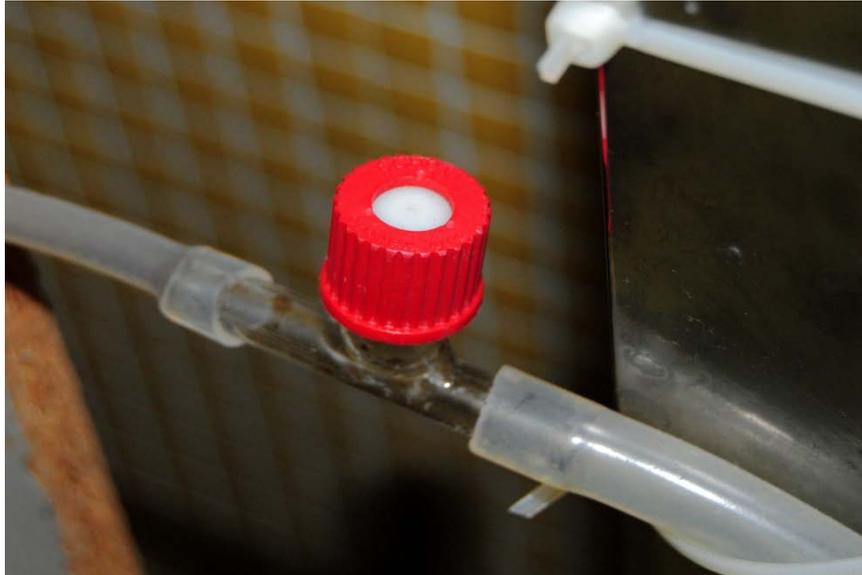


Figura 19: Septum colocado en las conducciones de salida y entrada del biorreactor.

El máximo tiempo que deben permanecer las muestras sin analizar es de 20 minutos. La otra forma de tomar la muestra es con el ULTRAMAT 23 (Véase *análisis en muestra gaseosa*). El otro gas muestreado, el CO₂ se toma muestra sólo de forma automatizada.

La toma de muestra líquida se hace manualmente mediante extracción de 10 ml con una jeringa. A dicha muestra de lixiviados se le efectuarán las siguientes medidas y análisis: volumen, pH, conductividad, DQO, sólidos en suspensión, determinación de proteínas y polisacáridos y concentraciones de amonio, nitrito, nitrato.

ANÁLISIS EN MUESTRAS GASEOSA

ANALIZADOR GASES

Otra forma de tomar la muestra de metano se realiza con el ULTRAMAT 23. Este dispositivo permite la medida instantánea del valor conectando el flujo de salida o de entrada al propio aparato. Éste tomará el volumen que necesita para analizar y mostrará en la pantalla la concentración en ppm del gas metano.

Lo mismo sucede con el dióxido de carbono. Para medir esta concentración se utiliza el dispositivo VAISALA CARBOCAP de la misma manera que el ULTRAMAT. El valor de la concentración de CO₂ en ppm y la temperatura del gas aparecen en el display instalado.

De las muestras de gas que son extraídas con jeringa de la salida y la entrada del biofiltro se analiza el contenido en metano que presentan. Para ello se usa un Cromatógrafo GC 6850 Serie II (Agilent Tech S.A., España) calibrado y equipado con una columna GS-CarbonPlot y un detector de ionización de llama (FID) se

cuantifica la concentración de CH₄ presente en las corrientes gaseosas. La temperatura del inyector, del horno y del detector son 290, 170 (isotérmo) y 320°C respectivamente. El gas Helio fue empleado como gas transportador. Con este aparato se pueden medir concentraciones de CH₄ entre 0 y 7000 ppm_v.

ANÁLISIS DE MUESTRA LÍQUIDA

DQO

Medir este parámetro permite conocer la cantidad de materia orgánica presente en la fase líquida. Se realiza una vez por semana y sirve de referencia para conocer el estado del biofiltro. Para determinar la demanda química de oxígeno se realizan tres réplicas de 2.5 mL de fase líquida (o se diluye en función de la concentración esperada) y una muestra de referencia o blanco que es agua destilada. Se le añade 1.5 mL de solución digestora (33 g/L) y 3.5 de solución catalítica. Luego se mantienen las muestras a 150°C durante 2 horas y se valora con FAS (Sulfato Ferroso de Amonio) de normalidad conocida. A continuación se toma este valor y se realiza el siguiente cálculo:

$$DQO(mg/L) = \frac{(B - A) \cdot N_{FAS} \cdot 8000}{2.5 mL}$$

Donde:

B: ml FAS valorado para la muestra de referencia o blanco

A: ml FAS valorado para la muestra problema

N_{FAS}: Normalidad del FAS. Normalmente se ha empleado un Fas 0.035N

Sólidos en Suspensión Totales y Volátiles (SST, SSV)

Determinar los sólidos en suspensión totales y volátiles permite conocer la cantidad de materia que no se halla disuelta en la disolución. Con los sólidos volátiles se puede determinar la cantidad de biomasa que hay presente en la fase líquida, calculando así la proporción de biomasa que se desprende del biofiltro. Para determinar estos parámetros se debe filtrar la muestra en unos filtros de 0,45 µm previamente tratados en la mufla para que no contengan impurezas. Una vez filtrados se secan durante 24h a 120°C y posteriormente se introducen en la mufla para eliminar la materia orgánica. Mediante diferencias de peso del filtro vacío, filtro con muestra sin humedad y filtro sin materia orgánica se obtienen los parámetros SST y SSV.

Proteínas y Polisacáridos en productos celulares

Las fracciones solubles de productos microbiales (SMP) son componentes solubles secretados por las células (Namkung and Rittmann 1986). Se trata de las sustancias extracelulares poliméricas (EPS) capaces de moverse libremente entre los flóculos alrededor del licor mezcla. Fueron Laspidou y Rittmann (2002) quienes observaron que los EPS solubles son los SMP en el licor mezcla. Estas sustancias son indicativas del grado de ensuciamiento de la membrana y, por lo tanto, guardan estrecha relación con la capacidad de los microorganismos para estar en contacto con el metano y su posterior oxidación. Véase Figura 20.

La concentración de estas especies indican el nivel de estrés al que se está sometiendo a la microbiota y cómo le afectan los cambios y variaciones que se producen en la corriente gas o en la propia fase líquida.

La concentración de proteínas (Pn) y los polisacáridos (Ps) en SMP se ha determinado por absorbancia visible en un espectrofotómetro (Cecil CE 7200, Inglaterra) usando Suero de Albúmina Bovino (BAS) y estándares de glucosa, respectivamente. El calibrado de los polisacáridos se efectuó entre 0 y 100 mgL-1 mientras que para proteínas fue de 0 a 250 mgL-1. Tanto las proteínas como los polisacáridos se determinaron de acuerdo al método de Dubois et al. (1956) y Lowry et al. (1951), respectivamente. Por otra parte, el método de extracción consiste en el método usado por Zhang et al. (1999) pero modificado:

Se toman 200 mL de lixiviado y se centrifuga a 5000 rpm durante 10 min. El sobrenadante resultante se filtra con un filtro de fibra de vidrio y se toman un volumen de 10 mL de la parte superior del filtrado. Con este volumen se realizarán tres réplicas para proteínas y tres para polisacáridos. A cada uno se le añadirán los reactivos correspondientes indicados por el método de Zhang et al (1999). Se mide la absorbancia y se ajusta con los calibrados para obtener la concentración de proteínas y polisacáridos. Drews et al (2007) encontró que los nitratos y nitritos en la muestra pueden alterar la medida del espectrofotómetro y elevar los valores de los polisacáridos. Para corregir estas desviaciones se utiliza la ecuación 1:

$$C_{PS} = C_{PS,measured} - 0.099C_{N-NO3} - 1.9 C_{N-NO2} \quad \text{Ec. 1}$$

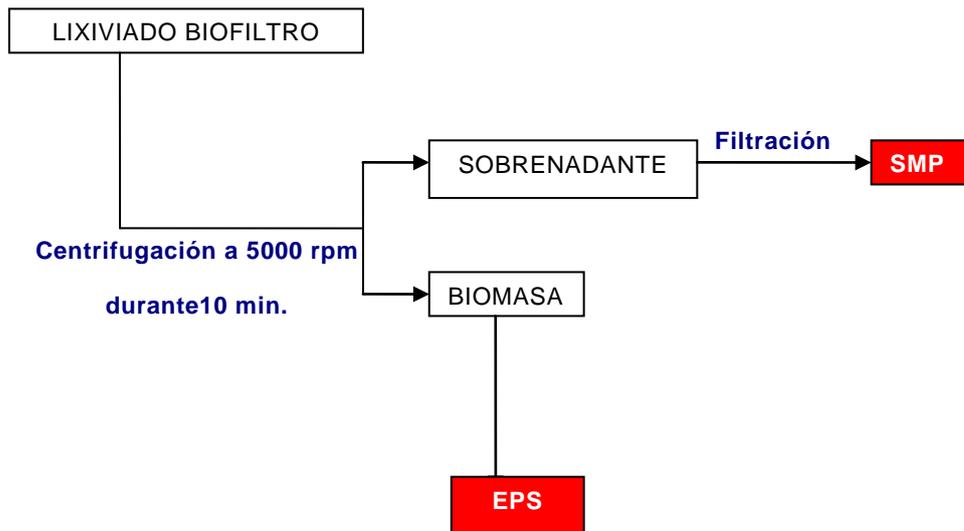


Figura 20: Esquema de la fracción SMP y EPS

Especies nitrogenadas

En la fase líquida, hay tres especies nitrogenadas que se determinan porque son útiles para conocer el estado de los procesos completos de nitrificación, posibles situaciones inhibitorias en el biorreactor y para realizar las correcciones en las medidas de polisacáridos. Las especies que se miden son nitritos (NO_2^-), nitratos (NO_3^-) y amonio (NH_4^+).

