



**Universitat Autònoma
de Barcelona**

**Universitat Autònoma de Barcelona
Escola d'Enginyeria**

Departament d'Enginyeria Química



**Estudi de configuracions de
bioreactors i materials de rebliment
per al tractament de mescles
complexes de compostos orgànics i
inorgànics volàtils**

Memòria de Tesi doctoral

Programa de doctorat: Ciència i Tecnologia Ambientals

JERÓNIMO HERNÁNDEZ SICILIA
Bellaterra, Maig 2011

DAVID GABRIEL BUGUÑA, professor agregat del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Autònoma de Barcelona i **ÓSCAR JESÚS PRADO RUBIANES**, investigador post-doctoral del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Autònoma de Barcelona,

CERTIFIQUEN:

Que l'Enginyer Químic **JERÓNIMO HERNÁNDEZ SICILIA** ha realitzat sota la nostra direcció el treball titulat: “**Estudi de configuracions de bioreactors i materials de rebliment per al tractament de mescles complexes de compostos orgànics i inorgànics volàtils**”, el qual es presenta en aquesta memòria i que constitueix la seva Tesi per a optar al Grau de Doctor per la Universitat Autònoma de Barcelona.

I perquè en prengueu coneixement i consti als efectes oportuns, presentem a l'Escola d'Enginyeria de la Universitat Autònoma de Barcelona l'esmentada Tesi, signant el present certificat a

Bellaterra, Maig 2011

Dr. David Gabriel Buguña

Dr. Óscar Jesús Prado Rubianes

Hay muchas cosas y muchas personas que han hecho posible que haya terminado el doctorado. Pero si hay alguien a quien quiero agradecer todo lo que soy y en la persona en la que me he convertido, esos son mis padres. Vuestro amor incondicional me ha ayudado cuando más lo he necesitado y vuestras palabras en momentos difíciles, han sido esenciales en el desarrollo de esta tesi, así como en mi vida. Por eso quiero dedicaros esta Tesis a vosotros. Os Quiero!

Agraïments

És difícil sintetitzar en poques línies a tota la gent que ha contribuït a l'elaboració d'aquesta tesi...hi ha tantes persones a les que m'agradaria agrair el seu aport per petit que sigui que espero no deixar-me a ningú!

Aquesta aventura va començar un juny del 2005 quan vaig venir a parlar amb el Paco Valero (un gran fan del Barça...i del bon futbol, Paco te echaré de menos...) per veure si hi havia alguna opció d'entrar en algun projecte al Departament. Va ser quan va aparèixer la omnipresent figura d'en Javier! Encara me'n recordo de la trucada que em va fer a Alemanya per dir-me que hi havia l'opció d'entrar en el grup de gasos...està clar que sense la teva confiança no hagués pogut començar res de res. Ho sento però algú ho havia de dir...ets com el pare de tots..."Papi Javier"...darrera de la imatge de que mai tens temps i que sempre ha de ser tot ràpid, tens un sisè sentit per saber quan has de dedicar uns minuts i dir aquelles paraules màgiques que necessites sentir en un moment determinat. Merci pels consells i pels que estan per venir ☺

Però tant aviat com em va liar el Javier, qui va patir les conseqüències directes va ser el David...jejeje...tu has estat, des del principi, qui m'ha vist créixer, científicament parlant, i encara més important, com a persona. Aquests anys he après moltíssimes coses amb tu i de tu. Qui no s'ha queixat del seu jefe???jo ho he fet...però ja fa anys que em vaig adonar que havia tingut molta sort amb els meus directors. Mai, o gairebé mai ("em veus però no hi sóc!:-)") has tingut cap problema per baixar al lab, posar-te la bata i donar-me un cop de mà...fent plaques, arreglant cabalímetres, emmerdant-te amb el material UAB amb la formigonera...moltes històries!!Merci per tot David, ets un gran!!!

Óscar, empezamos como "compañeros" y acabaste de segundo director a bordo!!todo lo importante que te querría agradecer ya lo he hecho más de una vez...hay directores que te echan una mano hasta en finde??creo que solo dos y uno eres tu...eres un monstruo!! tus ánimos en momentos difíciles han sido claves para que continuara en este mundillo tan peculiar. Joder tio, lo más curioso de todo, es que después de todo, tú te quedas aquí y yo me voy a comer percebes a tu tierra...al menos ya tengo acentillo galego, eh!!!no sé, como buen alfa que soy no me pondré a decirte todo lo que siento porque igual me vetan en el club...jojojojo...solo darte las gracias por tu amistad porque ante todo es con lo que me quedo. Espero que, a pesar de tu edad avanzada, seas capaz de venir a celebrarlo...you wanted the best...you got the best!!!nos vemos pronto en el Ourense... Te aprecio un montón Pradinho!!!

Juan, que seria del grupo sin tu archiconocido Addcontrol, eso es la octava Maravilla del Mundo, lo que no controle eso...Gracias por tu paciencia y tu ayuda siempre que la he necesitado, que no han sido pocas, un golpe de mano en la planta...espero que antes de que me vaya hayas conseguido encajar todas las piezas del Cubo de Rubik 6D!!

Charly, ens vas deixar tant aviat que encara no m'ho crec. El dia abans estàvem parlant de la teva espatlla i fent conyes dels alumnes i al dia següent ens diuen que ja no hi eres. Va ser un pal...4 anys fent l'assignatura junts...moltes hores al teu despatx...amb el Joan discutint sobre rendiments i constants d'afinitat...vaya tela!!Seràs la única persona que faltará el dia de la presentació. T'enyorem Carles!!!

Xavi, estic preocupat perquè últimament estic veient que estàs un pèl fora de forma...com et despistis un dia et passo pel costat en un d'aquestes curses de dos dígitos de Km que fas d'entrenament...tot i que no hem treballat gaire junts hem compartit moltes reunions gasoses i discussions plegats, per tant, merci per tot i 1 gran abraçada amb molta sensitivity!! :-)

Aquesta Tesi ha estat possible gràcies al suport de diverses entitats i administracions que han col·laborat de forma determinant en el seu desenvolupament. Vull agrair a la Universitat Autònoma de Barcelona per haver-me donat la possibilitat de realitzar la Tesi amb una beca PIF. D'altra banda, els convenis amb les empreses Ros-Roca i STA (Sistemas y Tecnologias Ambientales) van permetre tirar endavant el projecte de Tesi. A tots, gràcies.

I vinga que començo amb els del dia a dia...

Gràcies a tots els del grup de Depuradores...Juan, Julián, Julio, Guisa, MariE, Javi, Edu, Núria, Èdgar, Zulk, Mariangel, Yolanda i Lore. La lucha pel CFA continua...quan es parla d'algun equip rentable crec que és la definició...CFA (que per si no ho sabíeu va ser el màster del Dr Gabriel...).

Als gasosos "nous": Andrea Montebelloooo!!!como vas a sobrevivir ahora si mi ayuda??es conya!ya estás hecha un monstruo así que a por el doctorado que ya queda menos!!Mabel, ex-alumna i ara companya, que xungo!!ens fem grans, ehh!!jejej..segur que acabaràs sent una gran gaseosa...Shafik, como llevas el español??pues en un año ponte con el catalan que "el català és fàcil", good luck and take care of my plant please, congratulations on becoming a father!!!

Hi ha alguns que ja no hi són...però amb els que hem compartit moltes coses....

Margots, Margarita...va ser una pena que marxassis de gasos per diversos motius: si a vegades la recerca és poc agraïda, companyes com tu, alegres, amb ganes d'aprendre i amb sentit de l'humor, faciliten tot molt. M'alegro que et quedassis i que s'hagi valorat lo gran que ets!!!Merci per tot!!

Juan Pedro i Guille, tot i que som de generacions molt diferents (ja sou bastant Rollings...), seguirem per camins semblants, qui sap si ens tornarem a trobar...

Fortunyyyy...bomberooo!!!al final sembla que el que ha fet servir més l'extensió 4796 has estat tu, ehh...aiiii ets Coleman!!Ets un crack Marcus, amb un accent xungo català i alemany, però un crack!!!espero seguir compartint moltes aventures amb tu i sa teva alota per molt temps. Al juliol anem a talar arbres a Sa Cova, ok??que no tinc plans...

Rodger!!!un dia el dèbil va com to me i tu et vas enfadar...em rigut molt, oi???entre tu i jo...Halloween mola molt!!!espero repetir futurs viatges amb tu on sigui nano!!!!Aviam quan Castellbisbal will burn, no??

Laura i Patricia, molte grazie per il vostro aiuto!!muchacha suerte y espero veros otra vez por aquí!!

Viiiiiii, que voy a ser Dr. tio!!espero que estés bien por tus tierras de Samba i Caipirinha!!a ver si un dia volvemos a vernos y me presentas a tus hijos que intuyo que estan al caer...

Toni, Ginesta i Maria, merci per l'estada doctoral a Manresa, tota un experiència!!!jejeje..quan acabi us vindré a visitar per fer un bon mini d'hamburguesa amb queesss...Toni, ens ho hem passat molt bé als congressos, ehh!!ets l'únic amb el que he coincidit als que he anat...un plaer nano!!

Manuels Square!!!lo tuyo tiene delito, cuantos "ensinistraments" he hecho contigo??aunque prefiero "training" que lo otro es lo que hago con mi perro!!gracias por ayudarme con el GC, CI i demás, a ver si cuando vuelva de Santiago nos vamos a Sant Bernat a hacer una subidilla!!Pilaricaaaaa, tens algun paquet per mi???la teva predisposició i alegria alegren l'esperit!!!espero que per la tesi em facis un bon pancake de lacasitos... ;-) Rossi, eres un solete, gracias por prestarte siempre a hechar un cop de mà con cualquier cosa!!!

Esas secres guapas!!!Nati, Montse, Miriam i Rosa!!!anda que us he donat la tabarra vegades, ehh!!!però qui va començar la col·lecció de postals???un servidor!!!para que digan que no us tenim presents...Nati!!!ja et portaré sorra de les platges de Santiago!!!

Als companys de despatx actuals: Carlos, ya no tendremos que disputar-nos el PC ;-) es conya, ha sido un placer compartir despacho contigo!!recuerda que ahora eres el veterano!!Catherine and Hoke, even we haven't spent so much time together it has been nice to share office with you, good luck with your pH-D and life!!Dani tio, aunque tienes que aprender mucho de futbol, tienes 4 años para aprender, pídele consejo al Paco, que aunque culé sabe de futbol...

Els meus ex-companys de despatx...us trobo tant a faltar!!!Nuri guapa, sort que no t'he perdut la pista, vas ser la millor companya/amiga de despatx que es pot tenir. T'estimo

molt!!Inés, Gute Alte Zeit, Wann sehen uns noch einmal???Edu...et deixo pels alfa...Laura...al final presentaré abans que tuuuuu!!jojoo...

Al despatx cool...Juanmi, ooohhh soy como la pantoja!! Y esoooo!!es troba a faltar el teu humor crack, ens veiem aviat, no??Frau Baumann, ich muss noch mein Scheisses Deutsch verbessern, praktikieren uns in Sa Cova??? :-) Am Ende, ehh!!ich freue mich fur Ihnen so Viel!!Sa Carlotiiiiiii????!!!!on ets???massa lluny!!aiiiii que et trobem a faltar noieta, quantes històries, ehh!!Sa Cova, Molina, cars, La Patum...espero veure't aviat a La Haya...Holland will burn!!!

Ohhh siiii, tenia ganes d'arribar a aquest apartat...alfes...un estil de vida, una manera de veure la vida...jejeje...gràcies a tots els alfa per haver-me acompanyat en nits inoblidables. Marçels, ets l'alma de la festa, Toranet, el fan number one de "Manel", Michele, que harás sin tu compi en el Horto??, Joan, el món necessita gent com tu (encara recordo les converses quan anàvem a Portugaleta...quantas veritats, ehh, m'ho guardo per un café amb tu), Bartro, l'alegria de la huerta i un gran cantant al singstars, Edu Borrerrràs, el fan number one de Estopa...i el Harry Potter de Praha, ho hem de repetir!!(i si no t'agrada Manel no passa res!!!!algú ho havia de dir), Roger, el primer espalda plateada i gran company a NY, ets un mestre!!!i Ponsita, Raulito i tu sou almes bessones, espero volver a celebrar un carnaval más contigo (recuerdos a Sanson!!!).

I altres que ja no sé on posar...però m'agradaria anomenar: Castillito??que gran descubrimiento lo tuyo...espero seguir viendote y disfrutar de tu compañía, eres un solete, aunque no tienes ni idea de estirar ;-), Paqui, ex-profè meva i companya d'esmorzars, ets una grande també, Guisa, et dec un paintball i uns cars, el Departament guanya molt amb el sentit de l'humor d'un tio com tu, Belen Puyi, esaaa rubia, lo tuyo es paciencia con los compis que tienes de despacho, eh!!!Elenita, llacet girl, el training musical continua, espero poder estar el dia que presentes, lo digo por si me necesitas con los formatos??;-) ese tio Agus!!!!Carmen, espero verte con la camiseta de Casillas para la final de la Champions!!!Juliana, te dejo de segunda a bordo en el huerto de Michele...:-)

Toranet i Marcel, Marcel i Toranet: sou els millors del mon mundial!!us enrecordeu??a Fuentelsaz, San Fermes, La Molina, Matances, paelles, calçotades...mare meva...sense la vostra companyia el camí hagués estat molt més dur tios!!us estimo de tot cor. Teniu uns cors enormes i espero seguir veient-vos sovint i que em vingueu a visitar on ja sabeu!!

Carol: Canon!!que portem més de 10 anys junts!!t'ho pots creure???tot va començar amb???"tu fas natació, oi???" i ara estem a punt de presentar el pH-D...sona cool, no??jojajo...si començo a dir aventures junts omplo dos fulls més (i potser no cal, oi??)...ha estat un plaer compartir amb tu tant bons moments guapa!!t'aprecio molt.

I com no els meus col·legues de Sabadell, la capital del Vallès!!!sense ells que seria de la meua vida???sou collonuts: Roc, Casa, Mestre, Polvazo, Eudald, Rutx, Misae, Russi, Alarcon, Pippo, Abe, Toni, Heri, Laia, Mery, Montse, Marta, Bea, Cristina, Rachels...al de l'A" (jejej): Pino, Milli, Waller, Laia, Martes, Roger, Natalia, Anna...als d'alemany (els peces): Vicenç, Núria, Ramon... als veterans: Ramon (el filòsof i millor amic), Santi (el boletaire), Martin (la Dra), Marc, Xixi, Trepapat...

Unifarreros: Laura (guapaaa!!, ens veiem a St Antoni aquest estiu!!), Ivan, Urimeu (Marinnnn!!!), Carol, Orifarre10 (el meu company de viatges...en breu repetimos, no??), Isma, Martini, Cris, Xavi, Salva, Marc...

I com no a la meua family!!Papas, os quiero!!lo que sea pero con vosotros a mi lado!!!cosinetes Elia i Berta, i els de Madrid, Rocio, Álvaro i María..i mi prima Julia!!guapa!!tiets i tietes, abuelas (Petrilla i Carmencita!), i als que no estan...i com no a la meua Nuka que faci el que faci sempre em ve a rebre a la porta fent un espectacle digne del Circ du Soleil!!

I en especial a ti Ali!!que paciencia has tenido, ehh!!especialmente en los últimos meses...jejeje...que ganas de empezar esta nueva etapa a tu lado, Te quiero!!!

I a la resta de companys de gent que d'una manera o altra ha col·laborat en aquest treball. A tots i a totes moltes gràcies per tot!!

Jero.

Índex

ÍNDEX

0	MARC DE LA TESI, MOTIVACIONS I OBJECTIUS.....	3
0.1	Marc de la tesi i motivacions	3
0.2	Objectius	4
1	INTRODUCCIÓ	9
1.1	La contaminació de l'aire	9
1.2	Legislació sobre la contaminació atmosfèrica.....	10
1.3	Sistemes de tractament d'emissions gasoses	13
1.3.1	Tècniques físico-químiques.....	15
1.3.1.1	Absorció.....	15
1.3.1.2	Adsorció.....	15
1.3.1.3	Condensació.....	16
1.3.1.4	Incineració.....	16
1.3.1.5	Altres tecnologies.....	16
1.3.2	Tècniques biològiques.....	18
1.3.2.1	Tipus de bioreactors	19
1.3.2.2	Avaluació del funcionament de bioreactors de llit fix.....	22
1.3.2.3	Paràmetres d'operació d'un bioreactor de llit fix.....	23
1.3.2.4	Materials de rebliment	27
1.3.2.5	Inoculació	30
1.4	Processos biològics d'aprofitament de RSU (Residus Sòlids Urbans).....	32
1.4.1	Les indústries de gestió de RSU.....	32
1.4.1.1	El Compostatge	33
1.4.1.2	Digestió anaeròbia o metanització.....	34
1.4.2	Caracterització d'emissions gasoses a les plantes de tractament de RSUs	35
1.4.3	Tractament de les emissions.....	38
1.4.4	Estat actual de la recerca en el tractament de mesclures complexes.....	39
1.5	Nomenclatura.....	44
1.6	Referències	45
2	MATERIALS I MÈTODES.....	59
2.1	Muntatges experimentals	59
2.1.1	Biofiltres convencionals.....	60
2.1.2	Biofiltres percoladors.....	62

2.1.3	Determinació de pèrdues de càrrega i de les capacitats d'adsorció en materials de rebliment.....	64
2.2	Materials de rebliment	65
2.2.1	Orgànics: fusta d'àlber, escorça de pi i fusta de pi.....	65
2.2.2	Inorgànics: escuma de poliuretà.....	66
2.2.3	Material híbrid.....	67
2.3	Inòculs	68
2.3.1	Inòcul específic pre-adaptat.....	68
2.3.2	Llots d'EDAR.....	70
2.3.3	Biomassa amoni oxidant.....	70
2.4	Preparació i inoculació dels materials de rebliment	70
2.4.1	Material híbrid.....	70
2.4.2	Escorça de pi.....	71
2.4.3	Fusta de pi i fusta d'àlber.....	71
2.4.4	Escuma de poliuretà.....	71
2.5	Mètodes analítics	72
2.5.1	Anàlisi de mostres gasoses	72
2.5.1.1	Presa de mostres	72
2.5.1.2	Concentració de compostos orgànics	72
2.5.1.3	Concentració d'amoniac	73
2.5.1.4	Concentració de sulfur d'hidrogen.....	74
2.5.1.5	Concentració de diòxid de carboni.....	74
2.5.1.6	Percentatge d'humitat i temperatura.....	75
2.5.1.7	Pèrdua de càrrega.....	75
2.5.2	Anàlisi de lixiviats	75
2.5.2.1	Presa de mostres	75
2.5.2.2	Concentració d'anions.....	75
2.5.2.3	Concentració de nitrogen amoniacal.....	75
2.5.2.4	pH i conductivitat.....	76
2.5.2.5	Absorbància.....	76
2.5.2.6	Carboni orgànic/inorgànic.....	76
2.5.2.7	Concentració d'àcid butíric.....	76
2.5.3	Anàlisi de mostres sòlides	76
2.5.3.1	Contingut en humitat.....	76
2.5.3.2	Contingut en matèria orgànica.....	77
2.5.3.3	Superfície específica.....	77
2.5.3.4	Densitat real.....	77
2.5.3.5	Anàlisi elemental.....	77
2.5.3.6	Fòsfor extractable.....	77
2.5.3.7	Capacitat de retenció d'aigua.....	78
2.5.3.8	Retentivitat.....	78
2.5.3.9	Conductivitat, pH i capacitat tampó.....	78
2.5.3.10	Hold up dinàmic (DHU) o contingut en aigua.....	79
2.5.3.11	Capacitat d'adsorció.....	79
2.5.3.12	Anàlisi granulomètric.....	79

2.5.4	Caracterització de llits empacats / reactors.....	79
2.5.4.1	Determinació de la densitat aparent del reactor.....	79
2.5.4.2	Determinació de la porositat del llit del reactor.....	79
2.5.4.3	Determinació de pèrdues de càrrega.....	79
2.5.5	Caracterització microbiològica del material de rebliment: Tècnica FISH (fluorescence <i>in situ</i> hybridization).....	80
2.6	Creixement de microorganismes en medi sòlid / líquid	81
2.6.1	Solució general de micronutrients (per cultius líquids i sòlids)	81
2.6.2	Medis de cultiu per preparació de plaques	81
2.6.2.1	Medi pels microorganismes nitrificants.....	81
2.6.2.2	Medi pels microorganismes sulfuro oxidants.....	81
2.6.2.3	Medi pels microorganismes heteròtrofs.....	82
2.6.2.4	Medi per fongs i llevats.....	82
2.6.3	Sembra i recompte en placa.....	82
2.6.4	Medis de cultiu per l'enriquiment de l'inòcul.....	82
2.6.4.1	Solució pels microorganismes heteròtrofs.....	82
2.6.4.2	Solució pels microorganismes sulfuro oxidants.....	83
2.6.4.3	Solució pels microorganismes nitrificants.....	83
2.6.4.4	Solució tampó.....	83
2.7	Contaminants d'estudi	83
2.7.1	α -pinè.....	83
2.7.2	Dimetilsulfur (DMS) i dimetildisulfur (DMDS)	84
2.7.3	Metilisobutilcetona (MIBK)	84
2.7.4	Àcid butíric.....	85
2.7.5	Hexanal.....	85
2.7.6	Etilmercaptà (EM)	86
2.7.7	Sulfur d'hidrògen.....	86
2.7.8	Amoníac.....	87
2.8	Nomenclatura.....	87
2.9	Referències	88

3 AVALUACIÓ DE PROPIETATS CLAU DE MATERIALS DE REBLIMENT EN BIOFILTRACIÓ..... 95

3.1	Resum	95
3.2	Estudi de les propietats físiques i químiques dels materials de rebliment.....	96
3.3	Efecte del contingut en aigua en l'operació de biofiltres	99
3.3.1	Efecte de la presència d'aigua en les pèrdues de càrrega.....	99
3.3.2	Efecte de la presència d'aigua en la capacitat d'adsorció dels materials.....	104

3.4 Despesa econòmica dels materials de rebliment	107
3.5 Conclusions	109
3.6 Nomenclatura.....	111
3.7 Referències	111
4 APLICACIÓ D'UN MATERIAL DE REBLIMENT HÍBRID EN EL TRACTAMENT DE GASOS D'EMISSIONS DE PROCESSOS DE COMPOSTATGE. COMPARACIÓ AMB MATERIALS DE REBLIMENT CLÀSSICS.....	117
4.1 Resum	117
4.2 Material de partida de l'inòcul.....	118
4.3 Enriquiment de l'inòcul	119
4.4 Condicions d'operació.....	123
4.5 Tractament d' NH_3	123
4.6 Taxes de nitrificació i balanços de nitrogen	129
4.7 Tractament dels COVs.....	131
4.8 Evolució de la pèrdua de càrrega als biofiltres.....	132
4.9 Conclusions	134
4.10 Nomenclatura.....	135
4.11 Referències	135
5 AVALUACIÓ DE DOS MATERIALS ORGÀNICS EN EL TRACTAMENT D'UNA MESCLA D'NH_3, H_2S, ETILMERCAPTÀ I ÀCID BUTÍRIC EN BIOFILTRERS PERCOLADORS.....	141
5.1 Resum	141
5.2 Condicions d'operació.....	142
5.3 Inoculació i posada en marxa	143
5.4 Funcionament dels reactors durant el període d'operació.....	143
5.4.1 Eliminació d' NH_3	145
5.4.2 Eliminació d' H_2S	150
5.4.3 Eliminació de COVs.....	155
5.4.4 Efecte de la parada d'aport d'etilmercaptà.....	160
5.4.5 Efecte del temps de residència del gas (EBRT) sobre l'eliminació dels	

contaminants.....	162
5.4.6 Balanços de nitrogen i sofre en estat estacionari.....	165
5.4.7 Efecte d'una parada de curta durada sobre l'eficàcia d'eliminació dels contaminants.....	168
5.4.8 Evolució de la pèrdua de càrrega als biofiltres.....	169
5.5 Conclusions	171
5.6 Nomenclatura.....	172
5.7 Referències	173

6 TRACTAMENT D'UNA MESCLA D'ETILMERCAPTÀ, NH₃ I H₂S EN BIOFILTRES PERCOLADORS AMB MATERIALS DE REBLIMENT DE DIFERENT NATURALES A 181

6.1 Resum	181
6.2 Condicions d'operació.....	182
6.3 Inoculació i posada en marxa	183
6.4 Efecte d'un sistema de control de pH sobre la posada en marxa	184
6.5 Comparativa de la posada en marxa de biofiltres percoladors reblits amb materials de rebliment de diferent naturalesa.....	187
6.6 Estudi del funcionament dels biofiltres percoladors durant períodes llargs d'operació	190
6.7 Influència del EBRT sobre el funcionament dels biofiltres	195
6.8 Producció de CO ₂	199
6.9 Perfils d'eliminació dels contaminants als bioreactors.....	201
6.10 Estudis d'efectes creuats entre els 3 contaminants sobre el seu tractament	203
6.10.1 Disseny experimental.....	203
6.10.2 Paràmetres d'avaluació.....	206
6.10.3 Estudis amb espècies de sofre.....	206
6.10.3.1 Impacte del sulfat	209
6.10.3.2 Impacte del sulfur	209
6.10.4 Estudis amb espècies de nitrogen.....	209
6.10.4.1 Impacte del nitrat	212
6.10.4.2 Impacte del nitrit	213
6.10.4.3 Impacte de l'amoni.....	214
6.11 Estudis poblacionals mitjançant FISH.....	214
6.11.1 Evolució temporal i longitudinal d'espècies sulfuro oxidants al biofiltre.....	215
6.11.2 Evolució temporal i longitudinal d'espècies nitrificants al biofiltre.....	216

6.12	Valoració general.....	217
6.13	Conclusions	218
6.14	Nomenclatura.....	219
6.15	Referències	219
7	CONCLUSIONS GENERALS	227
8	TREBALL FUTUR.....	231

Capítol 0

Marc de la Tesi, Motivacions i Objectius

0 MARC DE LA TESI, MOTIVACIONS I OBJECTIUS

0.1 Marc de la tesi i motivacions

En els darrers 20 anys la creixent conscienciació de la societat i l'escassetat dels recursos naturals en el planeta són un fet, que queden palesos amb la intensificació legislativa en referència a la contaminació atmosfèrica. Les restriccions legislatives i el constant i lògic interès per la reducció de costos van portar al sector medi ambiental al desenvolupament de tractaments biològics avançats per l'eliminació de contaminants dels efluent gasosos. Aquests han demostrat ser capaços de tractar cabals relativament alts amb càrregues de contaminant baixes amb èxit. La biofiltració s'ha erigit com una tècnica de tractament d'emissions gasoses econòmica, sostenible i efectiva. No obstant, la peculiaritat de cada sector fa que no es pugui generalitzar en quan a paràmetres de disseny i operació, i, per aquest motiu, en els darrers anys diversos grups d'investigació han contribuït a l'optimització d'aquesta tecnologia emergent.

La idea inicial de la tesi neix de l'interès d'una empresa del sector medi ambiental per provar l'eficiència d'un material de rebliment innovador, consistent en una matriu d'argil·la recoberta de compost, per l'eliminació dels principals contaminants presents als efluent gasosos emesos en plantes de compostatge i biometanització. En els darrers anys, la biofiltració ha augmentat pel que fa al seu ús en el tractament de les emissions d'indústries tant variades com les plantes de compostatge, indústria del tractament del cuir, tractament de reïnes, etc. No obstant, i tenint en compte que els tractaments fisico-químics clàssics (absorció, adsorció, incineració, etc.) han estat utilitzats habitualment amb bons resultats, la biofiltració és un tractament biològic relativament nou en vies d'expansió, on realment s'aconsegueix eliminar el contaminant de manera sostenible, i on és possible evitar la formació de productes secundaris. Com tota tecnologia novella, els primers estudis, amb l'objectiu de simplificar la realitat, s'han centrat en el tractament d'un únic contaminant. En canvi, com s'ha comprovat en diversos estudis, les emissions industrials estan compostes per una varietat de contaminants molt àmplia. Per aquest motiu, un altre dels propòsits del conveni va ser testar la capacitat d'eliminació d'aquest material de rebliment en biofiltres convencionals tractant una mescla de contaminants habituals en emissions de compostatge. D'altra banda, diversos autors han posat de manifest l'impacte que pot tenir la inoculació de bioreactors amb cultius pre-adaptats. Aquesta estratègia, que pot escurçar significativament les posades en marxa, també es va estudiar.

Seguint en la mateixa línia d'investigació, dos convenis més amb una altra empresa del mateix sector, interessada en el tractament de mescles complexes en biofiltres percoladors, van du a estudiar les interaccions entre tres dels compostos més habituals i

problemàtics en emissions de compostatge: NH_3 , H_2S i etilmercaptà (EM). El darrer és especialment problemàtic pel seu baix llindar de detecció olfactiu. En aquests estudis es va optimitzar l'eliminació simultània d'aquests contaminants estudiant l'efecte de diversos paràmetres d'operació. D'altra banda, s'ha comprovat en diversos estudis els efectes inhibitoris que poden tenir determinades espècies sobre processos de biodegradació, com per exemple, la nitrificació. No obstant, la majoria d'aquests s'han focalitzat sobre un únic procés. En aquest treball es va voler fer un pas més en els estudis d'efectes creuats, i es van dur a terme diversos estudis amb diferents espècies (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} i S^{2-}) amb l'objectiu d'avaluar el seu efecte sobre l'eliminació dels tres contaminants.

0.2 Objectius

En el desenvolupament d'aquesta tesi s'ha intentat donar solució a diverses necessitats observades en equips i instal·lacions a nivell industrial. En aquest sentit, cal destacar el fet d'haver estat en contacte directe amb la realitat industrial, ja que ha permès tenir un concepte més acurat de les necessitats del camp de la biofiltració a escala real. Aquesta visió és la que manca en alguns casos i provoca la pèrdua de perspectiva en l'aplicabilitat real de diversos estudis doctorals. Aquestes necessitats van derivar en diversos estudis, on es van avaluar diferents materials de rebliment clàssics i novedosos en diferents configuracions de bioreactors pel tractament de mescles complexes.

Tot seguit s'exposen els objectius parcials que es van definir al llarg de la tesi:

- Caracteritzar física i químicament els diversos materials de rebliment emprats al llarg de la tesi, per tal de tenir una informació de suport en els resultats obtinguts en la resta de capítols (**capítol 3**).
- Desenvolupar una metodologia per a la fabricació d'un nou material híbrid format per argil·la pirol·litzada recoberta d'una fina capa de compost per a la seva utilització en biofiltres convencionals (**capítol 4**).
- Avaluar la influència d'utilitzar un cultiu específic com a inòcul per a la biodegradació d' NH_3 i una barreja de compostos orgànics volàtils (hexanal, àcid butíric, dimetilsulfur, dimetildisulfur, metilisobutilcetona i α -pinè), comparant el material híbrid inoculat amb el cultiu específic front al material híbrid inoculat amb llots nitrificants d'una estació depuradora d'aigües residuals. També es va dur a terme la comparativa front a un material orgànic clàssic (l'escorça de pi) inoculat amb el cultiu específic (**capítol 4**).

- Estudiar la viabilitat de la fusta de pi i d'álber com a material de rebliment en biofiltres percoladors tractant una mescla complexa, composta per etilmercaptà, àcid butíric, NH_3 i H_2S , durant un període d'operació de gairebé 100 dies en termes d'eficàcia, estabilitat i pèrdua de càrrega. Dur a terme estudis sota condicions transitòries: efecte del temps de residència del gas, efecte d'una parada de curta durada i efecte de la parada de l'aport d'etilmercaptà **(capítol 5)**.
- Estudiar els efectes creuats entre H_2S , NH_3 i l'EM en dos biofiltres percoladors reblits amb fusta d'álber i escuma de poliuretà, mitjançant l'increment de la concentració d'espècies de nitrogen (NH_4^+ , NO_2^- i NO_3^-) i d'espècies de sofre (SO_4^{2-} i S^{2-}) a la fase líquida dels biofiltres percoladors. D'aquesta manera, es va avaluar l'impacte de cada producte de degradació de l' NH_3 i l' H_2S sobre l'eliminació dels tres contaminants. **(capítol 6)**.
- Dur a terme estudis poblacionals de caracterització de la biomassa mitjançant la tècnica FISH (fluorescence *in situ* hybridization). Es va fer un seguiment de l'evolució temporal i longitudinal d'espècies sulfuro oxidants i nitrificants al biofiltre reblit amb escuma de poliuretà **(capítol 6)**.

Capítol 1

Introducció

1 INTRODUCCIÓ

1.1 La contaminació de l'aire

La protecció de l'atmosfera és un tema ambiental que està adquirint gran protagonisme mediàtic i que dominarà les polítiques socials les properes dècades, afectant a sectors tant diversos com el de l'energia, el transport o el desenvolupament agrari. És tant el seu impacte social, que a data d'avui la Organització Mundial de la Salut considera la contaminació atmosfèrica com una de les prioritats mundials en salut (OMS, 2002).

Amb l'objectiu de fer front a aquesta situació, la Unió Europea (UE) ha pres importants mesures durant els darrers 20 anys, com els convenis adoptats en la Conferència de Rio de Janeiro al 1992 o el protocol de Kyoto de 1997. Aquests acords han aconseguit la reducció de les emissions en l'aire i en l'aigua d'una sèrie de contaminants, com el diòxid de sofre (reducció del 50% des de 1980), el plom (reducció del 60% des de 1980), el fòsfor a diverses zones de captació d'aigües (reducció del 30 al 60% des de 1980) i en menor mesura els òxids de nitrogen (NO_x) i els compostos orgànics volàtils (COVs) que van patir una reducció del 14% des de 1990 (Parlament europeu número 4.9.2: "La contaminació atmosfèrica"). No obstant, problemàtiques com la de l'escalfament global del planeta no s'han aconseguit redreçar i el procés gradual d'augment de la temperatura global de la Terra no s'ha aturat. En la darrera cimera l'any 2007, els 27 països que componen la UE van arribar a un acord de referència que superava les recomanacions plantejades en el Protocol de Kyoto per reduir les emissions de gasos d'efecte hivernacle. En aquest acord, els dirigents de la UE van decidir reduir les emissions el 2020 a un 20% respecte a les xifres de 1990 o fins a un 30% si els països que no pertanyen a la UE s'uneixen a aquest acord. També van acordar que les energies renovables (com la solar i l'eòlica) hauran de representar el 20% de l'energia total de la UE el 2020 (un augment del 14%).

Es pot considerar que existeix contaminació atmosfèrica quan es detecta en l'aire la presència de substàncies i formes d'energia que alteren la seva qualitat fins al punt de poder comportar riscos, danys o molèsties greus per a les persones i béns de qualsevol naturalesa. A part de les fonts antropogèniques, la contaminació ambiental es pot originar a partir de certes manifestacions de la naturalesa (fonts naturals). El medi ambient és sovint capaç de restaurar pels seus propis mitjans la contaminació d'alguns compostos, però en moltes ocasions es mostra incapaç de restaurar de forma natural els desajustos provocats per l'activitat humana.

Les fonts antropogèniques més importants són d'origen industrial i de transport. A més del CO₂, els principals contaminants presents a les emissions procedents de fonts fixes, industrials, són el diòxid de sofre (SO₂), els òxids de nitrogen (NO_x), els hidrocarburs (HC), els clorofluorcarburs (CFC) i el metà (CH₄). Cal dir que aquestes emissions són molt variables, depenent en gran mesura de les activitats industrials que s'hi desenvolupen. En aquest apartat es podrien incloure les emissions procedents de les instal·lacions de generació d'energia. D'altra banda, en les emissions procedents de fonts mòbils, transport, a més del CO₂, els principals contaminants són els NO_x, el monòxid de carboni (CO), els HC, les partícules de sutge i l'ozó (O₃).

Com a conseqüència d'això, un dels principals objectius dels estaments encarregats de la protecció del medi ambient és la reducció de les emissions a l'atmosfera de COVs i d'altres compostos perjudicials per a l'esser humà. En els últims temps s'han realitzat nombrosos avenços en els processos productius industrials, que permeten maximitzar els resultats d'una manera neta, amb una menor generació de contaminants i olors. Aquestes alternatives impliquen reduir l'olor abans que aquesta arribi a produir-se. Per a aquells casos en els quals la disminució en l'emissió d'olors no sigui suficient, és necessari escollir el tractament òptim per a cada cas. Actualment, gran part de les tecnologies convencionals de tractament d'emissions de compostos tòxics i olors estan basades en processos que requereixen una elevada demanda energètica. A més, presenten inconvenients relacionats amb la utilització de reactius químics i la generació de subproductes que donen lloc a un encariment dels costos d'operació. La biofiltració ha esdevingut com una alternativa eficaç i sostenible front a les tècniques físico-químiques clàssiques. Diversos estudis han posat de manifest el gran potencial d'aquesta tecnologia que ha estat satisfactòriament utilitzada per eliminar un ampli ventall de contaminants com COVs, NH₃, i compostos sulfurosos entre d'altres (Devinny i col. 1999, Kennes i Veiga, 2001; Pagans i col., 2007; Ramírez i col., 2011). No obstant, hi ha un desconeixement generalitzat dels processos microbiològics que tenen lloc en aquests sistemes biològics i és probable que encara es desconegui el potencial màxim de la biofiltració.

1.2 Legislació sobre la contaminació atmosfèrica

La sensibilitat social envers el problema de la contaminació atmosfèrica s'ha incrementat substancialment, el qual s'ha traduït en una demanda creixent cap a un medi ambient de major qualitat. Paral·lelament, la pressió legislativa s'ha incrementat, establint límits d'abocament més restrictius i afavorint les iniciatives encaminades a reduir aquestes emissions. La promulgació de les esmenes federals sobre aire net (Clean Air Act Amendments) de 1990 als Estats Units, el conveni adoptat en la Conferència de

Rio de Janeiro de 1992 o els acords signats en el Protocol de Kyoto de 1997 són exemples d'aquest fet. També existeixen altres convenis que regulen els límits d'emissió de determinants compostos a nivell internacional, com és el cas del Conveni de Ginebra (per SO₂ i emissions vehiculars), el de Sofia (NO_x) i el de Viena i Montreal (CFCs).

En l'àmbit europeu hi ha diverses directives referents a la protecció de l'atmosfera d'entre les que destaquen la que fa referència al plom en l'aire (Directiva 82/884/C, DOCE núm. L 378 de 3/12/1982), o la que està referida a emissions d'incineradores de residus municipals (Directiva 89/369/CE, DOCE núm. L 163 de 8/9/1989). També s'han promulgat lleis que regulen les emissions en grans instal·lacions de combustió (Directiva 94/66/CE, DOCE núm. 337/1994 de 15/12/1994).

L'UE va promulgar el 1996 una Directiva Marc sobre avaluació i gestió de la qualitat de l'aire, que introdueix nous paràmetres per a la protecció atmosfèrica i amplia el nombre de contaminants a controlar (96/62/CE, el 27/11/76). Posteriorment s'han aprovat la Directiva 99/13/CE, el 29/03/99, que controla les emissions de COVs, la Directiva 99/30/CE, el 22/04/99, que reglamenta les emissions de diòxid de sofre, òxids de nitrogen, partícules i plom, la Directiva 99/32/CE, el 11/05/99, que controla el contingut en sofre dels gasoils, la Directiva 2000/69/CE, del 4/12/00, sobre els valors límit de benzè i monòxid de carboni, la Directiva 2001/80/CE, del 23/10/01, mitjançant la qual es limiten les emissions contaminants a l'atmosfera en grans instal·lacions de combustió, i la Directiva 2001/81/CE, de la mateixa data, sobre màxims nacionals d'emissió de determinats contaminants atmosfèrics.

El buit legal sobre els COVs va quedar parcialment cobert amb l'entrada en vigor de la Directiva 1999/13/CE del 11/03/99, que fixa uns límits d'emissió de COVs per a determinades instal·lacions i activitats industrials relacionades amb la utilització de dissolvents (DOCE núm. 085 de 29/3/1999).