- Los nitritos (NO_2^-) se determinan a través del método 4500 NO_2^- - B que consiste en tomar 5 mL de la disolución problema (correctamente diluida para que entre dentro del rango de medición de 0 - 0.25 mg N- NO_2^- /L). A continuación se añaden 100 μL de los reactivos de determinación de nitrito y se espera que reaccionen y cambie de color durante 20 minutos en oscuridad. Transcurrido ese tiempo se miden en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 543 nm.
- Los aniones nitrato y los cationes de amonio fueron determinados mediante cromatografía iónica (IC) con un sistema Advanced Compact IC (861, Metrohm) equipado con un supresor de CO_2 (MCS 853, Metrohm) y un procesador de la muestra (AG 838, Metrohm). Los aniones se midieron con una columna Metrosep A (250 x 4.0 mm) y una fase móvil (buffer) con 3,2 mM Na_2CO_3 y 1,0 mM NaHCO_3 con un flujo de 0,7 mL/min. Los cationes se determinaron con una columna Metrosep C3 (250 x 4.0 mm) y HNO_3 3,5 mM de fase móvil. La inyección de volumen de muestra fue de 20 μL y para la colección de los datos se utilizó el software IC Net 2.3.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se analizan y se discuten los resultados obtenidos en el tratamiento de la corriente gaseosa en función de los diferentes parámetros que se han estudiado. Se tratarán los siguientes aspectos:

- Condiciones previas: Situación en la que se encontraba el reactor, parámetros operacionales y variables mejorables del sistema.
- Operación de Rearranque del sistema: material de relleno e inoculación.
- Fase inicial y estado estacionario: Situación del biofiltro desde el rearranque hasta el final del presente estudio, limitaciones y variables que afectan al sistema.

Condiciones previas

Uno de los parámetros más importantes a controlar en el biofiltro es la adición de nutrientes al lecho para que los microorganismos se puedan desarrollar de manera adecuada. La falta de algún nutriente básico provoca que los microorganismos no degraden bien la fuente de carbono y no se produzca la oxidación del metano. Dentro de los nutrientes básicos se puede incluir el nitrógeno. El aporte de nitrógeno es recogido en la bibliografía con diferentes fuentes de nitrógeno, siendo las más habituales el nitrato y el amonio:

- Nitrato (NO_3): Tiene la ventaja de no inhibir el comportamiento de los metanótrofos ni causar acidificación en el medio. Pero una concentración excesiva podría provocar inhibición por efecto osmótico en los microorganismos.
- Amonio (NH_4^+): Se trata de un compuesto que puede favorecer el crecimiento y actividad de las bacterias metanótrofas. Además se estimula la producción de enzimas amonio monooxigenasa (AMO) y metano monooxigenasa (MMO) y la combinación de ambas puede mejorar la degradación del metano en el sistema. Por el contrario, una alta concentración de amonio inhibe a las metanótrofas mediante una nitrificación incompleta, ya que el nitrito NO_2^- actuaría como inhibidor competitivo de la metano monooxigenasa (MMO). También le sucede lo mismo que al nitrato, pues puede ser inhibitorio provocando efectos osmóticos.

En este biofiltro se decidió emplear amonio como fuente de nitrógeno. Determinar la concentración ideal de amonio en la solución nutritiva, así como el número de riegos que debe realizarse es importante para mejorar el funcionamiento del sistema.

EFFECTOS DE LA CONCENTRACIÓN DE NH_4^+

En los meses anteriores al comienzo de este estudio se han realizado experimentos para conocer los efectos que provocan las diferentes concentraciones de nitrógeno en la disolución nutritiva. En éstos se realizaron

pruebas durante 100 días con variaciones de concentración de 0, 0.052, 0.13, 0.26, 0.52 y 1 g/L de Nitrógeno como NH_4Cl . Los resultados se exponen a Figura 21:

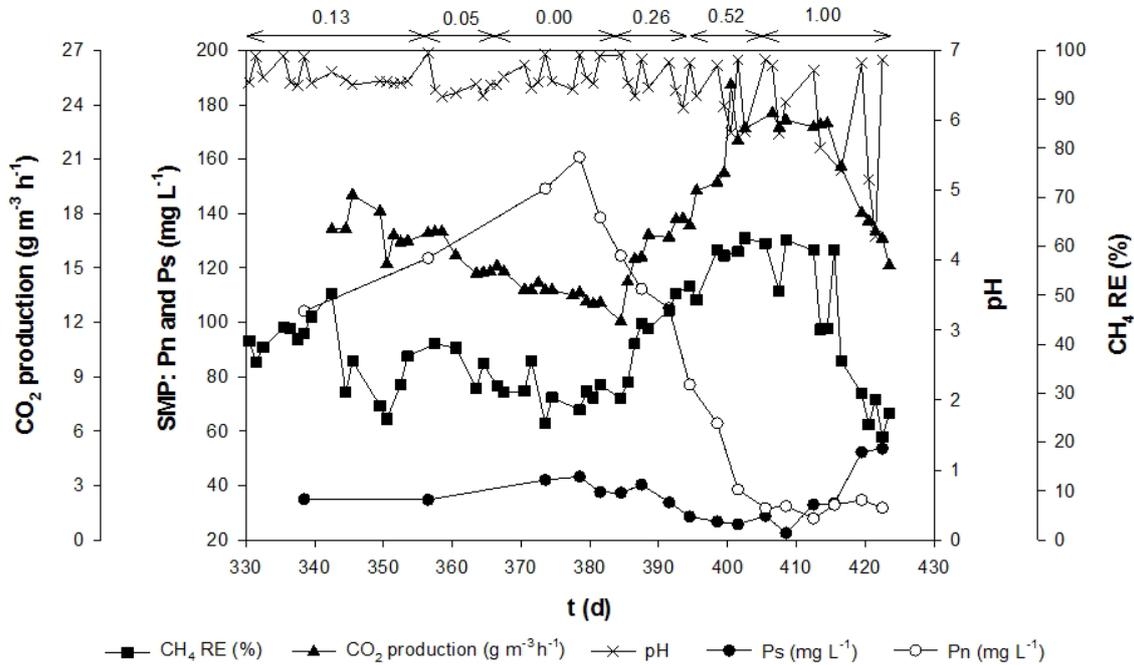


Figura 21: Variación de eficacia de eliminación, producción de CO_2 , pH y concentración de polisacáridos y proteínas en base a las diferentes concentraciones de nitrógeno añadido al sistema.

Durante el período de estudio se analizó el rendimiento de metano del biorreactor y la consecuente producción de CO_2 . También se midieron parámetros como el pH, concentración de proteínas y polisacáridos de los productos microbianos solubles (SMP), los cuales cumplen un papel revelador del estado de la biomasa del filtro. En líneas generales se observa que el rendimiento y la producción de CO_2 descienden cuando se deja de aportar nitrógeno al sistema. Del mismo modo, durante este período de tiempo (entre los días 330 y 385) las proteínas y los polisacáridos aumentaron notoriamente. A partir de aquí se incrementó la concentración de nitrógeno a 0,26, 0,52 y 1 g NL^{-1} . El aumento de la eficacia de eliminación se mantuvo hasta alcanzar un máximo a 0,52 g NL^{-1} de prácticamente el doble de eliminación que a bajas concentraciones de nitrógeno. Al aumentar la concentración de nitrógeno hasta 1 g NL^{-1} la eficacia disminuyó, el pH comenzó a fluctuar entre 5 y 7 unidades y los polisacáridos y proteínas volvieron a aumentar.

A la vista de este experimento, se decidió trabajar con concentraciones de **0.52 g Nitrógeno L^{-1}** pues se obtenía el **mejor rendimiento de eliminación**.

PERÍODO DE DECLIVE.

Entre los días 410 - 420 de puesta en marcha el reactor se comenzó a reducir la eficacia de eliminación de manera evidente. El pH debía corregirse asiduamente debido a los bajos valores que llegó a alcanzar (por debajo de 5 unidades de pH) y las proteínas y polisacáridos que se analizaban presentaban evidencias de que la biomasa no estaba degradando y difícilmente se recuperarían la capacidad oxidativa. En la Figura 22 se observa esta evolución.

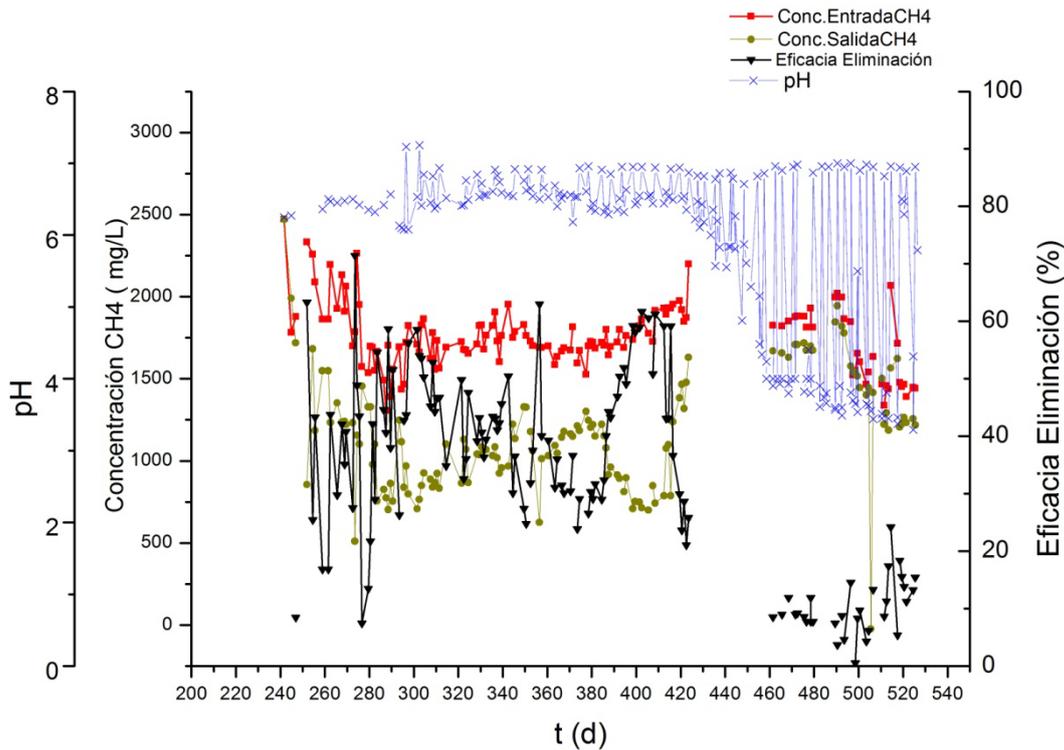


Figura 22: Gráfica últimos días de la primera etapa. Medidas de pH, concentración de metano en la entrada y salida y eficacia de eliminación. El período sin datos corresponde a las semanas de vacaciones de verano.

La primera medida que se tomó se basó en realizar un lavado del biofiltro para tratar de eliminar los subproductos acidificantes que causaban ese bajo pH. Se comenzó a realizar riegos con solución nutritiva tres veces al día monitorizando y estabilizando el pH mediante adición de NaOH 0.5M. Tras una semana sin obtener resultados se cambió de estrategia para mejorar el sistema.

A partir del día 500 de operación se decidió sustituir la biomasa del biofiltro mediante un reinóculo con biomasa metanotrófica procedente de la misma cámara aerobia del proceso AnHMBR. En los días sucesivos la acidificación de la fase líquida era cada vez mayor, la eficacia de eliminación era algo mejor pero no se observaba tendencia a la mejoría. Por lo tanto se decidió cambiar el material de relleno y comenzar de nuevo desde cero.

Rearranque

MATERIAL DE RELLENO

El propósito inicial de esta nueva etapa era conseguir desarrollar una metodología para mejorar la estabilidad del material de relleno. El material de relleno debe tener una consistencia tal que fuera capaz de mantener estable la estructura por el mayor tiempo posible, permitiendo un óptimo desarrollo de la biomasa metanotrófica.

En la bibliografía se puede encontrar diferentes materiales de relleno en base a la carga de contaminante que suministra al sistema y los tiempos de residencia deseados. Tal como se presenta en la Tabla 5 el uso de material inorgánico u orgánico es indistinto para conseguir un mejor rendimiento. En el caso del estudio presente en la primera etapa se optó por un material de relleno orgánico por ser más accesible y más económico que los materiales inorgánicos.

Tabla 5: Materiales de relleno, tiempos de residencia, cargas y eficacias de eliminación de distintos reactores encontrados en la bibliografía.

Estudio	Material de Relleno	TRH(min)	Carga entrada ($gm^{-3}h^{-1}$)	Carga Eliminada ($gm^{-3}h^{-1}$)	Eficacia de Eliminación máxima (%)
Melse et al. 2005	Compost (40%) Perlite (60%)	7	4	1.2	30
			25	5	20
		21	4	2.6	65
			15	8	53
Girard et al. 2001	Materia inorgánica (gravilla)	4.2	5	2.3	46
			15	6.7	45
			28	12.3	43
Ávalos et al. 2012	Materia inorgánica y aditivos (Surfactante Tween 20 0.5% w/w)	4.2	68	45	65
Primera Etapa del presente estudio. 2012	Corteza de pino (50%), Compost (15%), Perlita (35%).	4.4	17	11	62

Para la carga de entre $16 - 19 g m^{-3}h^{-1}$ con la que se alimentará el reactor las mayores eficacias se han obtenido con material de relleno orgánico. Ya que éste

se usó en la primera etapa y se obtuvieron buenos resultados, se mantendrán dichos productos para el relleno del biofiltro.

Corteza de pino, perlita y compost son los materiales elegidos. La corteza de pino presenta tamaños comprendidos entre 0.5 y 2 cm, la perlita es una perlita comercial (Asocoa, España) con diámetros de 2 a 5 mm y el compost procede de una planta de tratamiento de lodos. En la Tabla 6 se muestran las proporciones que se tomó de cada material y el volumen correspondiente para alcanzar los 5,7 litros necesarios de reactor.

Tabla 6: Materiales de relleno, proporción y volumen.

Material	Proporción (%)	Volumen (litros)
Corteza de Pino	50	2,85
Perlita	35	1,99
Compost	15	0,86

Una vez que se tiene el material mezclado se procede a la inoculación de biomasa metanotrófica.

INOCULACIÓN

La oxidación del metano mediante biofiltración conlleva ineludiblemente la presencia de una población microbiana que degraden los compuestos. Así pues, es necesario dotar al material de relleno de una base microbiológica metanótrofa a partir de la cual se puedan desarrollar de manera más eficiente los microorganismos.

La biomasa que se usó para el inóculo fue la misma que para la etapa anterior. Se tomó biomasa metanotrófica ($SSV=6.7 \text{ gL}^{-1}$) de la cámara aerobia del proceso AnHMBR (Reactor Biológico de Membrana Híbrido Anaerobio) y una planta de tratamiento de lodos. Se diluyó al 50 % hasta alcanzar un valor de sólidos en suspensión volátiles de 3.3 gL^{-1} . Por este volumen se hizo pasar una corriente gaseosa de aire y metano al 0,2% durante 24 h para activar la biomasa metanotrófica. Posteriormente se tomaron 500 mL con esta concentración para realizar el inóculo.