La Directiva de qualitat de l'aire 2008/50/CE, ha estat recentment adoptada com una de les mesures claus resumides en l'Estratègia Temàtica en contaminació ambiental del 2005. El propòsit principal és simplificar la legislació medi ambiental. De fet, fusiona en un únic text els continguts de la Directiva Marc, les tres primeres directives específiques i les decisions del Consell de la UE. L'objectiu és establir un intercanvi recíproc de dades i informació des de xarxes i estacions individuals de mesures ambientals entre els Estats Membres (Decisió 97/101/CE, i esmenada en la Decisió 2001/752/CE).

La nova directiva no canvia els estàndards de qualitat de l'aire ni els principals continguts de la legislació prèvia, però introdueix petits canvis sobre els criteris d'avaluació, les contribucions naturals als nivells de contaminació i les excepcions o

derogacions al compliment dels valors límits en condicions particulars. Considerant que la fracció de partícules fines suposa un risc important per a la salut pública, s'introdueixen noves previsions sobre el control i monitoratge de la PM2.5 (matèria particulada respirable, inferior a 2.5 µm). El primer propòsit és reduir les concentracions en zones urbanes i monitorar àrees amb poblacions superiors als 100000 habitants considerant un valor mig en 3 anys. Durant el període 2010-2020 s'ha d'aconseguir una reducció de l'exposició tant elevada com sigui possible. A partir del 2015, la concentració màxima permesa serà de 20 µg m⁻³. El segon propòsit és establir un valor objectiu de 25 µg m⁻³ pel 2010 i un límit de 25 µg m⁻³ pel 2015 en qualsevol lloc, zona urbana o no.

A Espanya, la Llei del 22 de Desembre de 1972 de protecció del mitjà atmosfèric, encara vigent, suposa el punt de partida de la legislació mediambiental moderna espanyola. Aquesta llei, presentada com a declaració d'intencions, no mencionava casos concrets ni límits d'emissions. Posteriorment, la promulgació de la Constitució Espanyola de 1978 i l'adhesió a la Comunitat Econòmica Europea en 1985 van fer necessària la reformulació de la gestió mediambiental. Des de l'any 1985, més d'una dotzena de Reials Decrets en matèria de contaminació atmosfèrica han estat aprovats a Espanya. El 1996 es va publicar el Reial Decret 2102/1996, el 20/09/96, que regula les emissions de COVs resultants de l'emmagatzematge i distribució de gasolina des de terminals a estacions de servei (BOE núm. 259 de 26/10/1996). El 2003 es va publicar el Decret 117/2003, que estableix limitacions en les emissions de COVs degudes a l'ús de dissolvents en determinades activitats (BOE núm. 33/2003 de 7/2/2003).

Pel que fa a legislació en l'àmbit autonòmic, la Constitució Espanyola, en el seu article 149.1.23a, dona les competències a les Comunitats Autònomes a establir normes addicionals de protecció mediambiental. En el cas de Catalunya, aquest dret apareix recollit en l'article 144 del seu Estatut d'Autonomia, que fa referència al medi ambient, als espais naturals i a la meteorologia. És en l'apartat 1h d'aquest article on es tracta "la regulació de l'ambient atmosfèric i de les diverses classes de contaminació d'aquest, la declaració de zones d'atmosfera contaminada i l'establiment d'altres instruments de control de la contaminació, amb independència de l'administració competent per a autoritzar l'obra, la instal·lació o l'activitat que la produeixi". Decrets com el 322/1987, del 23/09/87, d'aplicació de la llei 22/1983, del 21/11/83, s'ocupen de la protecció de l'ambient atmosfèric (DOGC 919, 25/11/1987). Altres com el Decret 398/1996, del 12/12/96, s'ocupen de la regulació del sistema de plans graduals de reducció d'emissions a l'atmosfera (DOGC 2294, 28/12/1996). El 13/06/05 es va presentar l'esborrany de l'avantprojecte de llei contra la contaminació odorífera. Aquesta norma pretén donar resposta a la demanda social existent per a la regulació de les olors, que s'ha posat de manifest mitjançant la Resolució número 1737/VI del Parlament de Catalunya, que insta el Govern a regular aquesta matèria, i mitjançant les diverses peticions del Síndic de Greuges en aquest sentit. També neix com a resposta a les

diverses sol·licituds d'assistència tècnica que el Departament de Medi Ambient rep dels ajuntaments. El caràcter d'aquesta Llei és bàsicament preventiu sobre les activitats potencialment generadores de contaminació odorífera. En aquest sentit, la Llei fixa valors objectiu d'immissió d'olor que han d'assolir les activitats en les àrees que requereixen més protecció contra l'olor, com són les àrees residencials, mitjançant l'ús de la millor tecnologia disponible i l'aplicació de bones pràctiques de gestió, o bé mitjançant la implantació de mesures correctores. Aquesta Llei també preveu, a més de l'actuació individual sobre les fonts d'olor, el procediment per abordar la contaminació odorífera que es pot produir a escala territorial, ja sigui per la presència de més d'una font emissora d'olor o a causa d'un origen desconegut. Aquesta circumstància s'aborda mitjançant la declaració de Zona d'Olor de Règim Especial.

En el cas del control de les olors, aquestes constitueixen un factor de contaminació recollides a la Llei 22/1983 i també es consideren a la Llei 3/1998. La primera normativa, tant a nivell estatal com europeu, data de l'any 2001. El baix nivell de legislació en aquest àmbit és degut a la dificultat tècnica per mesurar objectivament els nivells d'olors. En aquest sentit, en 1990 es decideix dins de l'entorn de la UE, l'elaboració d'una norma per a la determinació de la concentració d'olor. La norma europea prEN 13725:1999 E "*Air quality-Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry*" regula el mètode estàndard de determinació d'olors. L'adaptació a nivell estatal va donar lloc a l'any 2004 a la norma UNE-EN 13725 "Calidad del aire. Determinación de la concentración de olor por olfactometría dinámica" amb l'objectiu d'abordar objectivament els problemes de contaminació ambiental per olors. Aquesta normativa contempla la presa de mostres, la quantificació i el càlcul de les emissions d'olors dels focus.

1.3 Sistemes de tractament d'emissions gasoses

Els principals mètodes de tractament de corrents gasoses s'agrupen en tècniques fisico-químiques (absorció, adsorció, condensació, incineració tèrmica o catalítica, tractament amb agents químics i d'altres tecnologies) i tècniques biològiques (biofiltres convencionals, biofiltres percoladors, bioentadors i d'altres).

Les tecnologies tradicionals per a la depuració d'aire contaminat es basen en principis físico-químics. Entre les avantatges que presenten aquestes tècniques destaquen la seva capacitat de tractar amplis rangs de concentració i la seva elevada eficàcia, independentment de la toxicitat del contaminant (Veiga i col., 1996). A més, en certs casos com la condensació, permeten recuperar parcial o totalment el tòxic, el que les fa especialment interessants quan existeix la possibilitat de reutilitzar el compost o bé quan aquest presenta un valor econòmic elevat. No obstant, els costos associats a aquestes

tecnologies solen ser alts i, en molts casos, aquestes tecnologies es limiten a transferir el contaminant d'una fase a una altra fase, on posteriorment caldrà dur a terme un post tractament.

D'entre aquestes tecnologies clàssiques, les més àmpliament utilitzades són l'absorció, l'adsorció, la condensació i la incineració. D'altra banda, en els darrers anys, nous sistemes de tractament com ara la filtració mitjançant membranes semipermeables o l'oxidació ultraviolada, estan adquirint més protagonisme. És habitual que aquestes tecnologies es combinin entre si, fins i tot amb tractaments biològics, a fi d'incrementar l'eficàcia global del tractament (Kennes i col., 2001). Diversos factors s'han de tenir en compte en el moment d'escollir un tractament, entre els que destaquen la naturalesa del contaminant a tractar, la seva concentració, el cabal de gas, els nivells d'eliminació requerits i el cost global del tractament.

Existeixen uns rangs força definits en els que és més rentable aplicar un o altre tractament. Com es pot observar en la Figura 1.1 (Kennes i Veiga, 2001), els mètodes biològics funcionen eficientment a un rang més ampli de cabals que qualsevol de la resta de tecnologies físico-químiques, sent especialment adients pel tractament de cabals elevats. Tot i així, el rang de concentració de contaminant sobre el que poden actuar és relativament limitat, restringint-se a valors mitjans-baixos de càrrega de tòxic (Veiga i col., 1996). A més, els bioreactors no són adequats pel tractament de gasos que continguin elevades concentracions de compostos amb cert valor, que convingui recuperar (Kennes i Thalasso, 1998). D'altra banda, els mètodes oxidatius o catalítics són més rentables normalment per concentracions elevades.

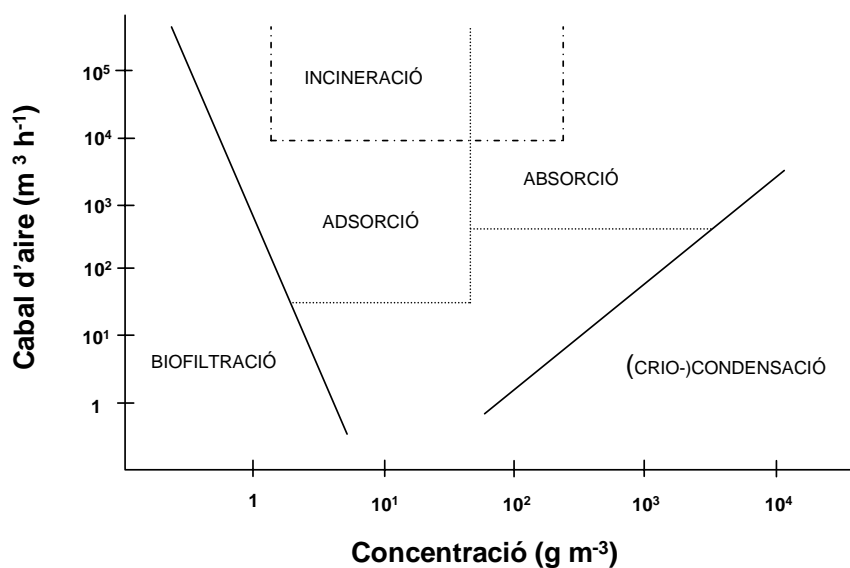


Figura 1.1 Rangs de concentració i cabals més idonis per diferents tractaments d'efluents gasosos

1.3.1 Tècniques físico-químiques

1.3.1.1 Absorció

L'absorció consisteix en la transferència del contaminant de la fase gas a una fase líquida no volàtil, gràcies al gradient de concentració existent entre les dues fases. L'eficàcia d'aquesta tècnica ve determinada per l'afinitat del tòxic per la fase líquida. L'aigua és un dels absorbents més utilitzats per criteris econòmics i la relativa facilitat dels tractaments posteriors. En el cas de compostos hidrofòbics, la transferència a la fase líquida es pot afavorir mitjançant l'ús de dissolvents orgànics com per exemple l'oli de silicona (Devinny i col., 1999). Sovint, el principal inconvenient és que el tòxic es transfereix a una nova fase en lloc d'aconseguir la seva degradació, de manera que el problema de contaminació persisteix. Tanmateix, això pot suposar un avantatge en el cas que es desitgi recuperar la substància (Kennes i col., 2001). En cas contrari, una vegada transferit el contaminant al líquid es requereix una etapa de post tractament, que es pot dur a terme mitjançant incineració, biodegradació, etc. Malgrat que aquesta tecnologia no precisa d'un equipament costós, implica unes despeses d'operació elevades (Webster i Devinny, 1999). Aquesta tecnologia s'aplica pel tractament de cabals entre 3400 i 170000 m³ h⁻¹ i un rang de concentracions entre 500 i 5000 ppm_v (Khan i Ghoshal, 2000). Una alternativa a l'absorció amb aigua és l'absorció reactiva o tractament amb agents químics. Aquest altre tipus d'absorció tampoc estalviaria una etapa de post tractament ja que en el llit es tindria l'absorbent juntament amb els compostos secundaris generats. Els agents oxidants s'addicionen directament a la font d'olors, on reaccionen amb els compostos presents en la corrent d'aire oxidant-los. En aquest tipus de tractament els costos d'operació són més elevats.

1.3.1.2 Adsorció

En el cas de l'adsorció, el principi de funcionament és la transferència del tòxic de la fase gasosa a una fase sòlida. L'adsorció es dur a terme en llits fixos o fluïditzats de material porós, amb materials com ara la zeolita o el carbó actiu. Malgrat ser una de les tecnologies més àmpliament utilitzades, el seu ús no és el més aconsellable per eliminar compostos orgànics de volatilitat molt alta, ja que la seva tendència a fixar-se sobre superfícies sòlides és generalment baixa. Una vegada que el llit porós ha assolit el seu límit d'adsorció, el material pot ser regenerat (Kennes i col., 2001), pel que s'aconsella treballar amb contaminants molt volàtils per afavorir la desorció. Aquesta pot realitzar-se mitjançant diferents mètodes: amb tractament tèrmic, utilitzant vapor, gasos inerts, etc. En qualsevol cas, en molts casos resulta més econòmic rebutjar o incinerar el material (Deshusses, 1994). En el cas que el llit es regeneri amb vapor, després de la desorció s'obindrà una aigua residual que caldrà depurar novament. Aquesta tecnologia s'aplica en corrents de gas amb un cabal i una càrrega de contaminant moderats. El

principal inconvenient que presenta aquesta tecnologia és que no suposa l'eliminació del contaminant, sinó que es limita a transferir-lo a una altra fase.

1.3.1.3 Condensació

La condensació dels gasos contaminants es dur a terme mitjançant el descens de la temperatura i/o l'augment de la pressió del corrent de gas, que afavoreix el seu pas a la fase líquida. A causa de l'elevada despesa econòmica que implica aquesta tecnologia, el seu ús es restringeix únicament pel tractament de gasos amb elevades concentracions de contaminants que interessa recuperar (Devinny i col., 1999). Habitualment la condensació es realitza a temperatures inferiors als 0° C, incrementant les despeses d'operació a mesura que la temperatura de treball disminueix (Veiga i col., 1996). Tot i així, en molts casos, la reducció en la concentració del contaminant no és suficient, pel que es requereixen tractaments addicionals. Cal destacar la selectivitat del procés i el fet que permeti separar compostos de molt baix pes molecular, difícilment separables amb altres tractaments. No obstant, els alts costos d'inversió i manteniment limita la seva aplicabilitat en l'eliminació de compostos a baixes concentracions o no molt tòxics. Actualment s'estan estenent les tecnologies de condensació criogènica, on s'utilitza nitrogen o diòxid de carboni (Veiga i col., 1996).

La tecnologia de membranes, basada també en la condensació, és un sistema relativament nou, desenvolupat bàsicament pel tractament de COVs. Inicialment aquesta tècnica va ser utilitzada als anys 60 per processos de dessalinització (Khan i Ghoshal, 2000). El procés es basa en la compressió i condensació del corrent de gas a tractar, amb l'objectiu d'aconseguir una fase líquida de la que es poden separar els COVs. El líquid es fa passar per una sèrie de membranes permeables al contaminant, mitjançant un increment de pressió que permet obtenir un corrent net. La tecnologia de membranes és aplicable per corrents de cabals moderats amb altes càrregues de contaminant. Cal destacar que aquesta tecnologia ha obtingut bons resultats en el tractament de certs compostos clorats, a més de presentar elevades eficàcies d'eliminació quan les concentracions de tòxic superen les 10000 ppm_v (Kennedy i col., 2001).

1.3.1.4 Incineració

Aquest tractament es basa en la combustió del gas a elevades temperatures. Malgrat els seus elevats costos energètics es tracta de la tècnica físico-química més àmpliament utilitzada, ja que permet la depuració de grans cabals d'aire, fins i tot en presència de barreges complexes de tòxics. Com a aspectes positius, cal destacar que es tracta d'un sistema bastant senzill i efectiu per a la majoria dels compostos. A més, la petjada de construcció és relativament petita i la calor generada pot contribuir en beneficis

econòmics. Els sistemes es dissenyen per tractar cabals entre 1700-850000 m³ h⁻¹ i concentracions de COVs entre 800 i 1000 ppm_v. Els temps de residència habituals es situen entre els 0.3 i 2 s (Khan i Goshal, 2000). No obstant, a diferència dels anteriors tractaments, no permet la recuperació del contaminant. Existeixen dues variants (Veiga i col., 1996; Webster i Devinny, 1999; Kennes i col., 2001): la incineració tèrmica, que es realitza en la majoria dels casos a temperatures compreses entre 700 i 1400° C i la incineració catalítica, on es treballa a temperatures entre 300 i 700° C, amb un catalitzador en la unitat de combustió. Aquests solen ser metalls (platí, pal·ladi, coure, etc.) o òxids de metalls (de cobalt, manganès, etc.).

Sota condicions ideals, els productes resultants de la incineració són bàsicament aigua i diòxid de carboni. No obstant, una combustió incompleta pot generar subproductes perillosos com ara dioxines o monòxid de carboni i en el cas de presència de compostos amb sofre o nitrogen, es poden generar òxids de nitrogen i sofre (Devinny i col., 1999). Factors clau per aconseguir una combustió total són el temps de residència del gas, el grau de mescla i la concentració de contaminant. A més és necessari optimitzar la temperatura de combustió i la relació temps/temperatura, paràmetres que es veuen influïts per la naturalesa dels contaminants (Veiga i col., 1996).

1.3.1.5 Altres tecnologies

Una alternativa interessant és l'oxidació ultraviolada. En aquesta tecnologia, l'eliminació dels contaminants es dur a terme per mitjà de l'acció combinada de llum ultraviolada i gasos oxidants, com l'ozó o els peròxids. El procés sol anar seguit d'una etapa de post tractament, a fi d'incrementar l'eficàcia global de la depuració (Kennes i col., 2001).

Cal destacar noves tecnologies que s'estan aplicant en el tractament de COVs recalcitrants com el tractament amb plasma no tèrmic (Gallego i col., 2010). Tot i ser una tecnologia molt innovadora, que encara es troba en vies de desenvolupament, aquests estudis pretenen optimitzar aquesta tecnologia per tal d'utilitzar-la com a pre-tractament en bioreactors on es tractin COVs recalcitrants amb l'objectiu d'aconseguir transformar aquests contaminants en compostos més biodegradables que es puguin eliminar posteriorment en els bioreactors. D'altra banda, An i col. (2010a) estan estudiant una nova tecnologia per tal de minimitzar les emissions d'olors generades en sediments orgànics provinents d'aigües residuals mitjançant una mètode que consisteix en una combinació d'un reactor bioelèctric i un reactor electro-químic. Aquest sistema s'utilitza com a biosensor capaç d'indicar el potencial de producció d'olors d'uns residus determinats, com a tècnica de control, que permetria reduir emissions odoríferes.

1.3.2 Tècniques biològiques

Els sistemes biològics són àmpliament utilitzats pel tractament d'aigües residuals, on han demostrat ser tractaments eficaços, ambientalment respectuosos i econòmicament viables. No obstant, no ha estat fins les últimes dècades quan les tecnologies biològiques han estat considerades una alternativa competitiva als tractaments convencionals. En alguns països europeus, Japó i als EEUU, fa relativament pocs anys que s'està apostant fortament per l'aplicació d'aquestes tecnologies biològiques pel tractament de contaminants en fase gas. Els bioreactors es venen utilitzant de manera habitual per aquesta aplicació des dels anys 50. Els primers bioreactors eren simples llits reblits d'un material orgànic, com terra o torba, i s'utilitzaven principalment per eliminar compostos d'olor desagradable (Andrews i Apel, 1999). Les primeres referències a la construcció de biofiltres daten de 1959, on en una planta de tractament d'olors a Alemanya es va instal·lar un llit de terra (Devinny i col., 1999). A partir dels anys 80 el seu ús es va generalitzar per a l'eliminació d'una gran varietat de substàncies gasoses. Paral·lelament es van desenvolupar nous sistemes més complexos i es va estendre l'ús de rebliments inerts. En l'actualitat la biofiltració és una tecnologia reconeguda, l'aplicació de la qual s'estén a un ampli espectre d'indústries tant pel control d'olors com per a l'eliminació de gran quantitat de contaminants orgànics i inorgànics (Zilli i Converti, 1999). En indústries com les de processat de plàstics i polímers, de polpa i paper, de substàncies químiques, de reines, d'olis i greixos, tèxtils, etc (Veiga i col., 1998; Guilbault, 2002) s'està aplicant el tractament de gasos mitjançant bioreactors amb èxit.