Después se realizó una mezcla manual entre todo el material de relleno y los 500 mL inóculo. Este aporte de biomasa supone una cantidad de 1,5 g SSV que se añaden al biofiltro. Éste parámetro sirve para calcular cual es el consumo potencial que se tendrá en el biorreactor. Según los datos experimentales que se calcularon con anterioridad en un ensayo BATCH, la actividad de la biomasa metanótrofa que se utiliza para inocular es de $1.46 \text{ mg CH}_4 \text{ gSSV}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Por lo tanto, el potencial consumo se calcula en la ecuación 2

$$1.46 \text{ mg CH}_4 \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \times 1.5 \text{ g SSV} = 2.2 \text{ mg CH}_4 \cdot \text{h}^{-1} \quad \text{Ec. 2}$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para asegurarse el contacto adecuado entre el inóculo y el material de relleno se extendió todo el empaçado en varias bandejas y se repartió el volumen del inóculo por partes iguales y se removi6 manualmente. Una vez hecho esto se debió agitar esta mezcla para asegurar la inmovilizaci6n de la biomasa en el lecho. Para ello se introdujo el empaçado (material de relleno e in6culo) en varios botes y estos se colocaron dentro de una agitadora industrial que estuvo trabajando 48 horas. Con ello se conseguía asegurar la correcta fijaci6n de la biomasa en el filtro y aumentar al estabilidad del propio material. Como muestra la Figura 23 el in6culo de la segunda etapa difiere considerablemente de la anterior. En la primera etapa no se llevo a cabo la agitaci6n mecánica y se observa como la perlita no ha adsorbido biomasa, así como la corteza tampoco ha retenido toda la cantidad posible. En la segunda etapa sí se puede ver una uniformidad en el material de relleno y la biomasa fijada en todo el empaçado.

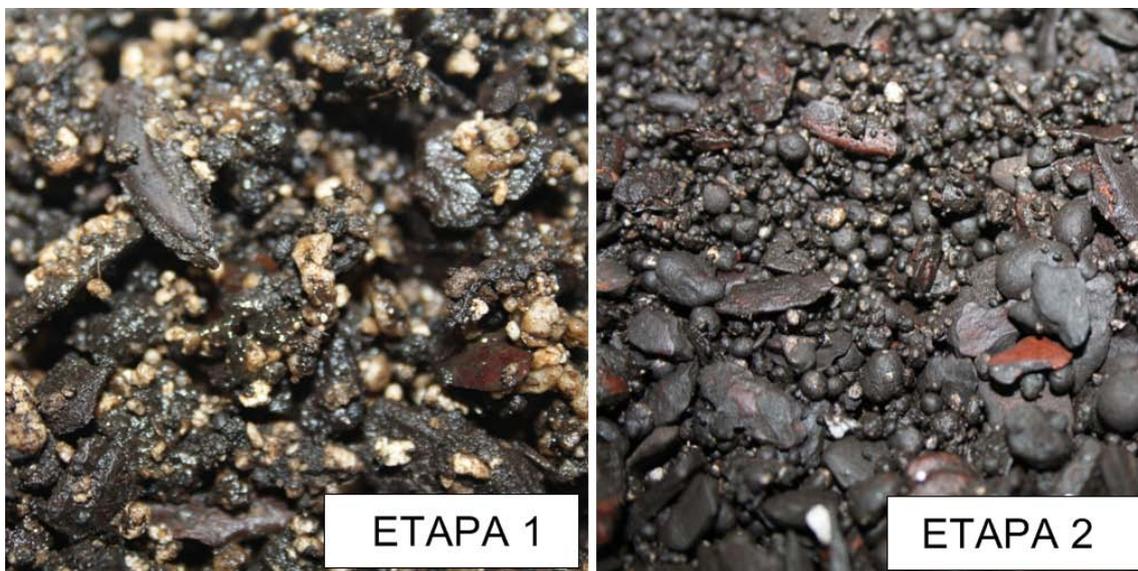


Figura 23: Materiales de relleno de la primera etapa y la segunda. Éste último presenta mayor uniformidad en la fijaci6n de biomasa. En la etapa 2 se usaron medios mecánicos para agitarlos.

Finalmente se obtuvo un material de relleno acondicionado para el desarrollo de los microorganismos metanotróficos en él.

MONTAJE

Antes de introducir el material de relleno en el biofiltro se debe conocer bien sus características. Por lo tanto se realizó dicha caracterizaci6n y las propiedades más representativas se muestran en la Tabla 7 La propiedad de la porosidad es muy importante teniendo en cuenta que vamos a hacer pasar un gas a través del lecho. Cuanto menos esté compactado el material mejor será la circulaci6n de la corriente gaseosa a tratar. Asimismo, el contenido en materia orgánica indica que el compost estaba bastante mineralizado y el contenido de humedad es relativamente bajo si se atiende a la recomendaci6n de Devanny et al., (1999) que sitúa este valor entre el 40 y 60%. Por lo tanto deberá mantenerse controladas las

condiciones de humedad para asegurarnos que las metanotróficas tienen un grado de humedad óptimo.

Tabla 7: Característica del material de relleno de la segunda etapa.

Material de relleno	
Densidad (kg/m ³):	504,947
Porosidad (%):	45,4
Contenido en materia orgánica (%):	31,35
Contenido en humedad (%):	31,69

Una vez que se conocía las características se comenzó el montaje del reactor. El reactor, como se explica en el capítulo de materiales y métodos, consta de un cilindro de metacrilato de 1,7 m con 3 módulos diferenciados e independientes en su interior. Cada uno de estos módulos se dispone a una altura diferente y serán rellenos por todos hasta una misma altura, los 30cm. Esto implica que no todos tendrán la misma cantidad de material, pues la disposición del relleno dentro del módulo no se puede controlar. Para asegurarnos que todos tienen una cantidad parecida de material se pesan los materiales y se obtuvieron los valores que muestra la Tabla 8:

Tabla 8: Peso de cada modulo del biorreactor. Se rellenaron hasta los 30 cm para que el peso de material fuera semejante.

Sección	Peso (Kg)	Altura (m)
I	0,9753	0,3
II	0,9225	0,3
III	0,9521	0,3

Una vez rellenos los módulos se introdujeron dentro del cilindro de metacrilato, se ajustaron los diferentes puntos de muestreo a distintas alturas y se colocó el reactor en la estructura de soporte. Se sellaron con parafilm todas las aberturas del reactor y las conexiones para asegurar la completa estanqueidad del reactor. Cuando se acabó de instalar, se realizaron controles de fugas de todos los puntos de unión, juntas, conexiones y conducciones. Estos controles se realizan colocando espumas generadas con agua destilada y jabones lavavajillas corriente. Se hace una mezcla con la menor cantidad de agua posible y se coloca la espuma en los posibles puntos de fuga de gas. Se comprueba que la espuma no borbotea y luego se limpia.

Una vez colocado el reactor y realizadas todas las conexiones de fase líquida, fase gas, etc. se procede a realizar una alimentación continua del reactor para facilitar la fase de adaptación de los microorganismos al medio. Se realizaron varios riegos con la solución nutritiva para aportar la humedad óptima y los nutrientes esenciales para el desarrollo microbiano.

Finalmente se regula el caudal de gas que queremos circular, la concentración de metano en el mismo y comienza el funcionamiento normal del biorreactor.

Fase inicial y estacionaria.

El presente estudio comprende una fase de operación que ha durado desde el día 9 de noviembre hasta el 31 de Enero. Las condiciones se han mantenido estables durante todo el período tal como muestra la Tabla 9.

Tabla 9: Parámetros operacionales del biofiltro en su segunda etapa.

Parámetros operacionales segunda etapa	
Volumen del lecho (L)	5.7
Caudal de aire ($L\text{min}^{-1}$)	1.34
Entrada de metano (ppm)	2040 – 2060
Entrada metano (%)	0.2
Carga de metano ($\text{gCH}_4 \text{m}^{-3}\text{h}^{-1}$)	16 ± 2
Tiempo de residencia hidráulico (días)	3 – 4
pH	6.5 - 7.5

El biofiltro es alimentado en sentido descendente con la corriente de gas contaminado. El aire, procedente de la toma central de aire de la planta piloto, se satura de humedad y se mezcla con la corriente de metano. Esta corriente de metano proviene de una botella en la cual se ha colocado un manorreductor para controlar la presión de la propia botella y la presión que sale de la misma. En ambos caso se ha establecido 1 bar de presión para trabajar. Los caudales de los dos gases son controlados a través de dos caudalímetros másicos EL-Flow de Bronkhorst High Tech, aparatos de gran precisión que son de sencillo manejo y con los cuales ajustamos los caudales de aire y metano en función de la concentración que se quiera en la corriente de gas. Durante toda la fase de experimentación de este estudio se mantuvo constante los caudales de aire y metano para proporcionar una corriente de gas contaminada con un 0,2 % de metano.