D'altra banda, a data d'avui, a nivell estatal aquests sistemes estan encara en expansió a nivell industrial, i són instal·lats principalment en plantes depuradores o de compostatge. Cal dir que més de la meitat dels bioreactors arreu del món es troben en plantes de tractament d'aigües i de compostatge (Van Groenestijn i Kraakman, 2005). Aquestes tecnologies es basen en la capacitat que presenten certs microorganismes per utilitzar els contaminants emesos a la fase gas com a font d'energia i, en ocasions, de carboni (Devinny i col., 1999). Es tracta de tractaments més complexos i desconeguts en comparació als tractaments clàssics, que presenten certes avantatges pel tractament d'efluents biodegradables de concentracions de contaminant relativament baixes. A tot això es suma el fet que siguin tractaments generalment més rentables que les alternatives fisico-químiques, i sostenibles ja que es redueix en gran mesura la producció de productes secundaris. Ottengraf (1987) va estimar que, a moltes de les plantes de tractaments biològics instal·lades a Holanda, el cost de depuració de les emissions gasoses era entre 2 i 40 vegades menor del que seria en el cas d'aplicar tecnologies fisico-químiques. En qualsevol cas, els costos associats a la biofiltració depenen de diversos factors, com el cabal d'aire a tractar, la seva càrrega de contaminant o la necessitat d'acoblar sistemes annexos al reactor (Veiga i col., 1998). D'acord amb Devinny i col. (1999), les tecnologies biològiques són favorables

econòmicament sempre que el cabal d'aire es trobi entre els 10^3 i els $5 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ i la concentració de contaminant no sigui major d' 1 g m^{-3} . No obstant, existeixen en l'actualitat bioreactors industrials que operen amb elevades eficiències sota cabals superiors a $10^5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (Dragt, 1992; Kennes i Thalasso, 1998).

1.3.2.1 Tipus de bioreactors

Els tres tipus bàsics de bioreactors utilitzats en els tractaments biològics són els biofiltres convencionals, els biofiltres percoladors i els bioentadors.

Biofiltres convencionals

En termes generals, un biofiltre convencional (Figura 1.2) consisteix en un reactor empaquetat amb un material de rebliment (generalment orgànic) que serveix de suport pel creixement d'una biopel·lícula. El corrent d'aire passa a través del llit fix i el contaminant és transferit de la fase gas a la biopel·lícula per absorció. En la biopel·lícula, la difusió i la biodegradació tenen lloc simultàniament. D'aquesta manera, en la biofiltració, s'utilitza l'activitat metabòlica dels microorganismes per degradar contaminants que esdevenen la font d'energia pel seu creixement. El corrent d'entrada es pot humidificar prèviament en una columna d'humidificació, i el reactor es pot regar en discontinu periòdicament per assegurar unes condicions òptimes per a l'activitat dels microorganismes. Aquest tipus de configuració és especialment adient pel tractament de compostos relativament poc solubles en aigua amb una constant de Henry inferiors a 1 (Kennes i col., 2009). Per contra, al no existir una fase líquida en recirculació, aquesta configuració no es recomana pel tractament de contaminants que acidifiquin notablement el medi, com per exemple en el cas de compostos clorats. La principal desavantatge d'aquest bioreactor és la dificultat de controlar variables d'operació com per exemple el pH.

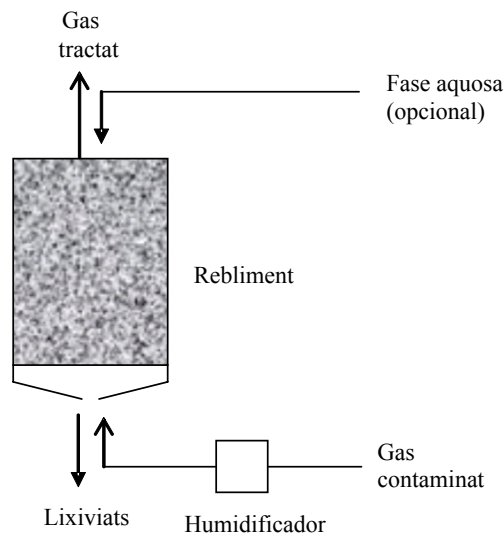


Figura 1.2 Esquema d'un biofiltre convencional (adaptat de Prado, 2006)

Biofiltres percoladors

Les principals diferències entre els biofiltres percoladors (Figura 1.3) i els convencionals són la presència d'una fase líquida en continua recirculació sobre el rebliment i la utilització, majoritàriament, de materials de rebliment sintètics. Aquests materials proporcionen una major durabilitat pel fet de tenir una resistència mecànica superior. El fet de tenir una fase líquida en constant recirculació evita la necessitat d'incrementar el percentatge d'humitat al corrent d'entrada mitjançant una columna d'humidificació. D'altra banda, la fase líquida es renova periòdicament per mitjà d'un corrent d'entrada, que proporciona els nutrients necessaris pel creixement de la biomassa. Aquesta renovació permet tractar majors càrregues de contaminants sense problemes d'inhibició per acumulació dels productes de degradació biològica, com pot succeir en els biofiltres convencionals (Yang i Allen, 1994).

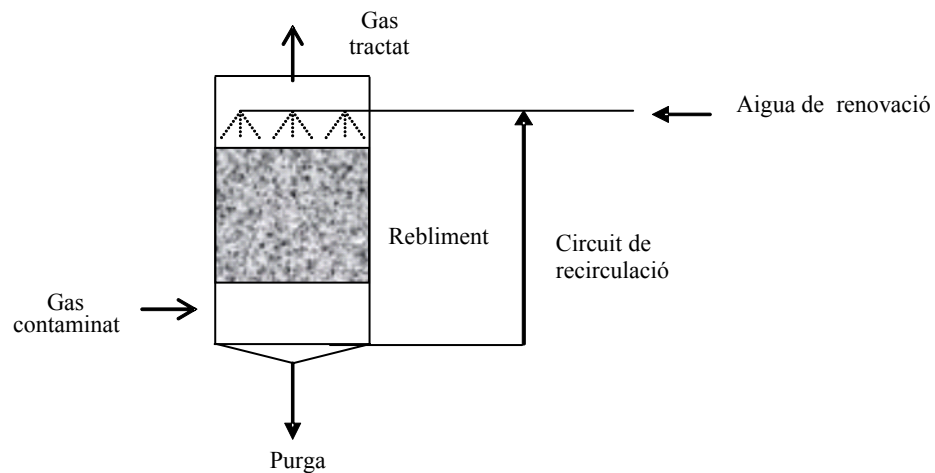


Figura 1.3 Esquema d'un biofiltre percolador (adaptat de Prado, 2006)

No obstant, un problema habitual d'operació dels biofiltres percoladors és l'excessiu creixement de biomassa dins el llit, amb la conseqüent colmatació del mateix (Kennes i Thalasso, 1998).

Biorentadors

Un bioorentador consta de dos compartiments (Figura 1.4): una columna d'absorció, amb o sense rebliment, on el contaminant és transferit de la fase gas a una fase líquida; i un reactor biològic de mescla, on es produeix la degradació biològica. Aquest sistema no és apropiat per contaminants poc solubles ja que la seva eficàcia depèn de la transferència en la columna d'absorció. Per aquest motiu es recomana pel tractament de contaminants amb constants de Henry inferiors a 0.01 (Kennes i Thalasso, 1998). Els bioorentadors han estat utilitzats per tractar contaminants que no poden ser eliminats mitjançant altres sistemes (Parker i col., 1998).

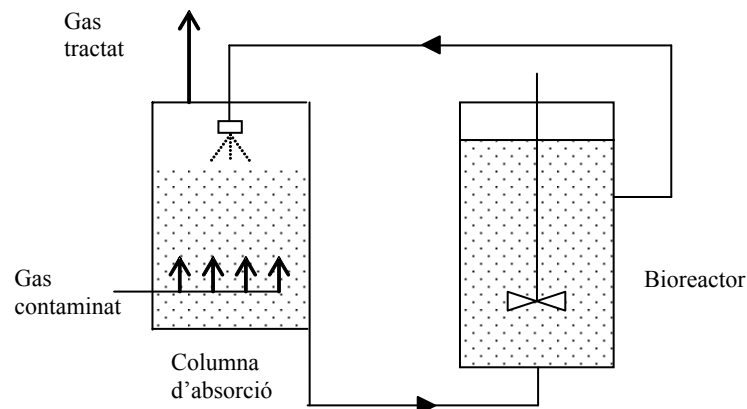


Figura 1.4 Esquema d'un bioorentador típic (adaptat de Prado, 2006)

Aquests bioreactors ofereixen certes avantatges respecte els sistemes biològics amb biomassa fixada, ja que resulta més fàcil controlar-ne el pH, la temperatura, el balanç de nutrients i l'eliminació dels productes de degradació dels microorganismes. No obstant, porta associat elevats costos de posada en marxa i operació. D'altra banda, en comparació als biofiltres convencionals i percoladors, els bioreactors poden operar a majors càrregues volumètriques de contaminants, fins a 8 vegades superiors que en biofiltració (Kennedy i Veiga, 2001).

1.3.2.2 Avaluació del funcionament de bioreactors de llit fix

És habitual l'ús d'una sèrie de paràmetres per descriure i avaluar el comportament d'un bioreactor pel tractament de corrents gasosos contaminats. Tot seguit es descriuen els més importants.

Càrrega de tòxic (C)

Es defineix com la massa de contaminant que s'alimenta al reactor per unitat de volum de rebliment del mateix i per unitat de temps. En l'equació 1.1 es presenta l'expressió de la càrrega de contaminant $[M L^{-3} t^{-1}]$ on V és el volum útil del reactor $[L^3]$, Q és el cabal d'aire $[L^3 t^{-1}]$ i C_{ent} és la concentració de contaminant a l'entrada del reactor $[M L^{-3}]$.

$$C = \frac{C_{ent} \cdot Q}{V} \quad \text{Eq. 1.1}$$

Capacitat d'eliminació (CE)

Es defineix com la massa de contaminant degradat per unitat de volum de reactor i per unitat de temps, equació 1.2, on C_{sort} és la concentració de contaminant a la sortida del reactor $[M L^{-3}]$.

$$CE = \frac{(C_{ent} - C_{sort}) \cdot Q}{V} \quad \text{Eq. 1.2}$$

Eficàcia d'eliminació (EE)

Es defineix com la fracció de contaminant eliminat al bioreactor, expressat en percentatge (equació 1.3).

$$EE(\%) = \frac{(C_{ent} - C_{sort})}{C_{ent}} \cdot 100 \quad \text{Eq. 1.3}$$

Tant l'EE com la CE són utilitzades per avaluar i descriure el funcionament d'un bioreactor. Tot i així, l'EE aporta una informació incompleta, ja que no considera la concentració de contaminant a tractar, el cabal de gas ni les dimensions del reactor. Per tant, no és un paràmetre adequat per comparar el funcionament de diferents sistemes de biofiltració. Habitualment, ambdós paràmetres s'inclouen simultàniament amb l'objectiu de donar una lectura global del funcionament del bioreactor.

1.3.2.3 Paràmetres d'operació d'un bioreactor de llit fix

A continuació es presenten els principals paràmetres d'operació d'un bioreactor.

Temps de residència en el llit buit (EBRT)

Es defineix com el temps mig que triga un determinat volum de gas en travessar l'interior del reactor assumint que no existeix rebliment (equació 1.4).

$$EBRT = \frac{V}{Q} \quad \text{Eq. 1.4}$$

Depenent del grau de biodegradabilitat dels compostos que s'estiguin tractant, interessarà operar a EBRT més alts o més baixos per tal d'assegurar la completa eliminació. Els valors típics de temps de residència van des d'uns 25 segons pel tractament d'olors i baixes càrregues de COVs fins a temps superiors a un minut per a la depuració de compostos més recalcitrants.

Contingut en aigua

En general, els microorganismes tenen uns requeriments elevats d'aigua. Per aquest motiu, es considera el contingut en aigua en els bioreactors com un dels paràmetres més rellevants en el procés de biofiltració (Swanson i Loehr, 1997; van Lith i col., 1997). Al voltant del 75% dels problemes registrats en el camp de la biofiltració són conseqüència d'un control deficient del contingut en humitat dels llits (Sun i col., 2002). La humitat afecta a la transferència del contaminant de la fase gas a la biopel·lícula, així com a les propietats físiques del medi. Una falta d'humitat en un biofiltre pot provocar un dessecament del rebliment, que afavoreixi la formació de canals preferents, amb la conseqüent reducció de l'activitat biològica. Per tant, és interessant treballar amb materials que tinguin capacitats de retenció d'aigua elevades. Els materials orgànics típics poden retenir entre un 40 i un 80% d'aigua (en pes) quan estan saturats (Swanson i Loehr, 1997). D'altra banda, un excés d'aigua pot provocar altes pèrdues de càrrega, formació de zones anaeròbies o la reducció del temps mig de residència de l'aire, el que comportaria també una disminució de l'eficàcia del tractament (Ottengraf, 1987).

Aport de nutrients

Els microorganismes immobilitzats en els materials de suport, a banda d'utilitzar el contaminant com a font d'energia i matèria per créixer, requereixen nutrients minerals i elements traça per mantenir una activitat òptima durant un temps prolongat. Hi ha espècies que fins i tot necessiten l'aport de vitamines que no són capaços de sintetitzar ells mateixos (Devinny i col., 1999). Com a norma general, es considera que la relació DBO:nitrogen:fòsfor ha de ser de l'ordre de 100:5:1. Existeixen diversos estudis sobre la concentració de nutrients en el medi i el seu efecte sobre l'activitat microbiana (Weckhuysen i col., 1993; Morgenroth i col., 1996; Gribbins i Loehr, 1998; Moe i Irvine, 2001, Sakuma i col., 2006; Maestre i col., 2007).

La majoria dels materials de rebliment d'origen orgànic utilitzats en biofiltres convencionals no requereixen un aport extra de nutrients. No obstant, l'aport extra de nutrients en biofiltres amb medi orgànic ha resultat ser una bona estratègia per millorar l'operació dels biofiltres (Song i col., 2003; Maestre i col., 2007). En canvi, l'aport de nutrients als biofiltres percoladors, reblits amb materials inorgànics, resulta indispensable. En molts experiments, s'aprofita l'aport extra de nutrients per afegir altres compostos que permetin regular altres paràmetres d'operació com per exemple el pH (Yani i col., 1998). No obstant, l'aport de nutrients porta generalment associat un increment sobre les despeses econòmiques a tenir en compte.

pH

Un dels problemes més comuns en sistemes de biofiltració és la caiguda de pH com a resultat de la producció d'intermedis de degradació de caràcter àcid, fet habitual en el tractament d'hidrocarburs halogenats, compostos nitrogenats o sulfurats, alguns COVs, etc. Variacions del pH en el medi poden contribuir en la pèrdua d'activitat microbiana, que pot repercutir directament sobre l'eficàcia del tractament.

Cada espècie de microorganisme té un rang de pH òptim de treball i pot patir fenòmens d'inhibició o lisi fora d'aquest. Per aquesta raó, és important assegurar una certa estabilitat en el valor de pH al bioreactor degut a la baixa tolerància d'una gran varietat de microorganismes a variacions superiors a 2-3 unitats de pH (Kennes i Veiga, 2001). Un cas molt habitual és la sensibilitat dels microorganismes nitrificants a l'acidificació del medi, que pot du a la inhibició parcial o total del procés de nitrificació (Chung i col., 2001; Park i col., 2007). Per aquest motiu es recomana operar en un rang de pH entre 6 i 9 amb microorganismes nitrificants (Blackall i Burrell, 1999; Jiang i col., 2009a). Per contra, espècies com les sulfuro oxidants presenten una major tolerància a les variacions de pH, i tot i que existeixen bacteries degradadores de sofre que poden tolerar rangs de pH entre 1 i 10 (Robertson i Kuenen, 2002), Jiang i col. (2009a) van observar un millor funcionament d'un biofiltre percolador tractant una mescla d'H₂S i NH₃ operant en un rang entre 6 i 8. D'altra banda, la major part dels microorganismes creixen en un rang comprès entre 4 i 8, mentre que hi ha microorganismes com els llevats, que poden créixer sota condicions més àcides a pHs entre 2 i 7 (Kennes i Veiga, 2001). Per mantenir el pH controlat als bioreactors és convenient seleccionar un rebliment amb bona capacitat tampó o bé afegir periòdicament substàncies químiques reguladores del pH (Kennes i Thalasso, 1998; Yani i col., 1998).

Temperatura

La majoria dels estudis de biofiltració s'han dut a terme sota condicions mesòfiles (Kennes i Veiga, 2001), sovint a temperatura ambient ja que la majoria dels microorganismes creixen sota aquestes condicions. No obstant, Lehtomäki i col. (1992) van comprovar que el fet de treballar en ambients freds (0 °C) i a càrregues intermitents no tenia un efecte significatiu sobre el procés de purificació global, sempre i quan la temperatura del gas a l'entrada fos prou alta (24-37 °C). D'altra banda, Kong i col. (2001) van dur a terme estudis a temperatures de fins a 70 °C obtenint capacitats d'eliminació de metanol superiors a 100 g m⁻³ h⁻¹. En estudis més recents s'ha observat que l'increment de 5 °C en el corrent d'aire d'entrada pot incrementar en un 20% l'EE del toluè (Shareefdeen i col., 2009). Tot i així, cal tenir en compte que una temperatura

alta afavoreix el dessecament del rebliment, fent necessari un aport extra de líquid al bioreactor, i en casos de temperatura excessiva, pot provocar la desnaturalització d'enzims o proteïnes o la descomposició d'altres components cel·lulars dels microorganismes, que podria dur a la caiguda de l'activitat metabòlica i, en conseqüència, disminuir l'eficàcia del bioreactor.

Pèrdua de càrrega

La pèrdua de càrrega es defineix com la diferència de pressió entre l'aire a l'entrada i a la sortida del reactor. El problema de pèrdua de càrrega i l'aparició de camins preferents en bioreactors no solen aparèixer fins passat un cert temps d'operació, durant el qual els microorganismes es desenvolupen al bioreactor. El creixement de biomassa contribueix a la disminució de l'àrea de contacte entre el contaminant i la biopel·lícula, el que pot provocar la disminució de l'EE (Alonso i col., 1998). No hi ha uns valors típics estipulats però es pot dir que un biofiltre que no presenti problemes operacionals rarament superarà uns pocs centímetres de columna d'aigua per metre de rebliment.

Els paràmetres que afecten a la pèrdua de càrrega són bàsicament el cabal d'aire, el tipus de material de rebliment, el temps total d'operació del reactor, la quantitat de biomassa i el contingut d'aigua d'aquest (Ottengraf, 1987; Kennes i Thalasso, 1998). Des del punt de vista econòmic, és important escollir un rebliment que pugui operar durant el major temps possible sense patir pèrdues de càrrega importants, ja que una de les majors despeses energètiques són les dels sistemes d'impulsió dels gasos a través dels biofiltres, que són funció de la resistència que presenta el rebliment al flux d'aire (Gabriel i Deshusses, 2004).

Tipus de contaminant

Existeix una àmplia varietat de contaminants, tant orgànics com inorgànics, que poden ser tractats per mitjà de bioreactors. Primerament, el contaminant o la mescla han de ser en part biodegradables, solubles i no presentar efectes tòxics sobre els microorganismes. Generalment, els compostos orgànics de baix pes molecular, elevada solubilitat i que presenten únicament enllaços simples són els que es degraden més eficaçment en bioreactors (Devanny i col., 1999). Entre les substàncies més fàcilment biodegradables s'inclouen una gran varietat d'alcohols, aldehids, cetones, etc. Altres compostos inorgànics, com l' H_2S i l' NH_3 és degraden també amb facilitat. En canvi, substàncies poc solubles en aigua, amb elevat pes molecular i/o que tenen enllaços complexos presentaran biodegradabilitats inferiors.

Direcció del flux

Normalment els bioreactors s'operen en flux ascendent o descendent, malgrat l'existència de sistemes de biofiltració de flux horitzontal o altern (Jiang i col., 2009a). En la majoria de biofiltres a escala laboratori, el flux d'aire en sentit descendent (Bagherpour i col., 2005; Jin i col., 2006) ha estat més utilitzat que l'ascendent. No obstant, estudis en flux ascendent han demostrat resultats positius (Langolf i Kleinheinz, 2006; Maestre i col., 2007; Hernández i col., 2010).