La solución nutritiva también se recircula cada 24 horas en sentido descendente. En la parte inferior se recogen los lixiviados en un Tanque de Mezcla y Control (TMC) que dispone de agitación continua y control de pH mediante la adición de sosa o ácido. Es en este TMC donde se controlan los parámetros de temperatura, conductividad y pH de la corriente líquida.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El control diario de la planta se lleva a cabo para asegurar que los equipos funcionan correctamente, para registrar los parámetros a analizar y comprobar que se sitúan dentro de los rangos habituales. La toma de datos consiste en lo siguiente:

- Chequeo de los sensores de pH, temperatura y conductividad de la fase líquida.
- Se comprueba la altura del lecho y la caída de presión. Estos parámetros sirven para establecer cuánto se ha compactado el reactor y cómo afecta esto a la circulación del gas.
- Recogida de 10 mL de la solución nutritiva presente en el TMC, filtrado de la misma con un filtro de fibra de vidrio de 0.22 μm y almacenamiento en nevera para realizar posteriormente el análisis de especies nitrogenadas.
- Cada 3-4 días se realiza la sustitución de la solución nutritiva en el TMC. Se determinarán SMP (polisacáridos y proteínas), sólidos (totales y volátiles en suspensión), así como la demanda química de oxígeno en la solución gastada lo que nos permitirá conocer la evolución de la misma a lo largo de los días de recirculación.
- Toma de muestra gas mediante jeringas BD Plastipak 1 mL Test Se 6 toman muestras de 0,5 mL de volumen, 3 en la entrada y 3 en la salida, asegurándose que la muestra tiene un contenido homogéneo y que no se diluirá con la entrada de aire. Estas muestras deben medirse en el Cromatógrafo GC 6850 Serie II antes de 20 minutos.
- Después de la toma de muestra con jeringas se realiza la medida *online* de la concentración de CH_4 y CO_2 . Primero se mide la salida del reactor y a continuación se manipulan las válvulas para conducir el gas de la entrada al aparato de medición correspondiente. Se determinará la concentración de CH_4 y CO_2 (en ppm), el caudal y la temperatura del gas en la corriente de entrada y salida.

La toma de datos durante el período comprendido en este estudio sirve para conocer la evolución del biorreactor desde que comienza a acondicionarse la biomasa al lecho hasta que se alcanza una fase estacionaria. Los parámetros que permiten conocer la eficacia de eliminación son la concentración en la entrada y en la salida del metano y del dióxido de carbono. En las Figuras 24 y 25 se representa como han cambiado estas variables a lo largo del tiempo, desde la puesta en marcha hasta el último día de estudio.

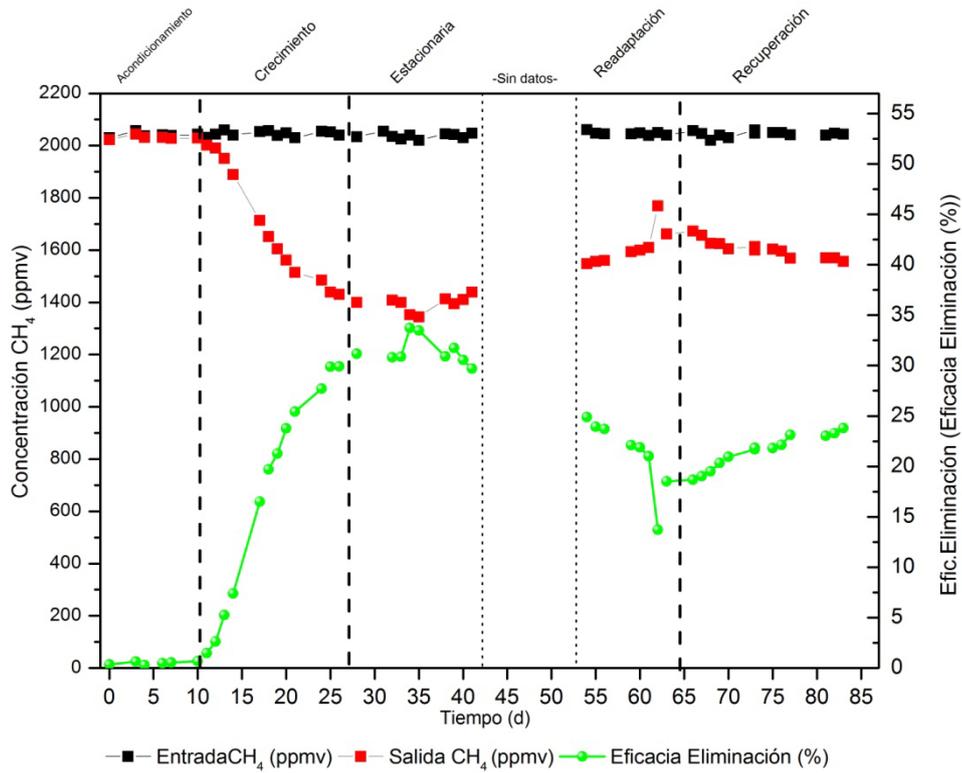


Figura 24: Evolución respecto al tiempo de la concentración de entrada y de salida del CH₄, así como la eficacia de eliminación del biofiltro. El período sin datos corresponde con las vacaciones de Navidad, donde no se registraron los datos.

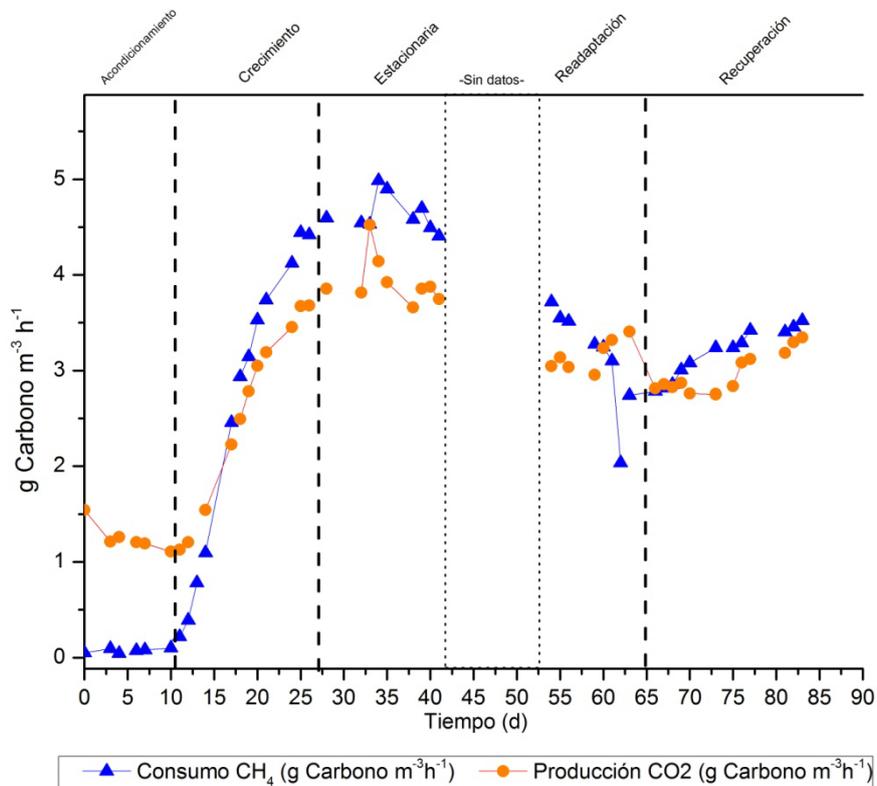


Figura 25: Consumo de metano y producción de dióxido de carbono representado en gramos de Carbono por unidad de volumen y tiempo.

En el transcurso de los días de operación representados en este estudio se aprecia con claridad las fluctuaciones de los diferentes parámetros. A lo largo de período de experimentación, la entrada de metano se ha mantenido constante entre valores de 2020 y 2060 ppm. Del mismo modo, la eficacia de eliminación, la producción de CO₂ y el consumo de CH₄ siguen tendencias semejantes durante los 83 días. Si se realiza un análisis más detallado se distinguen **cinco fases** que vienen determinadas por la capacidad de degradar el metano por parte de los microorganismos metanotróficos. Estas cinco fases se comentan a continuación:

- En la primera, denominada etapa de **acondicionamiento**, prácticamente la totalidad del metano con el que se alimenta el reactor atraviesa el lecho sin degradarse. La eficacia es inferior al 1% y la producción de CO₂ es debida a la naturaleza orgánica del material de relleno, es decir, a las oxidaciones del carbono orgánico presente en el compost o en la corteza de pino. Es una etapa en la que la biomasa está asimilando las nuevas condiciones a las que se le está sometiendo en el lecho.
- A partir del décimo día comienza la fase de **máximo crecimiento**. Se trata del período de tiempo en el que la relación nutrientes/biomasa es alta y, por lo tanto, la disponibilidad de alimento para el desarrollo y crecimiento de las metanótrofas es máxima. Esto se traduce en una alta degradación del CH₄ y un aumento en la producción de CO₂. En la Tabla 10 se resume la carga de metano eliminada, eficacia de eliminación y producción de CO₂ para cada etapa.
- En la fase **estacionaria** se estabilizan los valores de cada parámetro. El rendimiento alcanzó su máximo crecimiento en la fase anterior y ahora se mantiene alrededor del 30% eficacia de eliminación. El resto de parámetros también siguen esta tendencia y apenas oscilan hasta que dejan de registrarse datos.
- Los días **sin datos** corresponde con el período de Navidad. Se realizaron las labores mínimas de mantenimiento pero no se midieron las concentraciones de las corrientes gaseosas y los cambios de disolución se hicieron cada 4 días. Esta situación alteró el normal funcionamiento de la biomasa y provocó que a la vuelta de este período de 11 días el consumo de metano había descendido y tardaría en recuperarse.
- La etapa de **readaptación** fue el período que necesitó la biomasa para estabilizarse de nuevo. Para hacer frente a la situación de disminución de la capacidad degradativa por parte de la biomasa se estudiaron todos los parámetros que habían variado en ese tiempo. Una de las medidas primeras que se tomó fue el cambio de la solución nutritiva con la que se aportaba nutrientes. Es posible que durante el período navideño la solución se viera alterada y no cumpliera con el aporte de nutrientes necesario. Al cabo de 11 días se observó una mejora en el rendimiento y un aumento en el consumo de metano por parte de los microorganismos.
- Finalmente se alcanzó el período de **recuperación**. Los microorganismos metanótrofos vuelven a degradar el metano de manera más eficaz y los

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

rendimientos y consumos aumentan significativamente. A partir de esta recuperación el biorreactor tenderá a alcanzar un nivel estable y se comenzará una nueva etapa estacionaria.

Tabla 10: Tabla resumen del rango de los parámetros para cada una de las fases de la segunda etapa. Hay que señalar que ha habido 11 días sin registro de datos.

Etapa	Acondicionamiento	Máx. Crecimiento	Estacionaria	Readaptación	Recuperación
Duración (días)	10	17	16	11	18
Eficacia Eliminación (%)	0 - 1	2 - 32	29 - 34	13 - 25	18 - 24
Eliminación de CH ₄ (g C m ⁻³ h ⁻¹)	0 - 0.2	0.2 - 4.5	4.4 - 5.0	2.0 - 3.7	2.7 - 4.5
Producción de CO ₂ (g C m ⁻³ h ⁻¹)	1.5 - 1.1	1.1 - 3.6	3.6 - 4.5	3.0 - 3.4	2.7 - 3.4

Aparte de monitorizar las concentraciones de metano, producción de dióxido y eficacias de eliminación también se han controlado las condiciones a las que se estaba sometiendo el lecho, con el propósito de conocer que variables afectaban un aumento o descenso de la biodegradación de metano. En la Figura 26 se puede observar cómo ha evolucionado el pH, temperatura, y conductividad a lo largo del período experimental.

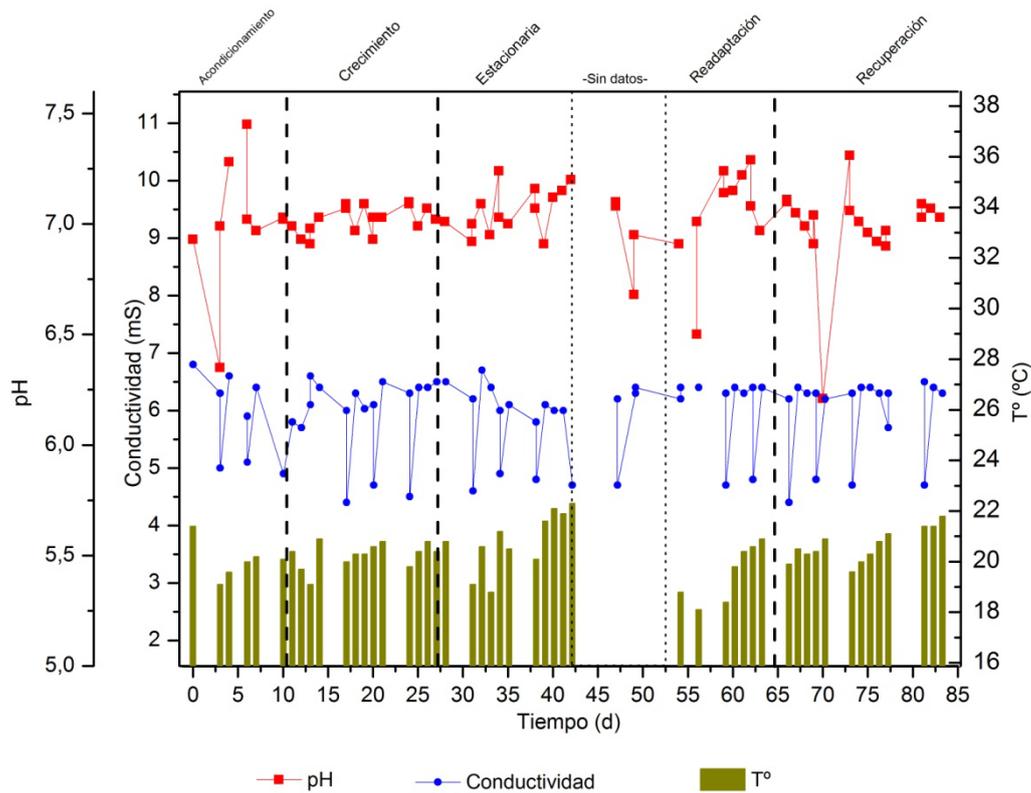


Figura 26: pH, Conductividad y Temperatura a lo largo del período experimental. Estas condiciones pueden favorecer o limitar la degradación de metano.

Todos estos parámetros son medidos en el recipiente que recoge el lixiviado. Tanto la temperatura como la conductividad son dos condiciones que se mantienen estables a lo largo del período de experimentación. En el caso de la conductividad, sigue un ciclo autorregulado que sufre ligeros descensos hasta valores de 4.2 – 4.4 mS pero pronto se recupera alcanzando los 6.2 – 6.5 mS en todas las etapas. Los descensos a valores cercanos a los 4 mS coinciden con los días de cambio de solución nutritiva. También, el sistema de control de pH añade un volumen aproximado de 1,5 mL cuando lo requiere el sistema, lo cual puede provocar variaciones en los parámetros de conductividad. Ésta presenta baja conductividad pero al realizar los riegos sobre el lecho, la cantidad de cargas presentes en la fase líquida aumenta. Además, el aporte de NaOH para el control de pH también provoca un aumento de la conductividad. La temperatura depende de las condiciones ambientales de la planta piloto. Por lo general se sitúa entre 19 y 22°C, alcanzando algún día los 23 °C o descendiendo a los 18°C. Como el rango de valores es el apropiado para el desarrollo de metanótrofos no se está influenciando sobre la temperatura.

En lo referente al pH, si se está llevando a cabo un control detallado de los valores de acidez que se presentan en la fase líquida. Debido a la naturaleza orgánica del material de relleno y a la fuente de nitrógeno que se emplea en la solución nutritiva, el biorreactor tiende a acidificar la fase líquida. El material orgánico como el compost y la corteza de pino presenta pH ligeramente ácido debido a los ácidos orgánicos que contienen. Además, la fuente de nitrógeno que

empleamos (NH_4^+) también aporta protones al medio, provocando que la fase líquida se acidifique.

La acidificación de la solución nutritiva provoca inhibiciones en el proceso degradativo del metano, por lo tanto se trata de corregir los valores de pH para que siempre se sitúen entre 6.7 y 7. Una forma de controlarlo es mediante adición de NaOH 0,5M. La adición se hace de forma automática cuando los valores descienden por debajo de un valor fijado de 6,7 unidades de pH. En las fases de acondicionamiento y readaptación es donde más ha variado el pH. Esto ha sido consecuencia del material de relleno que se descolgaba y acababa en la fase acuosa. Esto provocaba un descenso en el pH que se corregía de manera automática con NaOH, que aumentaba el pH a valores sobre 7. En la fase de máximo crecimiento y estacionaria los valores de pH se mantenían entre los 6.7 y los 7.2, lo cual es un indicativo del buen funcionamiento del biorreactor. La última etapa, fase de recuperación, el pH ha oscilado significativamente, con descensos importantes y sin una recuperación inmediata. Esto es un indicativo de que el biofiltro, aunque esté recuperándose, no presenta unas condiciones óptimas para la degradación de metano. El control de pH se realiza con un sistema automatizado que monitoriza de forma continua el pH dentro del TMC. El sistema está configurado para actuar si el pH desciende por debajo de 6,7 o si aumenta por encima de 7.2. Las medidas son en continuo, como se indico anteriormente, pero la adición de solución correctora se realiza cada hora, añadiendo un volumen de 1,5 mL de NaOH. De esta forma, se establece tiempo para que el aporte de NaOH se homogenice en la disolución acuosa y se estabilice el valor de pH.