Una de les avantatges de treballar amb flux descendent es la millora en el control d'humitat. Normalment, l'assecament del llit comença per on s'alimenta l'aire, com a resultat d'un corrent d'aire d'entrada amb un baix percentatge d'humitat o per la calor de reacció generada per l'activitat microbiana a la zona de màxima biodegradació, que habitualment correspon a on es disposa de la màxima concentració de contaminant. En aquest cas, en biofiltres treballant en sentit descendent, el problema es soluciona fàcilment mitjançant el reg directe sobre el material de rebliment. En cas contrari, aquesta manca d'humitat es veuria agreujada. No obstant, un avantatge que ofereix la configuració ascendent és que facilita la retirada de metabòlits intermedis que puguin ser acidificants, tòxics o inhibitoris per a la biomassa. En aquest cas, aquests metabòlits, es concentrarien majoritàriament en la part inferior del bioreactor i serien eliminats més fàcilment per arrossegament sense haver de passar a través de tot el biofiltre (Devinny i col., 1999).

1.3.2.4 Materials de rebliment

L'elecció del material de rebliment pot tenir repercussions significatives sobre el funcionament d'un bioreactor (Oosting i col., 1992; Maestre i col., 2007). Oosting i col. (1992) van seleccionar una sèrie de característiques que seria recomanable que presentés un material de rebliment:

- Elevada superfície de contacte biopel·lícula - medi
- Lleugeresa.
- Durabilitat.
- Elevada resistència química i mecànica.
- No ha d'originar elevades pèrdues de càrrega.
- Ha de resultar econòmic.
- Ha de permetre una bona adhesió de la biomassa.
- No ha de presentar efectes tòxics sobre els microorganismes.

La primera característica determina directament la quantitat d'àrea disponible per a la formació de biopel·lícula, o el que seria el mateix, l'àrea útil per a la transferència de

matèria del gas a la biopel·lícula. La superfície específica està inversament relacionada amb el tamany de partícula, de manera que a menor tamany de partícula, major serà la superfície específica per una morfologia de partícula determinada. No obstant, un tamany menor de partícula generarà més pèrdua de càrrega. D'altra banda, la capacitat d'adsorció d'un material pot contribuir a millorar el funcionament del bioreactor. La influència del procés d'adsorció en l'operació d'un biofiltre és complexa ja que depèn de varis factors com el medi, els contaminants i els microorganismes (Alexander, 1994). El fenomen d'absorció/adsorció és funció del contingut en humitat del material i la naturalesa del medi. Es consideren adequats materials de rebliment amb una porositat entre el 40 i el 80% i una mida d'entre 1 i 5 cm (Devinny i col., 1999). Tanmateix, és important utilitzar rebliments lleugers, que puguin durar el màxim temps possible, per tal de reduir, en la mesura de lo possible, la compactació del llit, que implicaria el seu reemplaçament amb les despeses econòmiques que comporta.

La resistència mecànica és una altre factor important que determinarà la vida útil del rebliment. Un material poc resistent és probable que es compacti en un període de temps relativament curt. Aquesta compactació, habitualment, porta associada una disminució de la porositat del llit, l'aparició de camins preferents (amb la conseqüent reducció d'eficàcia), l'augment de les pèrdues de càrrega i la pèrdua de superfície útil a la biopel·lícula. Una mesura habitual en bioreactors reblit amb materials amb durabilitats relativament baixes com el compost o la torba, és afegir una fracció de material estructurant, que confereix resistència mecànica al rebliment per evitar aquesta compactació (McNevin i Barford, 2001; Burgess i col., 2001). Materials com el compost presenten densitats entre 300-500 Kg m⁻³ (humit), però es compacten fàcilment i per aquesta raó es solen construir biofiltres de tant sols 1-1.5 m d'alçada. Els llits de terra són generalment més densos, entre 1000 a 5000 Kg m⁻³, però són també molt més resistents a la compactació i per aquest motiu, es poden construir bioreactors amb llits de més profunditat. D'altra banda, bioreactors reblits amb materials inorgànics com els plàstics poden arribar a alçades de fins a 5 m (Devinny i col., 1999).

Pel que fa a la durabilitat del rebliment, és important que aquest pugui mantenir pèrdues de càrrega baixes durant un període mínim comprès entre 2 i 4 anys. Cal tenir en compte que en molts casos caldrà una renovació d'aquest medi o prendre mesures com barrejar el mateix rebliment que s'està utilitzant amb l'objectiu de descompactar puntualment el bioreactor (Morgan-Sagastume i Noyola, 2006). L'escorça de pi es pot considerar com un exemple de material econòmic (50-65 € m⁻³), mentre que rebliments com l'escuma de poliuretà tenen preus que oscil·len entre 220-225 € m⁻³. No obstant, és recomanable comparar els materials tenint en compte les durabilitats. D'aquesta manera es pot comprovar com les diferències entre escorça de pi i l'escuma de poliuretà, amb durabilitats estimades de 5 i 15 anys, respectivament, fan que els costos anuals no difereixin tant, 10-13 i 14-15 € m⁻³ any⁻¹, respectivament. En tot cas, els materials sintètics són generalment més cars (Devinny i col., 1999).

D'altra banda, tenint en compte que el consorci microbià serà l'encarregat de biodegradar els contaminants, és important escollir un rebliment que permeti una bona adhesió d'aquests sobre el propi material, i que no presenti cap efecte tòxic o inhibitori sobre els microorganismes. Durham i col. (1994) van comprovar que rebliments amb superfícies rugoses i hidrofíliques són més fàcilment colonitzables pels microorganismes.

Habitualment es tendeix a agrupar els materials de rebliment en orgànics (com el compost, terra, torba o escorça) i inorgànics (com els materials ceràmics, la perlita, el PVC o l'escuma de poliuretà). No obstant, en els darrers anys s'han desenvolupat nous materials de rebliments, on s'ha intentat aplegar les avantatges dels materials orgànics i inorgànics (Dumont i col., 2008, Gaudin i col., 2008, Hernández i col., 2010). Els rebliments orgànics presenten l'avantatge de posseir una flora microbiana natural, a més dels nutrients indispensables per mantenir la seva activitat. Per aquest motiu, l'ús d'aquests rebliments generalment redueix la necessitat d'inoculació i de l'aport extern de nutrients, tot i que la seva addició pot millorar-ne l'eficiència. La capacitat tampó és una altra propietat interessant, que permet esmorteir les variacions de pH, que solen donar-se per l'acció metabòlica dels microorganismes. No obstant, com a desavantatge principals dels materials orgànics destaca la tendència a la descomposició durant l'operació del bioreactor, que provoca el seu reemplaçament en pocs anys. A més, els materials orgànics es colmaten amb més facilitat que els materials inorgànics. D'altra banda, a nivell industrial, els bioreactors tendeixen a estar exposats a emissions discontinues de contaminants per diversos motius com ara parades de cap de setmana, processos rotatius, etc. (Cox i Deshusses, 2002), on els materials orgànics constitueixen una font d'alimentació alternativa per a la flora microbiana durant períodes de temps en els que s'aporti concentracions menors de substrat.

Pel que fa als rebliments inorgànics, és imprescindible una inoculació i aport regular de nutrients, ja que no presenten flora microbiana natural ni nutrients (Kennes i Thalasso, 1998). Aquest fet contribueix en un augment significatiu de les despeses econòmiques. En canvi, la major estabilitat i el fet que presentin una composició simple i definida, els fa especialment interessants per a la recerca. Alguns d'aquests materials, com certs carbons actius, permeten adsorbir certs contaminants sobre la seva superfície, esmorteint possibles pics de concentració d'entrada als bioreactors, reduint el risc de toxicitat sobre els microorganismes (Nabatilan i Moe, 2010).

Com s'ha comentat anteriorment, una pràctica habitual és barrejar diferents materials amb l'objectiu d'aprofitar les avantatges d'ambdós. L'addició de material inorgànic a bioreactors reblits amb rebliments orgànics pot incrementar la porositat del llit, assegurant així una distribució més uniforme del gas en la seva circulació pel bioreactor (Arulneyam i Swaminathan, 2000) i reduint possibles pèrdues de càrrega generades per un creixement excessiu de biomassa. D'altra banda, l'addició d'una fracció orgànica

aporta nutrients i microorganismes al reactor. En un estudi de biofiltració amb una mescla de benzè, toluè, etilbenzè i xilè (BTEX) (Abumaizar i col., 1998), on es comparava el funcionament de tres biofiltres reblits amb compost (com a material orgànic model) i els altres dos reblits amb una barreja de compost i carbó actiu granulat a diferents proporcions, es va comprovar que quan s'aplicaven increments sobtats en la concentració d'entrada dels BTEX, els biofiltres reblits amb la barreja de materials arribaven a valors més alts d'EE i presentaven major estabilitat operacional front al biofiltre reblit amb compost. L'alta capacitat d'adsorció del carbó actiu feia possible mantenir altes EE degut a l'adsorció parcial del contaminant alimentat. És probable que el carbó actiu sigui l'agent estructurant més usat per esmorteix fluctuacions de concentració a l'entrada de bioreactors (Deviny i col., 1999; Nabatilan i Moe, 2010).

1.3.2.5 Inoculació

Amb l'objectiu d'accelerar la posada en marxa dels bioreactors és habitual, en estudis a escala laboratori, inocular amb una població microbiana mixte o amb un cultiu d'una única espècie que sigui capaç de degradar els contaminants gasosos del corrent alimentat. Per tal de minimitzar el període d'adaptació, és convenient adaptar el cultiu a les condicions d'operació del biofiltre. El procés d'enriquiment o adaptació de l'inòcul serà especialment efectiu si es fa amb el contaminant objectiu. Prado i col. (2005) van posar de manifest la importància de la densitat de biomassa a l'inòcul i del grau d'adaptació del mateix en la posada en marxa de bioreactors. En aquest estudi, on es tractava metanol en un biofiltre reblit amb roca volcànica, van comparar l'efecte d'inoculació amb tres concentracions de biomassa diferents de llots provinents d'una planta de tractament d'aigües residuals d'una empresa de producció de reines de formaldehid, en la qual es generaven altes concentracions de metanol. Van comprovar que el bioreactor inoculat amb la major concentració de microorganismes va obtenir les EE més elevades. En el mateix estudi es va confirmar que el fet d'inocular amb un cultiu específic pre-adaptat al contaminant disminuïa el temps de posada en marxa de manera considerable. Per tant, inocular selectivament pot reduir significativament el temps de posada en marxa. No obstant, cal tenir present que inocular amb una concentració excessiva de biomassa pot contribuir a la colmatació del llit en un període més curt de temps. D'altra banda, el desenvolupament de cultius pre-adaptats requereix una inversió econòmica i de temps, que és possible que no sigui indispensable i que es podria evitar utilitzant inòculs no específics i de fàcil accessibilitat com els llots d'EDAR. Langolf i Kleinheinz (2006) van treballar amb un biofiltre convencional inoculat amb un cultiu prèviament enriquit amb el contaminant objectiu (α -pinè) amb el que van aconseguir capacitats d'eliminació que superaven els màxims valors publicats fins el moment ($100 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$). En un altre estudi, Zilli i col. (1993), amb l'objectiu

d'eliminar fenol d'un corrent gasós, van observar que un biofiltre inoculat amb un cultiu pur era més eficient que un inoculat amb un cultiu mixte. Van Langenhove i Smet (1996), operant amb biofiltres tractant compostos orgànics volàtils de sofre (COVS), van obtenir CE de $28 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ amb un biofiltre inoculat amb una població microbiana enriquida amb dimetilsulfur (DMS), front els $0.42 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ del biofiltre sense inocular. D'altra banda, no es pot afirmar que inocular un biofiltre amb un cultiu pur assegurari un millor resultat. Smet i col. (2000) treballant amb un biofiltre reblit amb compost pel tractament d'altres concentracions d'amoni, van comprovar que inocular amb un cultiu ric en microorganismes nitrificants no suposava una millora significativa respecte un biofiltre control sense inocular. Una altra estratègia per aclimatar la biomassa al contaminant a tractar, sense haver de preparar un cultiu pre-adaptat, és alimentar un corrent amb baixes càrregues del contaminant i augmentar la concentració de forma progressiva, amb l'objectiu de permetre una adaptació progressiva dels microorganismes a les diferents càrregues alimentades. Jiang i col. (2009b) van seguir aquesta estratègia amb èxit, incrementant la càrrega d' N-NH_3 de manera esglaonada de valors de $0.69 \text{ g N m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ fins a valors de $7.4 \text{ g N m}^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Pel que fa a la composició de la comunitat microbiana, diversos estudis han posat de manifest que els fongs són més resistents que les bacteries a condicions àcides i sota condicions de baixa humitat (Devanny col., 1999). A més, s'ha reportat que els fongs són capaços de millorar la solubilitat de compostos hidrofòbics en comparació amb consorcis bacterians, degut al contacte directe entre el micel·li format pel fong i el contaminant gasós (Van Groenestijn i Liu, 2002). Estévez i col. (2005) van comprovar aquesta millor eficàcia dels fongs, en un estudi tractant toluè amb biofiltres reblits amb perlita i inoculats amb dues classes de fongs i un consorci de fongs i bacteries. Van observar que els fongs presentaven CE superiors que no pas el consorci bacteri-fong per a l'eliminació de toluè a pH 7.5 i a una humitat relativa del 100%. No obstant, cal dir que el creixement en forma de micel·li pot acabar generant pèrdues de càrrega, que podrien portar a la colmatació del llit.

1.4 Processos biològics d'aprofitament de RSU (Residus Sòlids Urbans)

1.4.1 Les indústries de gestió de RSU

Les indústries de gestió de Residus Sòlids Urbans (RSU) són aquelles que recullen productes resultants, bàsicament, de l'activitat domèstica amb l'objectiu de reduir l'impacte mediambiental que aquestes poden causar. Així, doncs, estem parlant dels residus generats diàriament per les persones en la seva llar i no dels residus que poden generar les indústries, els quals s'englobarien dins els Residus Sòlids Industrials. Existeixen diverses classificacions dels RSUs; una de les més simples és la de classificar els residus en ordinaris (vidre, paper i cartró, envasos lleugers, metalls, matèria orgànica) i en especials (piles, medicaments, ferralla i d'altres).

La composició dels RSUs i, en conseqüència, l'emissió de contaminants gasosos, és molt heterogènia, a causa de les variacions estacionals, les formes de consum, l'hàbitat geogràfic o fins i tot el nivell social de població, modificant-se tant en qualitat com en quantitat. Komilis i col. (2004) van comprovar la diferència existent, en quan a la composició de les emissions, de tres components orgànics de RSUs (menjar de rebuig, restes de poda i paper de rebuig) i barreges d'aquests. Van observar que mentre que en una barreja de paper de rebuig i de restes de poda els grups de contaminants predominants en les emissions eren els àcids/esters, les cetones i els terpens, en percentatges en massa de 33, 25 i 16%, respectivament, per una mostra de menjar de rebuig aquesta predominança era totalment diferent i els grups predominants eren els sulfurs, els àcids/esters i els alcohols, en percentatges en massa de 35, 15 i 11%, respectivament. Per tant, parlar de composició és arriscat, i més quan darrerament s'ha detectat una important variació, augmentant fortament la quantitat i el volum del paper i del cartró.

Pel que fa al tractament dels RSUs, una vegada s'ha separat tot el que es pot reciclar, hi ha diverses alternatives (Taula 1.1). El mètode més tradicional és confinar-los en l'àrea més petita possible, després d'haver reduït la brossa al volum més baix possible per compactació (Olivero-Verbel i col., 2008). Aquest sistema s'ha millorat per poder atendre les necessitats del nuclis grans. Per una banda, als abocadors de densitat baixa, la brossa s'estén en capes gruixudes que es compacten diàriament. En els d'alta densitat, les capes són més primes (uns 25 cm) i es trituren amb maquinària adient fins a assolir densitats de l'ordre d'1 Tn m⁻³.

Taula 1.1 Avantatges i desavantatges dels tractaments dels RSUs

Paràmetres	Abocador	Compostatge	Tractament anaerobi	Incineració
Avantatges	Cost econòmic	Recuperació de materials. Adobs orgànics	Recuperació de materials. Recuperació d'energia. Adobs orgànics	Disminució del volum de brossa. Ubicació en polígons
Desavantatges	Dificultat per trobar terrenys. Manca de terra de cobertura. Possible contaminació d'aigües, aire i sols. Possibles pudors.	Possibles pudors. Dificultat de venda dels productes	Possibles pudors. Cost elevat. Control exhaustiu del procés	Possible contaminació atmosfèrica i pudors. Cost elevat

Com es pot observar a la Taula 1.1, a les plantes de compostatge es poden recuperar materials a partir de la brossa. La matèria orgànica, per exemple, es digereix per obtenir-ne adobs pel conreu. Aquesta digestió pot ser natural o accelerada (si es força l'airejament de la matèria que fermenta). En el primer cas, la digestió pot durar uns tres mesos, mentre que en el segon es pot aconseguir un grau semblant de digestió en uns dies. Una alternativa és la utilització de processos anaerobis. En aquest cas no és necessari airejar la matèria orgànica i, a més, s'obté biogàs per a la combustió. Finalment, es poden tractar els RSUs en plantes incineradores. Són molt semblants a les centrals tèrmiques, amb la diferència que el combustible emprat és la brossa domèstica. En aquest tractament es pot obtenir energia tèrmica i, a partir d'aquesta, energia elèctrica.

1.4.1.1 El compostatge

Malgrat no existir una definició universal del procés de compostatge, Haug i col. (1993) utilitza una definició pràctica del procés, que aplega els punts més rellevants per tal d'obtenir un procés amb èxit: “El compostatge és la descomposició i estabilització biològica de substrats orgànics, sota condicions que permeten el desenvolupament de temperatures termòfiles com a resultat de la calor generada biològicament, per produir un producte final estable, lliure de patògens i de llavors que pot ser utilitzat en el camp”. Aquesta simple definició sintetitza les tres característiques més importants del procés: es tracta d'un procés biològic aerobi que altera els residus sòlids orgànics en el qual el producte final (compost) és estable i lliure de patògens.

En les plantes de compostatge, aquest procés pot durar des de setmanes fins a mesos, amb l'objectiu d'eliminar humitat, calor i crear un ambient òptim pel creixement de

microorganismes mesòfils i termòfils que siguin capaços de biodegradar la matèria orgànica.

Cal destacar que en els darrers anys el número de sistemes biològics de tractament de gas instal·lats a Europa està per sobre de les 7500 unitats, i la meitat d'aquestes es troben en plantes de tractament d'aigües i de compostatge (Van Groenestijn i Kraakman, 2005).

1.4.1.2 Digestió anaeròbia o biometanització

La digestió anaeròbia (DA) és un procés biològic de descomposició de la matèria orgànica en absència d'oxigen o altres agents oxidants (com el nitrat), que normalment s'aplica al tractament d'efluents de rebuig amb altes càrregues de compostos orgànics o recalitrants. Aquest és el cas dels llots d'aigües residuals i de RSUs, a més d'efluents de plantes de processat de menjar, papereres, granges i farmacèutiques, entre d'altres.

Durant el procés de DA s'obté una fracció gasosa anomenada biogàs, que pot ser utilitzada per a la producció d'electricitat i de calor, o com a combustible per a vehicles, i un material digerit, que normalment és un sòlid amb una càrrega orgànica molt més baixa que la d'entrada, que normalment s'utilitza com a fertilitzant. Els principals components del biogàs són el metà (CH_4) en proporcions entre 60-70% v v⁻¹, i el CO_2 , en proporcions entre 30-40% v v⁻¹. No obstant, també conté quantitats més baixes d' H_2 , d' H_2S , d' NH_3 , tiols, siloxans, etc., que representen entre un 1-5% v v⁻¹ del biogàs (Walsh i col., 1988). Els compostos reduïts del sofre provenen de la fermentació de molècules orgàniques del sofre, com proteïnes (Abatzoglou i Boivin, 2009). El rang de concentracions típic d' H_2S en el biogàs es troba generalment entre 0.1-0.5 % v v⁻¹ (1000-5000 ppm_v). No obstant, s'han trobat percentatges tant baixos de 0.0002% fins a valors del 2% (Walsh i col., 1988).

En una societat en la que el consum de combustibles fòssils és indispensable, l'energia associada al biogàs és de vital interès. La recuperació del biogàs pot reduir de manera significativa els costos operacionals i inclús pot generar molts beneficis econòmics si l'electricitat es ven. Per aquest motiu, la purificació del biogàs és clau i impureses com els compostos reduïts de sofre o els siloxans és important eliminar-los abans de dur a terme la combustió. Per aquest tractament existeixen diversos processos físico-químics que s'han utilitzat en els darrers anys. No obstant, les tecnologies biològiques estan adquirint protagonisme en les darreres dècades.

1.4.2 Caracterització d'emissions gasoses a les plantes de tractament de RSUs

Com s'ha comentat en els apartats anteriors, existeix un impacte inherent als processos de digestió i del reciclat de residus orgànics en la indústria. L'emissió d'olors a les plantes de compostatge, així com en altres plantes de tractament de residus on té lloc el procés de biodegradació aeròbi de la fracció orgànica, representa una font d'emissió de compostos gasosos que pot causar problemes d'olors als nuclis urbans més propers (Eitzer i col., 1995, Smet i col., 1999).

Habitualment, les emissions d'olors a les plantes de tractament de residus orgànics contenen mescles complexes d'un ampli número de compostos orgànics i inorgànics que es poden estudiar de manera individual o com a fonts d'emissió d'olors emprant tècniques olfactomètriques. La digestió aeròbia que té lloc durant el procés de compostatge és la responsable de la formació dels COVs, que són majoritàriament mercaptans com ara el metantiol (MT), l'etilmercaptà (EM), sulfurs com l' H_2S , el DMS, disulfurs com el dimetildisulfur (DMDS) i d'altres compostos de sofre (Hort i col., 2009). Van Durme i col. (1992) van identificar el DMS, el DMDS, el limonè i l' α -pinè com els COVs olorosos més significatius a les plantes de compostatge de llots d'aigües residuals. Smet i col. (1999) van comprovar que el DMS va ser el COVS majoritari durant la fase aeròbia de compostatge, amb concentracions que van superar 1000 vegades el seu límit de detecció ($6 \mu\text{g m}^{-3}$). En un altre estudi, Hort i col. (2009) van observar que entre els diversos COVSs formats durant el compostatge d'una mescla de llots d'aigües residuals i restes de poda, el MT i el DMS van ser els predominants amb concentracions màximes de fins a 1780 i 1335 ppb_v, respectivament, el 5è dia, mentre que l' H_2S va arribar a concentracions màximes de fins a 62 ppb_v el 27è dia. També es van alliberar altres compostos de sofre com l'EM (16 ppb_v) i el DMDS (45 ppb_v) el 5è dia. Hort i col (2009) van observar que el MT era el compost majoritari en els gasos olorosos i que probablement la formació fos deguda a la degradació d'aminoàcids que contenen sulfur (cisteïna, metionina, homocisteïna i taurina) sota condicions aeròbies i anaeròbies. Wu i col. (2010), en un estudi on es van mesurar les emissions de COVSs durant la descomposició aeròbia de restes de menjar, van mesurar les màximes concentracions dels COVSs entre el dies 2-4 i el DMDS i DMS van ser els compostos més abundants amb percentatges del 75.5 i 13.5%, respectivament. En diversos estudis s'han escollit l' H_2S i el MT com a indicadors del control d'olors (Goodwin i col., 2000; Hort i col., 2009). D'altra banda, les condicions anaeròbies associades a altes temperatures que poden tenir lloc durant el procés de compostatge afavoreixen la formació de COVSs, mentre que la seva emissió decreix de manera significativa amb l'aeració (Hort i col., 2009). Com a exemple, es van reportar emissions totals de COVSs de fins a 9.2 g de sofre per tona de compost (Smet i Van Langenhove, 1998). Aquests compostos són els responsables de gran part de les queixes del veïnat, ja que són detectables a concentracions molt baixes. Els llindars de detecció

olfactiu de l'H₂S i de l'EM són 0.14 mg m⁻³ (Yu i col., 2007) i 0.7 µg L⁻¹ (An i col., 2010b). No obstant, un bon control de l'aeració durant el procés de compostatge pot evitar la formació de zones anaeròbiques que afavoreixen l'emissió de COVSs. A mode d'exemple, Pierucci i col. (2005), en un estudi on es van caracteritzar el COVs produïts durant el tractament biològic aerobi de RSUs, van observar que els compostos majoritaris van ser alcans, terpens, benzens i compostos halogenats, en comptes dels COVSs. Tot i així, en diversos estudis s'ha comprovat que inclús sota condicions aeròbiques s'han mesurat concentracions significatives de COVSs (Smet i col., 1999; Komilis i col., 2004, Wu i col., 2010).

Altres contaminants com l'NH₃ i les amines també són produïts durant el procés de compostatge i són resultat de la degradació biològica d'urea, proteïnes i amino àcids (Hansen i col., 1990). L'emissió d'NH₃ durant el procés de compostatge de la fracció orgànica dels RSUs varia entre 18 i 150 g NH₃ Tn⁻¹ de brossa (Clemens i Cuhls, 2003), mentre que s'han arribat a mesurar concentracions d'NH₃ de fins a 700 mg m⁻³ en el compostatge de llots d'aigües residuals (Haug, 1993). Bouchy i col. (2008) van observar que l'NH₃ contribuïa en més d'un 88% del total de les emissions dels compostos olorosos emesos en una planta de compostatge, malgrat contribuir només en un 7% en la concentració total d'olors mesurada. Hort i col. (2009) van observar que l'NH₃ era el compost majoritari en les emissions d'una planta de compostatge de llots de RSUs amb concentracions per sobre de les 70 ppm_v (49.6 mg m⁻³), mentre que estudis a escala laboratori van comprovar que aquestes emissions d'NH₃ mostren una clara correlació amb la temperatura del procés, arribant a valors màxims durant la fase termòfila (Smet i col., 1999; Pagans i col., 2006). D'altra banda, Turan i col. (2007), en un estudi de compostatge de brossa de granges d'aviram, van observar la presència d'un alt contingut en nitrogen causat per la baixa relació C/N, que podria afavorir l'emissió excessiva de COVs (Smet i col., 1999).

Per tant, la formació de productes durant la descomposició biològica de la matèria orgànica dependrà de la qualitat del compost i de les condicions d'aeració de la planta. Per exemple, sota condicions d'anaerobiosi, la degradació de la lignina durà a la formació de terpens (Hort i col., 2009), mentre que determinades bacteries són capaces de reduir amino àcids com la metionina a mercaptans (UM-BBDa). D'altra banda, la degradació anaeròbica de disulfurs orgànics dona com a resultat la producció de mercaptans i H₂S (UM-BBDb).

Altres compostos com aldehids, alcohols, àcids i cetones també contribueixen en la contaminació odorífera global però en menor percentatge. No obstant, compostos no olorosos com l'àcid nítrós (N₂O) o el CH₄, tot i mesurar-se en quantitats baixes, tenen un impacte ambiental molt important ja que contribueixen de manera significativa sobre l'escalfament global del planeta. Aquesta àmplia variabilitat en la composició del flux emès fa que no es pugui trobar una única solució per tota la casuística existent. Per

aquest motiu, és molt important determinar la composició química del flux gasós a tractar per poder adaptar al màxim cada tractament biològic.

Pel que fa a la quantificació dels contaminants, la mesura per GC/MS (cromatografia de gasos, espectrofotometria de masses) és la més habitual. No obstant, les mesures de concentració d'olors mitjançant tècniques olfactomètriques dinàmiques s'està implementant a nivell mundial, i s'utilitza en les noves regulacions com a patró de control (EN-13725). Aquestes tècniques són molt útils en casos on es tenen concentracions d'amines o compostos reduïts de sofre molt baixes com en les emissions de compostatge, que no poden mesurar-se amb fiabilitat amb GC/MS (Hobbs, 2001). En aquest punt cal dir que la concentració de contaminant no té una relació directament proporcional amb la olor. A mode d'exemple, Bouchy i col. (2008), tot i observar que més del 90% dels compostos olorosos emesos durant el procés de compostatge corresponia a NH_3 , els estudis d'olors van revelar que la principal contribució sobre el percentatge relatiu d'olors total mesurat va ser de les amines i de l'EM amb valors del 41 i del 26%, respectivament. D'altra banda, existeixen una sèrie de limitacions en les tècniques olfactomètriques, com els problemes que poden sorgir en la metodologia de mostreig, en l'estabilitat de les mostres o la variabilitat en la sensibilitat dels panelistes que duen a terme la caracterització de mostres gasoses.

Les olors tenen components sensorials i químics, que fa que la seva caracterització sigui una tasca complicada (Van Harreveld, 2003). Tot i així, els resultats obtinguts en olfactometria s'estan utilitzant àmpliament en la predicció de l'impacte d'olors utilitzant models de dispersió (Hayes i col., 2006). De fet, diverses lleis a nivell internacional necessiten l'ús de models de dispersió per assegurar no superar concentracions màximes d'olors entre 3 i 5 $\text{OU}_E \text{ m}^{-3}$ (98% percentil) als voltants de les indústries objectiu. Amb aquestes dades es poden construir mapes d'olors que poden predir la concentració d'olor en un punt determinat sota unes condicions determinades. Malgrat les avantatges que presenten les mesures olfactomètriques, existeixen altres factors que s'han de tenir en compte per mesurar la molèstia que les olors poden causar. Aquesta molèstia pot aparèixer per un estímul causat per una olor i es pot caracteritzar mitjançant set factors (Jehlickova i col., 2008) com la força de la olor (concentració), la classe d'olor, el to hedònic (inofensiu), la freqüència i altres factors dependents del temps, la tolerància i expectació dels receptors i experiències en el passat de la població local amb olors (Artola i col., 2009). Tot i l'aparició en els darrers anys d'eines com el "Potencial for Odour Creation" (Bouchy i col., 2008) o "l'Odor Wheel" (Suffet i col., 2008) per caracteritzar emissions oloroses i molèstia, no existeix, a data d'avui, cap metodologia ni patrons per mesurar la molèstia olfactiva (Suffet i col., 2008).

1.4.3 Tractament de les emissions

Escollir la millor opció pel tractament de les emissions en plantes de compostatge depèn bàsicament, com s'ha comentat anteriorment, de les característiques del corrent de gas emès, i més concretament de la composició i el cabal a tractar. L'últim té un impacte especialment significatiu sobre els costos de construcció, el material de rebliment, l'àrea necessària d'ubicació del bioreactor i, a més llarg termini, dels costos operacionals (Artola i col., 2009). En el cas del compostatge, tractar els efluent gasosos no és una tasca senzilla, no només degut a la complexitat del flux a tractar, sinó a les baixes concentracions dels compostos més olorosos i pels grans cabals de gas a tractar durant l'aeració.

Com s'ha explicat en apartats anteriors, no existeix una única tecnologia que s'utilitzi en el tractament dels gasos emesos durant el procés de compostatge. Durant els darrers anys, tècniques tant diverses com l'adsorció, la oxidació tèrmica/catalítica, les torres d'absorció i inclús combinacions d'aquestes s'han utilitzat pel tractament d'efluents gasosos. Aquestes tecnologies han demostrat obtenir eficàcies d'eliminació raonables, malgrat tenir uns costos d'operació i d'instal·lació superiors als processos biològics (Deviny i col., 1999). A tot això cal sumar la producció de productes secundaris i tòxics que es poden formar en diverses tecnologies físico-químiques, a més de que en molts casos no s'elimina el compost sinó que es transfereix d'una fase a una altra, que probablement requerirà un post tractament.

Diversos estudis han demostrat que la biofiltració pot minimitzar part dels problemes més habituals que apareixen amb les tecnologies físico-químiques. D'entre les diferents configuracions de reactors biològics, els biofiltres convencionals i els biofiltres percoladors han estat escollits com els més eficients i econòmics pel tractament d'un ampli ventall de compostos. No obstant, l'ús de biofiltres és més habitual en el tractament d'efluents gasosos provinents del procés de compostatge front els biofiltres percoladors. Com a exemple, és habitual que en gran part de les indústries de tractament de RSUs a Europa s'utilitzin biofiltres reblits amb fibra de coco pel tractament de gasos emesos en el procés de compostatge i en magatzems (Van Groenestijn, 2005). Aquest fet està directament relacionat amb la solubilitat dels compostos que es troben a les emissions de compostatge i al contingut en aigua als biofiltres i als biofiltres percoladors. Mentre que el contingut en aigua dels biofiltres convencionals prové de la fracció d'aigua present al flux de gas que s'alimenta al bioreactor, els biofiltres percoladors tenen recirculació continua de la fase líquida que afavoreix la formació d'una pel·lícula d'aigua sobre la superfície del material de rebliment. Per aquest motiu, l'eliminació de compostos amb baixa solubilitat en aigua com és el cas d'una gran número de COVs, habituals en emissions de compostatge, és més favorable en biofiltres convencionals. De fet, Kennes i Thalasso (1998) van establir que els biofiltres convencionals són recomanables pel tractament de compostos amb el coeficient de

partició d'aire/aigua per sota d'1, mentre que pels biofiltres percoladors aquest coeficient és recomanable que estigui per sota de 0.1.

Com s'ha comentat anteriorment, l' NH_3 és un dels principals compostos a les emissions de compostatge. En diversos estudis s'ha demostrat que la biofiltració aconsegueix eliminar satisfactòriament l' NH_3 (Busca i Pistarino, 2003). En els darrers anys en un gran nombre de treballs s'ha aconseguit eliminar l' NH_3 sota condicions d'operació molt diverses (Kim i col., 2000; Park i col., 2002; Pagans i col., 2007; Jun i col., 2009). No obstant, diversos autors (Galera i col., 2008; Jiang i col., 2009a) han qüestionat l'eficàcia d'aquests processos a concentracions d' NH_3 relativament altes degut a la sensibilitat mostrada per les bacteries nitrificants (Jubany i col., 2008). En aquest sentit és clau avaluar el funcionament dels bioreactors tenint en compte la fase líquida, on es podrà quantificar el percentatge de biodegradació de l' NH_3 , i no avaluar només l'eficàcia d'un reactor basant els resultats en les mesures en fase gas. Com es mostrarà en els següents capítols, un bon control del contingut en aigua (Chen i col., 2004; Gabriel i col., 2007; Gallastegui i col., 2011), un bon control del pH (Chung i col., 2001; Lee i col., 2002), així com una bona estratègia d'inoculació (Gracian i col., 2002; Chen i col., 2005, Hernández i col., 2010) són factors que cal tenir en compte per tal d'afavorir l'eliminació de l' NH_3 en bioreactors.

D'altra banda, de la mateixa manera que es poden reduir emissions simplement confinant físicament les zones on s'alliberen més quantitat de contaminants, existeixen diverses accions que es poden anticipar a l'emissió de compostos gasosos, i en conseqüència reduir el cabal emès. Aquestes accions consisteixen en afavorir el procés de compostatge mitjançant un aport d'aigua suficient, mantenir la porositat del material, aportar l'oxigen necessari requerit, que ajudaran a prevenir la formació de zones anòxiques o anaeròbiques que són la principal font d'emissió de compostos com el CH_4 i l' N_2O o dels COVSs, amb llimdars de detecció olfactiv tant baixos, que s'ha reportat que poden arribar a contribuir entre un 80-90% de les olors emeses durant el compostatge de llocs d'aigües residuals (Hort i col., 2009).

1.4.4 Estat actual de la recerca en el tractament de mescleres complexes

A data d'avui, la gran majoria dels estudis a escala laboratori tendeixen a focalitzar l'atenció sobre el tractament d'un únic contaminant. Aquest estudis han resultat de vital importància per optimitzar el tractament de determinats compostos en bioreactors i entendre els mecanismes de biodegradació de cada contaminant i les possibles inhibicions que poden influir sobre la seva eliminació. No obstant, la realitat és més heterogènia i el número de contaminants que apareixen en les mostres reals és molt més ampli. En els darrers anys diversos autors han treballat amb mescleres de dos o més contaminants i diversos estudis han estudiat les interaccions entre diferents

contaminants (Mohseni i Allen, 2000; Aizpuru i col., 2003; Sercu i col., 2005, Galera i col., 2008; Ramírez i col., 2011). Seguint aquest objectiu, en la present tesi es va començar treballant amb biofiltres convencionals tractant mescles complexes de fins a set contaminants habituals en emissions de compostatge (NH_3 , DMS, DMDS, α -pinè, hexanal, metilisobutilcentona i àcid butíric), emprant diferents materials de rebliment i diferents inòculs. Posteriorment es va operar amb dos biofiltres percoladors reblits amb dos materials orgànics diferents (fusta de pi i d'álber) tractant una mescla de quatre compostos (NH_3 , H_2S , àcid butíric i EM) i finalment els darrers estudis es van centrar en tres dels contaminants més problemàtics en instal·lacions industrials (NH_3 , H_2S i EM). L'estudi conjunt d' H_2S i NH_3 té una gran importància, ja que són compostos que s'emeten en moltes indústries simultàniament. Normalment, concentracions d' NH_3 i d' H_2S , que corresponen a rangs entre 6-60 ppm_v i entre 5-100 ppm_v (Van Langenhove i col., 1986; Cho i col., 1992; Chung i col., 1996), respectivament, són típicament emesos en indústries del processat del cautxú, indústria del cuir o en plantes de tractament d'aigües residuals (Chung i col., 2004). En canvi, concentracions d' NH_3 entre 80-120 ppm_v, i concentracions d' H_2S entre 10-60 ppm_v, són més habituals en plantes de compostatge, indústria de processat de peix i incineradores de bestiar (Devinny i col., 1999).

En la Taula 1.2 es comparen les CE d' NH_3 obtingudes en els biofiltres percoladors del present treball amb les obtingudes en un recull de diversos estudis tractant mescles complexes que contenen NH_3 i H_2S , en bioreactors reblits, majoritàriament, amb materials orgànics.

Taula 1.2 Comparativa d'eliminació d' NH_3 del present estudi amb altres estudis

Referència	Material de rebliment	Contaminants	Config. biofiltre	CE $\text{d}'\text{N-NH}_3$ ($\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$)	EE (%)	EBRT (s)
Capítol 5	Fusta d'álber	NH_3 , H_2S , EM i àcid butíric	BFP	5.1	99.8	22.9
	Fusta de pi			4.2	99.8	33.7
Capítol 6	Fusta d'álber	NH_3 , H_2S i EM	BFP	10.5	99.9	30.7
	Escuma de poliuretà			10.5	99.9	28.3
Jones i col. (2004)	50% Estelles de fusta + 50% compost	NH_3 , H_2S	BFP	3.7	90.0	39.6
Jiang i col. (2009b)	Carbó reutilitzat	NH_3 , H_2S	BFP	107.9	96.0	8
Kim i col. (2002)	Estelles de fusta	NH_3 , H_2S	BF	10.7	92.0	20-60
Park i col. (2008)	Mescla inorgànic / polimèric (comercial)	NH_3 , H_2S i toluè	BF	2.2	98.0	60-120
Galera i col. (2008)	Compost + llana de roca	NH_3 , H_2S i toluè	BF	19.5	78.6	63-132
Hort i col. (2009)	Compost de llots residuals + restes orgàniques	NH_3 i COVS	BF	2.1	94.0	60
Pinnette i col. (1994)	Compost + estelles de fusta + escorça	NH_3 , H_2S	BF	1.0	-	-
Malhautier i col. (2003)	Llots granulars	NH_3 , H_2S	BF	11.5	80	50
Baquerizo i col. (2005)	Fibra de coco	NH_3	BF	9.4	86.2	36

Com es pot observar en la Taula 1.2, la majoria de CE no superen els $20 \text{ g N-NH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ d' NH_3 , tret d'un estudi que va arribar a CE d'un ordre de magnitud superior (Jiang i col., 2009b). No obstant, i com es discutirà en profunditat en els capítols de resultats, l'eliminació d' NH_3 pot ser biològica o físico-química. Per aquest motiu, és important avaluar l'eficàcia dels bioreactors, en la mesura de lo possible, en termes de biodegradació del contaminant, el que implica realitzar mesures en la fase líquida del bioreactor.