Otro de los parámetros que se miden dos veces por semana es la concentración de proteínas (Pn) y los polisacáridos (Ps) en las fracciones solubles de productos microbiales (SMP). Los SMP son componentes solubles secretados por las células (Namkung and Rittmann 1986). Se trata de las sustancias extracelulares poliméricas (EPS) capaces de moverse libremente entre los flóculos alrededor del licor mezcla. Fueron Laspidou y Rittmann (2002) quienes observaron que los EPS solubles son los SMP en el licor mezcla. Estas sustancias son indicativas del grado de ensuciamiento de la membrana y, por lo tanto, guardan estrecha relación con la capacidad de los microorganismos para estar en contacto con el metano y su posterior oxidación. El aumento de los polisacáridos y las proteínas implica una reducción de los rendimientos de eliminación. Tal como se muestra en la Figura 27, tanto proteínas como polisacáridos durante la fase de acondicionamiento presentan una tendencia a aumentar debido a que es un período en el que los metanótrofos están sometidos a condiciones nuevas a las que están adecuándose y esto les provoca períodos de estrés.

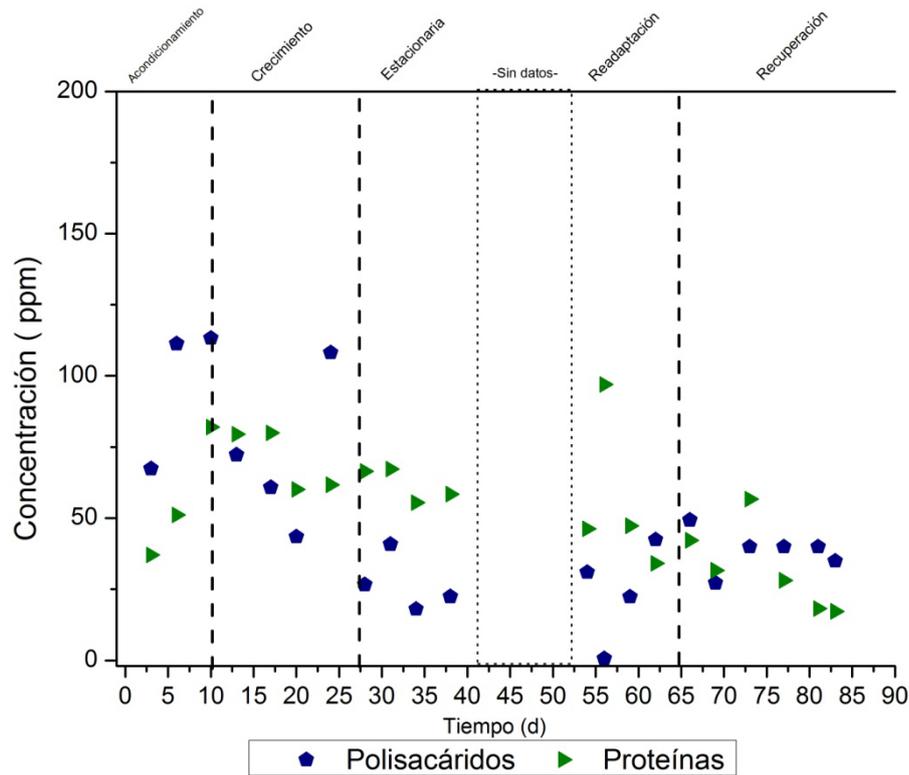


Figura 27: Evolución de los polisacáridos y las proteínas solubles de membrana a lo largo del experimento.

En la fase de máximo crecimiento y fase estacionaria los microorganismos se hallan habituados al lecho y su capacidad oxidativa es alta. Esto está relacionado con el descenso de polisacáridos y de las proteínas que observamos en esas fases. Tras el período vacacional sin datos, las proteínas siguen la tendencia de descenso pero los polisacáridos vuelven a aumentar. Esto es posible que se deba a que hay algún compuesto que inhibe la actividad de los metanotróficos que se ve reflejado en una eficacia de eliminación inferior a la de la fase estacionaria. No se ha determinado exactamente que compuesto puede provocar este problema pero se continúa averiguando los posibles efectos de una excesiva fuente de nitrógeno o el problema de acidez del medio.

V. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

El tratamiento biológico de emisiones difusas de metano se está estableciendo como una alternativa a los tratamientos no biológicos debido a su bajo coste, su fácil operación y sus buenos resultados de eliminación que se están consiguiendo.

En el presente trabajo se puede concluir lo siguiente:

- El aporte de una fuente de Nitrógeno al biorreactor es fundamental para conseguir altos rendimientos de eliminación de metano por parte de los metanótrofos. Pero un exceso de nitrógeno, en especial en forma de amonio, puede resultar inhibitorio para la acción biodegradativa de los microorganismos.
- El amonio (NH_4^+) es la forma nitrogenada más adecuada para añadir al reactor ya que se consiguen las mayores eliminaciones de metano. Pero puede causar problemas de nitrificación incompleta y acidez. El uso de Nitrato (NO_3^-) como fuente de nitrógeno no favorece tan altas eliminaciones de metano pero no causa problemas de acidificación o nitrificación incompleta.
- El pH es un indicativo instantáneo del comportamiento de la biomasa en el biorreactor. La tendencia a la acidificación y la poca capacidad de recuperación es un indicativo de que el biofiltro presenta deficiencias y la capacidad de eliminación de metano descenderá progresivamente. Ante una situación así se puede lavar el biofiltro, con el propósito de eliminar cualquier sustancia que perjudique a los microorganismos, reinocular para que se fija nueva biomasa al material de relleno o cambiar dicho material de relleno.
- El uso de un material de relleno orgánico presenta la ventaja de que es asequible y económico. Además, según datos bibliográficos, para las cargas de entrada que se alimentan al biorreactor de este estudio se consiguen las mayores eficacias de eliminación con este tipo de material.
- En la segunda etapa del presente estudio se identifican 5 etapas en función de la eliminación de CH_4 y la producción de CO_2 : Fase de acondicionamiento, máximo crecimiento, estacionaria, readaptación y recuperación.
- El máximo valor de rendimiento de eliminación se alcanza en la fase estacionaria (tras 34 días de operación) con un valor de 34 % y 5 g Carbono $\text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$.
- La concentración de proteínas y polisacáridos de la fracción soluble de los productos extracelulares segregados por los microorganismos (SMP) pueden indicarnos el grado de estrés a la que son sometidos los microorganismos y por lo tanto indicarnos la aparición de condiciones no óptimas para su tratamiento. En este trabajo parece evidenciarse una relación entre el incremento de estas sustancias y la progresiva disminución de la actividad degradativa del biofiltro.

VI. BIBLIOGRAFÍA

- Acuña, M.E., Perez, F., Auria, R., y Revah, S. (1999) Microbiological and kinetic aspects of a biofilter for the removal of toluene from waste gases. *Biotechnol. Bioeng.* 63 (2), 175-184.
- Ait-Benichou, S., Jugnia, L.-B., Greer, C. W. & Cabral, A. R. Methanotrophs and methanotrophic activity in engineered landfill biocovers. *Waste management (New York, N.Y.)* 29, 2509-17 (2009).
- Cárdenas-González, B., Revah Moiseev, S., Hernández Jiménez, S., Martínez Sánchez, A. and Gutiérrez Avedoy, V. (2003) Tratamiento biológico de compuestos orgánicos volátiles de Fuentes fijas. Instituto Nacional de Ecología (INE-Semarnat). México D.F. 29-30.
- Chen, J., Wu, C., Wang, J. & Ma, J. Performance evaluation of biofilters packed with carbon foam and lava for nitric oxide removal. *Journal of hazardous materials* 137, 172-7 (2006).
- Devinny, S., Deshusses, M.A., y Webster, T.S. (1999) Biofiltration for air pollution control.-Lewis publishers, Boca Raton, Florida.
- Estrada, J. M., Kraakman, N. J. R. B., Muñoz, R. & Lebrero, R. A comparative analysis of odour treatment technologies in wastewater treatment plants. *Environmental science & technology* 45, 1100-6 (2011).
- Gribbins, M.J. y Loehr, R.C. (1998) Effect of media nitrogen concentration on biofilter performance. *Journal of the Air & Waste Management Association* 48 (3), 216-226.
- Gabriel, D. y Deshusses, M.A. (2004) Technical and economical analysis of the conversion of a full-scale scrubber to a biotrickling filter for odour control. *Water Science and Technology* 50 (4), 309-318.
- Haubrichs, R. & Widmann, R. Evaluation of aerated biofilter systems for microbial methane oxidation of poor landfill gas. *Waste management (New York, N.Y.)* 26, 408-16 (2006).
- Hernández, J., Lafuente, J., Prado, Ó.J., Gabriel, D. (2012) Simultaneous removal of H₂S, NH₃, and ethyl mercaptan in biotrickling filters packed with poplar wood and polyurethane foam: impact of pH during startup and crossed effects evaluation. *Water, Air and Soil Pollution*. DOI 10.1007/s11270-012-1126-4.
- Jiang, H. et al. Methanotrophs: Multifunctional bacteria with promising applications in environmental bioengineering. *Biochemical Engineering Journal* 49, 277-288 (2010).
- Kennes, C. y Thalasso, F. (1998) Waste gas biotreatment technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 72 (4), 303-319.
- Kennes, C. y Veiga, M.C. (2001). Bioreactors for waste gas treatment. Kluwer academic publishers, Dordrecht, The Netherlands.