D'altra banda, en la Taula 1.3 es presenta un recull d'estudis tractant mescles que contenen NH_3 i H_2S en bioreactors reblits majoritàriament amb materials orgànics. Aquesta vegada es comparen les CE d' H_2S obtingudes en els biofiltres percoladors del present treball amb la resta de treballs.

Com es mostra en la Taula 1.3, tot i que els resultats obtinguts per Jiang i col. (2009b) tornen a destacar per sobre de la resta, existeix un rang de resultats més ampli en comparació als resultats amb NH_3 . Com s'ha comentat anteriorment, és important comprovar el destí final de l' H_2S alimentat, ja que la producció de sofre elemental per falta d'oxigen, en comptes de SO_4^{2-} podria contribuir a l'augment de les pèrdues de càrrega del bioreactor, que podrien du a la colmatació del llit en un període relativament curt de temps. D'altra banda, cal destacar que l'ús de biofiltres percoladors és cada vegada més generalitzat en el tractament d' NH_3 i H_2S , degut als problemes que presenten els biofiltres convencionals en el control de paràmetres tant rellevants com el pH o l'acumulació d'intermediaris de degradació, que poden causar inhibicions sobre els processos de biodegradació dels contaminants. A mode d'exemple, biofiltres convencionals tractant altes càrregues d' NH_3 , és probable que acabin patint problemes d'inhibició sobre el procés de nitrificació per acumulació de productes inhibitoris com l' NH_3 o el HNO_2 (Anthonisen, 1976; Baquerizo i col., 2005; Gabriel i col., 2007). Aquests aspectes, entre d'altres, es discutiran en els propers capítols.

Taula 1.3 Comparativa d'eliminació d'H₂S del present estudi amb altres estudis

Referència	Material de rebliment	Contaminants	Config. biofiltre	CE d'S-H ₂ S (g m ⁻³ h ⁻¹)	EE (%)	EBRT (s)
Capítol 5	Fusta d'álber	NH ₃ , H ₂ S, EM i àcid butíric	BFP	8.2	96.3	23.6
	Fusta de pi			6.2	100	33.1
Capítol 6	Fusta d'álber	NH ₃ , H ₂ S i EM	BFP	19.3	98.7	27.0
	Escuma de poliuretà			17.5	99.5	30.0
Jones i col. (2004)	50% Estelles de fusta + 50% compost	NH ₃ , H ₂ S	BFP	10.0	85.0	39.6
Jiang i col. (2009b)	Carbó reutilitzat	NH ₃ , H ₂ S	BFP	112.0	89.0	8
Kim i col. (2002)	Estelles de fusta	NH ₃ , H ₂ S	BF	74.4	99.0	20-60
Park i col. (2008)	Mescla inorgànic / polimèric (comercial)	NH ₃ , H ₂ S i toluè	BF	6.0	100	60-120
Galera i col. (2008)	Compost + llana de roca	NH ₃ , H ₂ S i toluè	BF	36.2	68.1	63-132
Pinnette i col. (1994)	Compost + estelles de fusta + escorça	NH ₃ , H ₂ S	BF	2.4	Nd*	Nd*
Van Langenhove i col. (1986)	Escorça de <i>picea</i>	H ₂ S	BF	0.9 – 1.0	96 - 100	49.8
Dumont i col. (2008)	Escorça de pi	H ₂ S	BF	6.0	69.0	57
Malhautier i col. (2003)	Llots granulars	NH ₃ , H ₂ S	BF	26.4	100	50

* Nd: no determinat

D'altra banda, des d'un punt de vista biològic, en els darrers anys diverses eines biològiques moleculars estan contribuint a aclarir el que succeeix dins els bioreactors, fins ara considerats com una “*black box*” (caixa negra). Tot i que les referències, a data d'avui, són escasses, l'ús d'aquestes tècniques està ajudant a conèixer la diversitat microbiana present en els bioreactors. Aquesta informació pot servir pel desenvolupament de cultius microbians específics per l'eliminació de determinats contaminants problemàtics, que podria significar un gran pas en la optimització en el funcionament de bioreactors en termes de capacitats d'eliminació, posades en marxa més curtes o inclús en l'allargament de la vida dels bioreactors per un control més acurat del creixement microbià. A data d'avui, pocs estudis han estudiat la diversitat microbiana en bioreactors tractant compostos reduïts de sofre (Friedrich i col., 2002; Sercu i col., 2006; Ho i col., 2008; Maestre i col., 2010). No obstant, en diversos estudis s'han utilitzat microorganismes específics per l'eliminació de compostos reduïts de sofre. Ramírez i col. (2011) van inocular dos biofiltres percoladors amb *Thiobacillus thioparus* i *Acidithiobacillus thioxidans* per l'eliminació d'una mescla d'H₂S, DMS, DMDS i MT. Sercu i col. (2005) van inocular dos biofiltres percoladors també amb *Acidithiobacillus thioxidans* i *Hyphomicrobium* VS, respectivament, pel tractament d'una mescla d'H₂S i DMS. D'altra banda, també hi ha diversos estudis amb biofiltres percoladors per l'eliminació d'NH₃, on han inoculat els bioreactors amb microorganismes específics. Ramírez i col. (2009) van inocular un biofiltre percolador amb *Nitrosomonas europaea* pel tractament d'NH₃, mentre que Chung i col. (2005) van inocular un biofiltre percolador reblit amb carbó actiu amb *Arthrobacter oxydans* i *Pseudomonas putida* pel tractament simultani d'una mescla d'NH₃ i H₂S.

En aquest treball, tot i no ser un dels objectius primaris l'estudi evolutiu de les poblacions microbianes als bioreactors, es va realitzar un estudi mitjançant la tècnica FISH (fluorescence *in situ* hybridization) pel seguiment de cinc espècies sulfuro oxidants i dues espècies nitrificants. Aquest seguiment es va dur a terme en dos moments puntuals d'operació d'un biofiltre percolador tractant una mescla d'NH₃, H₂S i EM amb escuma de poliuretà com a material de rebliment. Els resultats es discutiran amb profunditat en el capítol 6.

1.5 Nomenclatura

BF: biofiltre convencional

BFP: biofiltre percolador

BTEX: benzè, toluè, etilbenzè i xilè

C: càrrega de tòxic (g m⁻³ h⁻¹)

CE: capacitat d'eliminació (g m⁻³ h⁻¹)

CFC: clorofluorocarburs

COV: compost orgànic volàtil
COVS: compost orgànic volàtil de sofre
DA: digestió anaeròbia
DMDS: dimetildisulfur
DMS: dimetilsulfur
EBRT: temps de residència en el llit buit (s)
EDAR: estació depuradora d'aigües residuals
EE: eficàcia d'eliminació (%)
EM: etilmercaptà
FISH: fluorescence *in situ* hybridization
MT: metantiol o metilmercaptà
PM: matèria particulada
RSU: residu sòlid urbà

1.6 Referències

- Abatzoglou, N.; Boivin, S. 2009. A review of biogas purification processes. *Biofuel. Bioprod. Bior.* 3: 42-71
- Abumaizar, R.; Kocher, W.; Smith, E. 1998. Biofiltration of BTEX contaminated air streams using compost-activated carbon filter media. *J. Hazard. Mater.* 60: 111-126
- Aizpuru, A.; Khammar, N.; Malhautier, L.; Fanjo, J.L. 2003. Biofiltration for the treatment of complex mixtures of VOC. Influence of the packing material. *Acta Biotechnol.* 23: 211-226
- Alexander, M. 1994. Biodegradation and bioremediation. Academic Press, San Diego, EEUU
- Alonso, C.; Suidan, M.T.; Kim, B.R.; Kim, B.J. 1998. Dynamic mathematical model for the degradation of VOCs in a biofilter: biomass accumulation study. *Environ. Sci. Technol.* 32: 3118-3123
- An, H.Y.; Shin, S.K.; Kim, H.S.; Song, J.H. 2010a. Applications of a combined bioelectrical and electrochemical method for the treatment of odorous compounds and their precursors. A: "Proceedings of conference on biofiltration for air pollution control". Washington, EEUU

An, T.; Wan, S.; Li, G.; Sun, L.; Guo, B. 2010b. Comparison of the removal of ethanethiol in twin-biotrickling filters inoculated with strain RG-1 and B350 mixed microorganisms. *J. Hazard. Mater.* 183: 372-380

Andrews, G.; Apel, W. 1999. Bioreactors gas treatment. A: "Encyclopedia of bioprocess technology. Fermentation, biocatalysis and bioseparation". Eds. Flickinger MC, Drew SW. pp. 381-394. John Wiley & Sons Inc. New York, EEUU

Anthonisen, A.; Loehr, R.; Prakasan, T.; Srineth, E. 1976. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Water Pollut. Control Fed.* 48: 835-852

Artola, A.; Barrena, R.; Font, X.; Gabriel, D.; Gea, T.; Mudhoo, A.; Sánchez, A. 2009. Composting from a Sustainable Point of View: Respirometric Indices as Key Parameter Dyn. *Soil Dyn. Plant.* 1-16

Arulneyam, D.; Swaminathan, T. 2000. Biodegradation of ethanol vapour in a biofilter. *Bioprocess Eng.* 22: 63-67

Bagherpour, M.B.; Nikazar, M.; Welander, U.; Bonakdarpour, B.; Sanati, M. 2005. Effects of irrigation and water content of packing on alpha-pinene vapours biofiltration performance. *Biochem. Eng. J.* 24: 185-193

Baquerizo, G.; Maestre, J.P.; Sakuma, T.; Deshusses M.A.; Gamisans, X.; Gabriel, D.; Lafuente, J. 2005. A detailed model of a biofilter for ammonia removal: model parameters analysis and model validation. *Chem. Eng. J.* 113: 205-214

Blackall, L.L.; Burrell, P.C. 1999. The microbiology of nitrogen removal in activated sludge systems. A: "The microbiology of activated sludge". Ed. Seviour, R.J.; Blackall, L.L. Ed. Kluwer Academic Publishers. Boston, EEUU

Bouchy, L.; Senante, E.; Dauthuille, P.; Aupetitgandre, M.; Harry, J.P.; Venot, S.; Rougé, P. 2008. Odor creation potential of sludge during composting and drying. A: "Proceedings of the 3rd IWA International Conference on Odor and VOCs: Measurement, Regulation and Control Techniques". Barcelona, Espanya

Burgess, J.E.; Parsons, S.A.; Stuetz, R.M. 2001. Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review. *Biotechnol. Adv.* 19: 35-65

Busca, G.; Pistarino, C. 2003. Abatement of ammonia and amines from waste gases: a summary. *J. Loss Prevent. Proc.* 16: 157-163

Chen, Y.X.; Yin, J.; Wang, K.X.; Fang, S. 2004. Effects of periods of nonuse and fluctuating ammonia concentration on biofilter performance. *J. Environ. Sci. Heal.* 39: 2447-2463

Chen, Y.X.; Yin, J.; Wang, K.X. 2005. Long-term operation of biofilters for biological removal of ammonia. *Chemosphere* 58: 1023-1030

Cho, K.S.; Hirai, M.; Shoda, M. 1992. Enhanced removal efficiency of malodorous gases in a pilot-scale peat biofilter inoculated with *Thiobacillus thioparus DW44*. *J. Ferment. Bioeng.* 73: 46-50

Chung, Y.C.; Huang, C.; Tseng, C.P. 1996. Reduction of H₂S/NH₃ production from pig feces by controlling environmental conditions. *J. Environ. Sci. Heal, Part A* 31: 139-155

Chung, Y.C.; Huang, C.; Tseng, C.P. 2001. Biological elimination of H₂S and NH₃ from waste gases by biofilter packed with immobilized heterotrophic bacteria. *Chemosphere* 43: 1043-1050

Chung, Y.C.; Lin, Y.Y.; Tseng, C.P. 2004. Control of H₂S waste gas emissions with a biological activated carbon filter. *J. Chem. Technol. Biot.* 79: 570-579

Chung, Y.C.; Lin, Y.Y.; Tseng, C.P. 2005. Removal of high concentration of NH₃ and coexistent H₂S by biological activated carbon (BAC) biotrickling filter. *Bioresource Technol.* 96: 1812-1820

Clemens, J.; Cuhls, C. 2003. Greenhouse gas emissions from mechanical and biological waste treatment of municipal waste. *Environ. Technol.* 24: 745-754

Cox, H.H.J.; Deshusses, M.A. 2002. Effect of starvation on the performance and re-acclimation of biotrickling filters for air pollution control. *Environ. Sci. Technol.* 36: 3069-3073

Deshusses, M.A. 1994. Biodegradation of mixtures of ketone vapours in biofilters for the treatment of waste air. Tesi doctoral. Institut de Tecnologia Federal de Suissa. Zurich, Suissa

Devinny, J.S.; Deshusses, M.A.; Webster, T.S. 1999. Biofiltration for air pollution control. Ed. Lewis Publishers, Boca Raton. Florida, EEUU

Dragt, A.J. 1992. Opening address. A: "Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies". Amsterdam, Holanda

Dumont, E.; Andrès, Y.; Le Cloirec, P.; Gaudin, F. 2008. Evaluation of a new packing material for H₂S removed by biofiltration. *Biochem. Eng. J.* 42: 120-127

Durham, D.R.; Marshall, L.C.; Miller, J.G.; Chmurny, A.B. 1994. Characterization of inorganic biocarriers that moderate system upsets during fixed-film biotreatment processes. *Appl. Env. Microbiol.* 60: 3329-3335

Eitzer, B.D. 1995. Emissions of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting facilities. *Environ. Sci. Technol.* 29: 896-902

Estévez, E.; Veiga, M.C.; Kennes, C. 2005. Biofiltration of waste gases with the fungi *Exophiala oligosperma* and *Paecilomyces variotii*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 67: 563-568

Friedrich, U.; Prior, K.; Altendorf, K.; Lipski, A. 2002. High bacterial diversity of a waste gas-degrading community in an industrial biofilter as shown by a 16S rDNA clone library. *Environ. Microbiol.* 4: 721-734

Gabriel, D.; Deshusses, M.A. 2004. Technical and economical analysis of the conversion of a full scale scrubber to a biotrickling filter for odor control. *Wat. Sci. Technol.* 50: 309-318

Gabriel, D.; Maestre, J.P.; Martín, L.; Gamisans, X.; Lafuente, J. 2007. Characterisation and performance of coconut fiber as packing material in the removal of ammonia in gas-phase biofilters. *Biosyst. Eng.* 97: 481-490

Galera, M.M.; Cho, E.; Tuuguu, E.; Park, S.J.; Lee, C.; Chung, W.J. 2008. Effects of pollutant concentration ratio on the simultaneous removal of NH₃, H₂S and toluene gases using rock wool-compost biofilter. *J. Hazard. Mater.* 152: 624-631

Gallastegui, G.; Muñoz, R.; Barona, A.; Ibarra-Berastegi, G.; Rojo, N.; Elías, A. 2011. Evaluating the impact of water supply strategies on p-xylene biodegradation performance in an organic media-based biofilter. *J. Hazard. Mater.* 185: 1019-1026

Gallego, P.; Fullana, A.; Deshusses, M.A. 2010. Combining biotrickling filters with non-thermal plasma for treatment of recalcitrant volatile organics, A: "Proceedings of conference on biofiltration for air pollution control". Washington, EEUU

Gaudin, F.; Andres, Y.; Le Cloirec, P. 2008. Packing material formulation for odorous emission biofiltration. *Chemosphere* 70: 958-966

Goodwin, J.P.; Amenta, S.A.; Delo, R.C.; Del Vecchio, M.; Pinette, J.R.; Pytlar, T.S. 2000. Odor control advances at cocomposting facility. *Biocycle* 41: 68-74

Gracian, C.; Malhautier, L.; Fanlo, J.L.; LeCloirec, P. 2002. Biofiltration of air loaded with ammonia by granulated sludge. *Environ. Prog.* 21: 237-245

Gribbins, M.J.; Loehr, R.C. 1998. Effect of media nitrogen concentration on biofilter performance. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 48: 216-219

Guilbault, M. 2002. Biofiltration and industry creating a climate of change. A: "Proceedings of the 2002 USC-TRG Conference on Biofiltration". Newport Beach, California, EEUU

Hansen, R.; Keener, H.M.; Dick, W.A.; Marugg, C.; Hoitink, H.A.J. 1990. Poultry manure composting. Ammonia capture and aeration control. A: "Proceedings of American Society of Agricultural Engineering Meeting". Ohio, EEUU

Haug, R.T. 1993. *The Practical Handbook of Compost Engineering*. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida, EEUU

Hayes, E.T.; Curran, T.P.; Dodd, V.A. 2006. A dispersion modelling approach to determine the odor impact of intensive poultry production units in Ireland. *Bioresource Technol.* 97: 1773-1779

Hernández, J.; Prado, Ó.J.; Almarcha, M.; Lafuente, J.; Gabriel, D. 2010. Development and application of a hybrid inert/organic packing material for the biofiltration of composting off-gases mimics. *J. Hazard. Mater.* 178: 665-672

Ho, K.L.; Chung, Y.C.; Lin, Y.H.; Tseng, C.P. 2008. Microbial populations analysis and field application of biofilter for the removal of volatile-sulfur compounds from swine wastewater treatment system. *J. Hazard. Mater.* 152: 580-588

Hobbs, P. 2001. Odor analysis by gas chromatography. A: "Odors in Wastewater Treatment, Measuring, Modelling and Control". Londres, Anglaterra

Hort, C.; Gracy, S.; Platel, V.; Moynault, L. 2009. Evaluation of sewage sludge and yard waste compost as a biofilter media for the removal of ammonia and volatile organic sulfur compounds (VOSCs). *Chem. Eng. J.* 152: 44-53

Jehlickova, B.; Longhurst, P.J.; Drew, G.H. 2008. Assessing Effects of Odor: A critical review of assessing annoyance and impact on amenity. A: "Proceedings of the 3rd IWA

International Conference on Odor and VOCs: Measurement, Regulation and Control, Techniques”. Barcelona, Espanya

Jiang, X.; Yan, R.; Tay, J.H. 2009a. Transient-state biodegradation behavior of a horizontal biotrickling filter in co-treating gaseous H₂S and NH₃. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 81: 969-975

Jiang, X.; Yan, R.; Tay, J.H. 2009b. Simultaneous autotrophic biodegradation of H₂S and NH₃ in a biotrickling filter. *Chemosphere* 75: 1350-1355

Jin, Y.; Veiga, M.C.; Kennes, C. 2006. Performance optimization of the fungal biodegradation of α -pinene in gas-phase biofilter. *Proc. Biochem.* 41: 1722-1728

Jones, K.D.; Martinez, A.; Maroo, K.; Deshpande, S.; Boswell, J. 2004. Kinetic evaluation of H₂S and NH₃ biofiltration for two media used for wastewater lift station emissions. *J. Air Waste Manage.* 54: 24-35

Jubany, I.; Carrera, J.; Lafuente, J.; Baeza, J.A. 2008. Start-up of a nitrification system with automatic control to treat highly concentrated ammonium wastewater: experimental results and modelling. *Chem. Eng. J.* 144: 407-419

Jun, Y.; Wenfeng, X. 2009. Ammonia biofiltration and community analysis of ammonia-oxidizing bacteria in biofilters. *Bioresource Technol.* 100: 3869-3876

Kennes, C.; Thalasso, F. 1998. Waste gas biotreatment technology. *J. Chem. Technol. Biot.* 72: 303-319

Kennes, C.; Veiga, M.C. 2001. Fundamentals of air pollution. A: “Bioreactors for waste gas treatment”. Eds. Kennes C, Veiga MC. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Holanda

Kennes, C.; Veiga, M.C.; Prado, Ó.J. 2001. Non-biological treatment technologies. A: “Bioreactors for waste gas treatment”. Eds. Kennes C, Veiga MC. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Holanda

Kennes, C.; Rene, E.R.; Veiga, M.C. 2009. Bioprocesses for air pollution control. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84: 1419-1436

Khan, F.I.; Ghoshal, A.K. 2000. Removal of volatile organic compounds from polluted air. *J. Loss Prev. Process Ind.* 13: 527-545