- Kiared, K., Fundenberger, B., Brzezinski, R., Viel, G., y Heitz, M. (1997) Biofiltration of air polluted with toluene under steady-state conditions: Experimental observations. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36 (11), 4719-4725.
- Menard, C., Avalos Ramirez, a., Nikiema, J. & Heitz, M. Analysis of the effects of temperature, the amount of nutrient solution and the carbon dioxide concentration on methane biofiltration. *International Journal of Sustainable Development and Planning* 6, 312–324 (2011).
- Muñoz, R., Villaverde, S., Guieysse, B. & Revah, S. Two-phase partitioning bioreactors for treatment of volatile organic compounds. *Biotechnology advances* 25, 410–22 (2007).
- Moe, W.M. y Irvine, R.L. (2001) Effect of Nitrogen Limitation on Performance of Toluene Degrading Biofilters. *Water Research* 35 (6), 1407-1414.
- Morgenroth, E., Schroeder, E.D., Chang, D.P.Y., y Scow, K.M. (1996) Nutrient limitation in a compost biofilter degrading hexane. *Journal of the Air & Waste Management Association* 46 (4), 300-308.
- Nikiema, J. et al. Biofiltration of methane: An experimental study. *Chemical Engineering Journal* 113, 111–117 (2005).
- Nikiema, J. & Heitz, M. The Use of Inorganic Packing Materials during Methane Biofiltration. *International Journal of Chemical Engineering* 2010, 1–8 (2010).
- Ostojic, Ned., Les, Albin P. & Forbes, Robert. (1992) Activated Sludge Treatment for Odor Control. *BioCycle* 33, 74.
- Pomeroy, R.D. (1957). Deodorizing gas streams by the use of microbiological growths. Us Patent 2.793.096.
- Quijano, G., Hernandez, M., Thalasso, F., Muñoz, R. & Villaverde, S. Two-phase partitioning bioreactors in environmental biotechnology. *Applied microbiology and biotechnology* 84, 829–46 (2009).
- Quijano, G. et al. Determining the effect of solid and liquid vectors on the gaseous interfacial area and oxygen transfer rates in two-phase partitioning bioreactors. *Journal of hazardous materials* 175, 1085–9 (2010).
- Ramirez, A. A., Sandrine, B., Giroir-fendler, A. & Jones, J. P. Treatment of methanol vapours in biofilters packed with inert materials. 1297, 1288–1297 (2008).
- Rocha-Rios, J., Bordel, S., Hernández, S. & Revah, S. Methane degradation in two-phase partition bioreactors. *Chemical Engineering Journal* 152, 289–292 (2009).
- Rocha-Rios, J., Muñoz, R. & Revah, S. Effect of silicone oil fraction and stirring rate on methane degradation in a stirred tank reactor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 85, 314–319 (2010).

- Veillette, M., Viens, P., Ramirez, A. A., Brzezinski, R. & Heitz, M. Effect of ammonium concentration on microbial population and performance of a biofilter treating air polluted with methane. *Chemical Engineering Journal* **171**, 1114–1123 (2011).
- Yang, C. et al. Effects of surfactants and salt on Henry's constant of n-hexane. *Journal of hazardous materials* **175**, 187–92 (2010).

VII. ANEXOS

Seguridad en la planta piloto de Biofiltración

Objetivo

Tratamiento biológico de emisiones gaseosas difusas de gas metano (alrededor del 0,02-0,5%) en una unidad de contacto constituida por un relleno en donde se desarrolla una biopelícula en donde los microorganismos metanotróficos se encargan de su eliminación.

Breve descripción de la planta en lo que se refiere al manejo del gas metano

La planta consta de un contactor biológico cilíndrico (14 litros aprox) en donde se desarrolla una biomasa metanotrófa a partir de una corriente de gas que contiene una mezcla diluida de metano en aire (al 0,02%), así como una alimentación de agua y sales.

A excepción de los primeros 50 cm aprox. de conducto que sale de una bala de metano hasta el medidor másico que regula su flujo (y por lo tanto la mezcla en el conducto de aire), todo el circuito de gas y sus correspondientes conexiones operan a concentraciones extremadamente bajas, en el rango 0,02 - 0,5% de metano.

De hecho, la bala de gas metano es precisa en este montaje no para trabajar con concentraciones altas de este gas sino al contrario, para asegurar la obtención de mezclas tan diluidas como estas (<0,5%).

La corriente gaseosa que sale del biofiltro es canalizada directamente a la extracción de aire y tiene concentraciones por debajo del 0,01% en metano, en función del nivel de eliminación alcanzado en el reactor biológico.

Acciones llevadas a cabo de acuerdo con el Plan de Medidas de Control de la ETSE (15 Marzo 2012)

- Chequeo diario de la estanqueidad de la instalación (*realizado desde Junio 2011*).
- La planta piloto está ubicada en una habitación cerrada con sistema de aspiración independiente que funciona en continuo (*operativa desde Junio 2011*).
- Se ha instalado una campana de aspiración sobre la bala de metano para garantizar que cualquier posible fuga sea aspirada (*operativa desde Noviembre 2012*).
- Sistema de medición y alarma con certificación ATEX (se dispara a partir del 2.5%, mitad de la concentración correspondiente al inicio del rango de inflamabilidad, 5-15%). *Operativo desde Diciembre 2012*.

- Obtención de documentos que indiquen la idoneidad de los materiales de las conexiones y mangueras para los gases usados (LUGRIS). *Diciembre 2012*.
- Obtención de la calificación de idoneidad de la configuración de la planta por parte de la empresa suministradora de la bala de gas metano (S.E. de CARBUROS METÁLICOS S. A., Grupo AIR PRODUCTS). *Febrero 2013*.

Otras acciones adicionales llevadas a cabo:

- Sistema on-line de medición en continuo de metano en el ambiente con sensibilidad a partir del 0,001% (*Operativo desde Enero 2012*).
- Desplazamiento de la lámpara fluorescente para alejarla de la bala de gas metano.
- Instalación de un extintor a escasos 3 m del local donde está la planta piloto.

Otras consultas realizadas:

- Nov-Dic 2012: Se han realizado consultas sobre la posible certificación de las conexiones y mangueras usadas, pero la compañía LUGRIS nos ha comunicado que no expiden ese tipo de documentos. En todo caso tenemos, como se indicó previamente, los documentos de idoneidad de estos materiales para este tipo de gases.
- Nov-Dic 2012: Se contactó con empresas relevantes del sector de sistemas de extracción de gas (***Iglesias Mirás*** y ***Socogás***).
 - Ambas empresas concluyeron que el manejo de gases en dicha planta piloto es el correcto a pesar de no poder certificarlo por el hecho de que solo pueden certificar instalaciones convencionales. De hecho, ninguna empresa certifica montajes de investigación, más allá de consultas puntuales.
 - En relación a nuestra pregunta sobre la idoneidad de la instalación de una pantalla deflagrante (propuesta en una evaluación de riegos realizada en febrero del 2012), ambas empresas desestimaron su instalación por las bajísimas concentraciones de gas metano en esta instalación.
 - Una vez más, ambas empresas coincidieron en que las conexiones utilizadas eran las adecuadas y que la única medida preventiva que podría plantearse instalar sería la de un sensor de metano que permitiera al trabajador consultar los niveles de dicho compuesto en cualquier instante (ya instalado).

Plan de Acción ante posibles fugas

- Disparo de la alarma: corte de la alimentación de gas metano, para lo cual hay dos posibilidades:
 - Desde la interfase del PC que regula el controlador másico.
 - Cierre directo de la bala de metano
 - Posteriormente sería necesario revisar la instalación (en busca de fugas), revisar el sistema de extracción de aire ambiental, siempre controlando la sonda ambiental de que se dispone para asegurar la completa eliminación del metano del ambiente.