- Kim, N.; Hirai, M.; Shoda, M. 2000. Comparison of organic and inorganic packing materials in the removal of ammonia gas in biofilters. *J. Hazard. Mater.* 72: 77-99
- Kim, H.S.; Kim, Y.J.; Chung, J.S.; Xie, Q. 2002. Long-term operation of a biofilter for simultaneous removal of H₂S and NH₃. *J. Air Waste Manage.* 52: 1389-1398
- Komilis, D.P.; Ham, R.K.; Park, J.K. 2004. Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes. *Water Res.* 38: 1707-1714
- Kong, Z.; Farhana, L.; Fulthorpe, R.R.; Allen, D.G. 2001. Treatment of volatile organic compounds in a biotrickling filter under thermophilic conditions. *Environ. Sci. Technol.* 35: 4347-4352
- Langolf, B.M.; Kleinheinz, G.T. 2006. A lava rock-based biofilter for the treatment of alpha-pinene. *Bioresource Technol.* 97: 1951-1958
- Lee, E.Y.; Cho, K.S.; Han, H.D.; Ryu, H.W. 2002. Hydrogen sulfide effects on ammonia removal by a biofilter seeded with earthworm casts. *J. Environ. Qual.* 31: 1782-1788
- Lehtomäki, J.; Törrönen, M.; Laukkarinen, A. 1992. A feasibility study of biological waste-air purification in a cold climate. A: "Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies". Amsterdam, Holanda
- Maestre, J.P.; Gamisans, X.; Gabriel, D.; Lafuente, J. 2007. Fungal biofilters for toluene biofiltration: Evaluation of the performance with four packing materials under different operating conditions. *Chemosphere* 67: 684-692
- Maestre, J.P.; Rovira, R.; Alvarez-Hornos, F.J.; Fortuny, M.; Lafuente, J.; Gamisans, X.; Gabriel, D. 2010. Bacterial community analysis of a gas-phase biotrickling filter for biogas mimics desulfurization through the rRNA approach. *Chemosphere* 80: 872-880
- Malhautier, L.; Gracian, C.; Roux, J.C.; Fanlo, J.L.; Le Cloirec, P. 2003. Biological treatment process of air loaded with an ammonia and hydrogen sulfide mixture. *Chemosphere* 50: 145-153
- McNevin, D.; Barford, J. 2001. Biofiltration as an odour abatement strategy. *Biochem. Eng. J.* 5: 231-242
- Moe, W.M.; Irvine, R. 2001. Effect of nitrogen limitation on performance of toluene degrading biofilters. *Water Res.* 35: 1407-1414

Mohseni, M.; Allen, D.G. 2000. Biofiltration of mixtures of hydrophilic and hydrophobic volatile compounds. *Chem. Eng. Sci.* 55: 1545-1558

Morgan-Sagastume, J.M.; Noyola, A. 2006. Hydrogen sulfide removal by compost biofiltration: Effect of mixing the filter media on operational factors. *Bioresource Technol.* 97: 1546-1553

Morgenroth, E.; Schroeder, E.D.; Chang, D.; Scow, K.M. 1996. Nutrient limitation in a compost biofilter degrading hexane. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 46: 300-308

Nabatilan, M.M.; Moe, W.M. 2010. Smoothing out the peaks: activated carbon pretreatment for load equalization prior to biofiltration of humid, VOC-contaminated air. A: "Proceedings of conference on biofiltration for air pollution control". Washington, EEUU

Olivero-Verbel, J.; Padilla-Bottet, C.; De la Rosa, O. 2008. Relationships between physicochemical parameters and the toxicity of leachates from a municipal solid waste landfill. *Ecotox. Environ. Safe.* 70: 294-299

Oosting, R.; Urlings, L.G.C.M.; van Riel, P.H.; van Driel, C. 1992. Biopur[®]: alternative packaging for biological systems. A: "Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies". Amsterdam, Holanda

OMS, Organització Mundial de la Salut. Informe d'Estat de la Salut en el món 2002 [citat 12 de desembre de 2004] <http://www.who.int/whr/2002/chapter4/en/index7.html>

Ottengraf, S.P.P. 1987. Biological systems for waste gas elimination. *Trends in Biotechnol.* 5: 132-136

Pagans, E.; Barrena, R.; Font, X.; Sánchez, A. 2006. Ammonia emissions from the composting of different organic wastes. Dependency on process temperature. *Chemosphere* 62: 1534-1542

Pagans, E.; Font, X.; Sánchez, A. 2007. Adsorption, absorption, and biological degradation of ammonia in different biofilter organic media. *Biotechnol. Bioeng.* 97: 515-525

Park, K.J.; Choi, M.H.; Hong, J.H. 2002. Control of composting odor using biofiltration *Compost Sci. Util.* 10: 356-362

Park, S.; Bae, W.; Chung, J.; Baek, S.C. 2007. Empirical model of the pH dependence of the maximum specific nitrification rate. *Process Biochem.* 42: 1671-1676

Park, B.G.; Shin, W.S.; Chung, J.S. 2008. Simultaneous Biofiltration of H₂S, NH₃ and Toluene using an Inorganic/Polymeric Composite Carrier. *Environ. Eng. Res.* 13: 19-27

Parker, W.J.; Collins, J.; Wells, J.; Kennedy, K. 1998 Biological treatment of air streams containing chlorinated organic compounds. A: "Proceedings of the 91st annual meeting and exhibition of the air and waste management association". San Diego, EEUU

Parlament Europeu http://www.europarl.europa.eu/factsheets/4_9_2_es.htm

Pierucci, P.; Porazzi, E.; Pardo-Martínez, M.; Adani, F.; Carati, C.; Rubino, F.M.; Colombi, A.; Calcaterra, E.; Benfenati, E. 2005. Volatile organic compounds produced during the aerobic biological processing of municipal solid waste in a pilot plant. *Chemosphere* 59: 423-430

Pinnette, J.R.; Giggey, M.D.; Marcy, G.J.; Brie, M.A.O. 1994. Performance of biofilter at two agitated bin facilities. A: "Proceedings of the 87th Annual Meeting of Air and Waste Management Association". Ohio, EEUU

Prado, Ó.J.; Veiga, M.C.; Kennes, C. 2005. Treatment of gas-phase methanol in conventional biofilters packed with lava rock. *Water Res.* 39: 2385-2393

Prado, Ó.J. 2006. Tratamiento en biorreactores de efluentes gaseosos de industrias productoras de formaldehído y resinas sintéticas. Tesis doctoral. Universitat A Coruña, Espanya

Ramírez, M.; Gómez, J.M.; Aroca, G.; Cantero, D. 2009. Removal of ammonia by immobilized *Nitrosomonas europaea* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. *Chemosphere*. 74: 1385-1390

Ramírez, M.; Fernández, M.; Granada, C.; Le Borgne, S.; Gómez, J.M.; Cantero, D. 2011. Biofiltration of reduced sulphur compounds and community analysis of sulphur-oxidizing bacteria. *Bioresource Technol.* 102: 4047-4053

Robertson, L.A.; Kuenen, J.G. 2002. The Genus *Thiobacillus*. A: "The Prokaryotes: An Evolving Electronic Resource for the Microbiological Community". Dworkin, M. Springer, Verlag. New York, EEUU

Sakuma, T.; Hattori, T.; Deshusses, M.A. 2006. Comparison of different packing materials for the biofiltration of air toxics. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 56: 1567-1575

Sercu, B.; Van Langenhove, H.; Nuñez, D.; Aroca, G.; Verstraete, W. 2005. Operational and microbiological aspects of a bioaugmented two-stage biotrickling filter removing hydrogen sulfide and dimethyl sulfide. *Biotechnol. Bioeng.* 90: 259-269

Sercu, B.; Boon, N.; Verstraete, W.; Van Langenhove, H. 2006. H₂S degradation is reflected by both the activity and composition of the microbial community in a compost biofilter. *Appl. Environ. Microbiol.* 72: 1090-1098

Shareefdeen, Z.; Shaikh, A.A., Ahmed, A. 2009. Steady-state biofilter performance under non-isothermal conditions. *Chem. Eng. Process: Process Intensification* 48: 1040-1046

Smet, E.; Van Langenhove, H. 1998. Abatement of volatile organic sulfur compounds in odorous emissions from emissions from the bio-industry. *Biodegradation.* 9: 273-284

Smet, E.; Van Langenhove, H.; De Bo, I. 1999. The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste. *Atmos. Environ.* 33: 1295-1303

Smet, E.; Van Langenhove, H.; Maes, K. 2000. Abatement of high concentrated ammonia loaded waste gases in compost biofilters. *Wat. Air Soil Pollut.* 119: 177-190

Song, J.; Ramírez, J.; Kinney, K.A. 2003. Nitrogen utilization in a vapor-phase biofilter. *Water Res.* 37: 4497-4505

Suffet, I.H.; Decottignies, V.; Bruchet, A.; Aupetitgendre, M. 2008. Origin and fate of odor emissions in sludge composting. A: "Proceedings of the 3rd IWA International Conference on Odor and VOCs: Measurement, Regulation and Control Techniques" Barcelona, Espanya

Sun, Y.; Quan, X.; Chen, J.; Yang, F.; Xue, D.; Liu, Y.; Yang, Z. 2002. Toluene vapour degradation and microbial community in biofilter at various moisture content. *Process Biochem.* 38: 109-113

Swanson, W.J.; Loehr, R.C. 1997. Biofiltration: Fundamentals, design and operation principles, and applications. *J. Environ. Eng.* 123: 538-546

Turan, N.G.; Akdemir, A.; Ergun, O.N. 2007. Emission of volatile organic compounds during composting of poultry litter. *Water Air Soil Poll.* 184: 177-182

UM-BBDa, University of Minnesota Biocatalysis/Biodegradation Database, Methionine and Threonine Pathway Map, database: http://umbbd.msi.umn.edu/met/met_map.html

UM-BBDb, University of Minnesota Biocatalysis/Biodegradation Database, Dimethyl Sulfoxide & Organosulfide Cycle Map, database: <http://umbbd.msi.umn.edu/sulf/sulfmap.html>

Van Durme, G.P.; McNamara, B.F.; McGinley, C.M. 1992. Bench-scale removal of odor and volatile organic compounds at a composting facility. *Wat. Environ. Res.* 64: 19-27

Van Groenestijn, J.W.; Liu, J.X. 2002. Removal of alpha-pinene from gases using biofilters containing fungi. *Atm. Environ.* 36: 5501-5508

Van Groenestijn, J.W. 2005. Biotechniques for air pollution control: past, present and future trends. A: "Proceedings of the International Congress Biotechniques for Air Pollution Control". A Coruña, Espanya

Van Groenestijn, J.W.; Kraakman, N.J.R. 2005. Recent developments in biological waste gas purification in Europe. *Chem. Eng. J.* 113: 85-91

Van Harreveld, A.P. 2003. Odour management tools-filling the gaps. *Water Sci. Technol.* 50: 1-8

Van Langenhove, H.; Smet, E. 1996. Biofiltration of organic sulphur compounds. A: "Proceedings of the 1996 Conference on Biofiltration (an air pollution control Technology)". Tustin, California, EEUU

Van Langenhove, H.; Wuyts, E.; Schamp, N. 1986. Elimination of hydrogen sulphide from odorous air by a wood bark biofilter. *Water Res.* 20:1471-1476

Van Lith, C.; Leson, G.; Michelsen, R. 1997. Evaluating design options for biofilters. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 47: 37-48

Veiga, M.C.; Fraga, M.; Amor, L.; Kennes, C. 1996. Tecnologías actuales para el tratamiento de aire contaminado con compuestos orgánicos volátiles: la biofiltración. *Retema* 9: 65-70

Veiga, M.C.; Amor, L.; Fraga, M.; Vázquez, A.; Kennes, C. 1998. Procesos biotecnológicos para tratamiento de efluentes gaseosos. *Ingeniería Química.* 343: 137-141

Walsh, J.L.; Ross, C.C.; Smith, M.S.; Harper, S.R.; Wilkins, W.A. 1988. Handbook of biogas utilization. The Environment, Health, and Safety Division, Georgia Technological Research Institute, Atlanta, Georgia, EEUU

- Webster, T.S.; Devinny, J.S. 1999. Biofiltration. A “The Wiley Encyclopedia of Environmental Pollution and Cleanup, Volume 1”. Ed. Meyers RA. John Wiley & Sons Inc. New York, EEUU
- Weckhuysen, B.; Vriens, L.; Verachtert, H. 1993. The effect of nutrient supplementation on the biofiltration removal of butanal in contaminated air. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 39: 395-399
- Wu, T.; Wang, X.; Li, D.; Yi, Z. 2010. Emission of volatile organic sulfur compounds (VOSCs) during aerobic decomposition of food wastes. *Atmos. Environ.* 44: 5065-5071
- Yang, Y.; Allen, E.R. 1994. Biofiltration control of hydrogen sulfide 1. Design and operational parameters. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 44: 863-868
- Yani, M.; Hirai, M.; Shoda, M. 1998. Ammonia gas removal characteristics using biofilter with activated carbon fiber as a carrier. *Environ. Technol.* 19: 709-715
- Yu, G.H.; Xu, X.J.; He, P.J. 2007. Isolates identification and characteristics of microorganisms in biotrickling filter and biofilter system treating H₂S and NH₃. *J. Environ. Sci-China.* 19: 859-863
- Zilli, M.; Converti, A.; Lodi, A.; Del Borghi, M.; Ferraiolo, G. 1993. Phenol removal from waste gases with a biological filter by *Pseudomonas putida*. *Biotechnol. Bioeng.* 21: 234-238

Capítol 2

Materials i Mètodes

2 MATERIALS I MÈTODES

2.1 Muntatges experimentals

Per a la realització dels estudis en el laboratori presentats en els capítols 4-6 s'han utilitzat diversos muntatges experimentals de bioreactors. Tot seguit es descriuen els paràmetres més rellevants de cada un d'ells.

La planta de biofiltració, composta per quatre biofiltres convencionals en paral·lel, amb la que s'han obtingut els resultats del capítol 4 (Figura 2.1) es va construir amb l'objectiu principal de testar l'eficàcia d'un material de rebliment avançat en la biofiltració d'un corrent gasós representatiu d'emissions de plantes de compostatge. Aquest projecte es va realitzar sota conveni amb l'empresa STA (Sistemas y Tecnologías Ambientales S.A.).



Figura 2.1 Muntatge dels biofiltres convencionals

D'altra banda, els resultats presentats en els capítols 5 i 6 es van dur a terme amb dos biofiltres percoladors en paral·lel (Figura 2.2). Aquesta part experimental es va realitzar sota dos convenis amb l'empresa Ros-Roca Indox Cryo Energy S.L. En aquest projecte es pretenia inicialment comprovar la viabilitat de materials orgànics en la configuració de biofiltre percolador tractant mescles complexes (capítol 5), i posteriorment avaluar el

funcionament de dos materials de rebliment de diferent naturalesa tractant una mescla d'etilmercaptà (EM), H_2S i NH_3 (capítol 6).

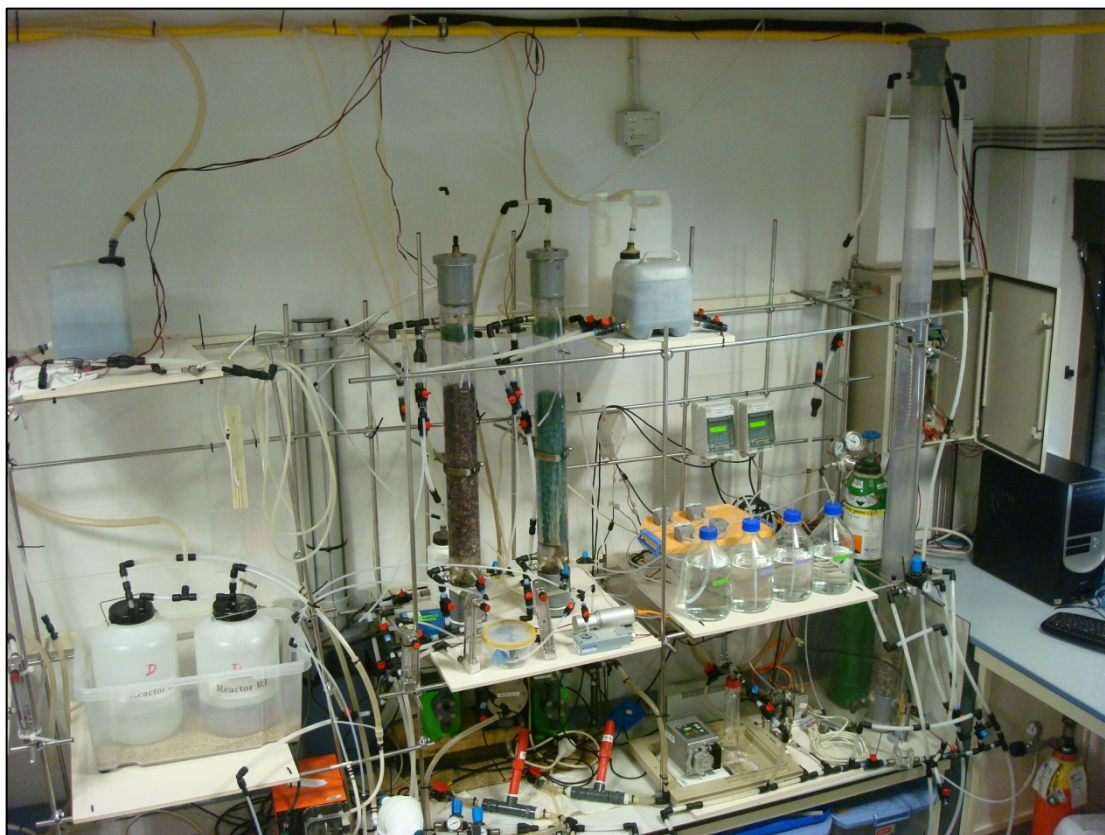


Figura 2.2 Muntatge dels biofiltres percoladors amb control de pH

2.1.1 Biofiltres convencionals

La planta de biofiltració utilitzada en el capítol 4 (Figura 2.3) està formada per quatre reactors cilíndrics transparents de PVC d'1 m d'alçada i 8.6 cm de diàmetre intern. Cada biofiltre disposa d'una entrada i una sortida pel corrent gasós, així com dos ports de mostreig laterals per la presa de mostres gasoses i de material de rebliment. Per les canonades per on circulen gasos s'utilitzen conduccions de poliamida amb un diàmetre intern de 12 mm. En canvi, pels trams on circula líquid, les canonades són de silicona de diàmetre intern de 4 o 8 mm. Per tal de saturar el corrent d'aire d'entrada s'ha acoblat en sèrie, prèviament als reactors, dues columnes d'humidificació que augmenten el percentatge d'humitat relativa a valors del $95 \pm 5\%$. La temperatura i el percentatge d'humitat es mesuren amb un sensor específic integrat a la planta (característiques detallades a l'apartat 2.5.1.6).

L'aport d' NH_3 (Carbuos Metàlics, 99%) al cabal d'aire s'ha dut a terme mitjançant una bomba peristàltica Ismatec VC-MS/CA8-6 (Ismatec S.A, Suïssa). Es bombeja des

d'una bossa TedlarTM que conté el gas pur. En el cas de la barreja dels COVs (compostos orgànics volàtils), líquids a temperatura ambient, l'aport es fa per mitjà d'una microbureta Multi-burette 2S (Crison S.A, Espanya). Tot seguit, el corrent d'aire amb els contaminants es condueix a una cambra de mescla. El corrent es divideix en quatre subcorrents que es dirigeixen a cadascun dels reactors en sentit ascendent. Els reactors treballen a una pressió relativa de 0.4 atm, i la regulació del cabal es fa mitjançant rotàmetres 2150 (Tecfluid S.A., Espanya) amb un rang de treball entre 60-800 NL h⁻¹. Finalment, el corrent de sortida dels reactors es condueix a una cambra d'adsorció amb carbó actiu, on els contaminants no eliminats queden adsorbits. El sistema de reg automàtic actua dos cops al dia, i mitjançant una bomba dosificadora Primus 208-18 (Alldos GmbH, Alemanya), s'aporten 35 L m⁻² d⁻¹ per reactor (200 mL d⁻¹ per reactor). Cada reactor presenta a l'entrada de la seva conducció de reg una electrovàlvula controlada automàticament des d'un PC amb una grandària d'orifici de 6 mm. L'aigua aportada percola a través d'un suport de plàstic perforat col·locat sobre el rebliment de cada reactor que permet distribuir l'aigua de xarxa de manera uniforme. El líquid s'acumulava en el fons dels biofiltres i s'extreia periòdicament pel seu anàlisi.

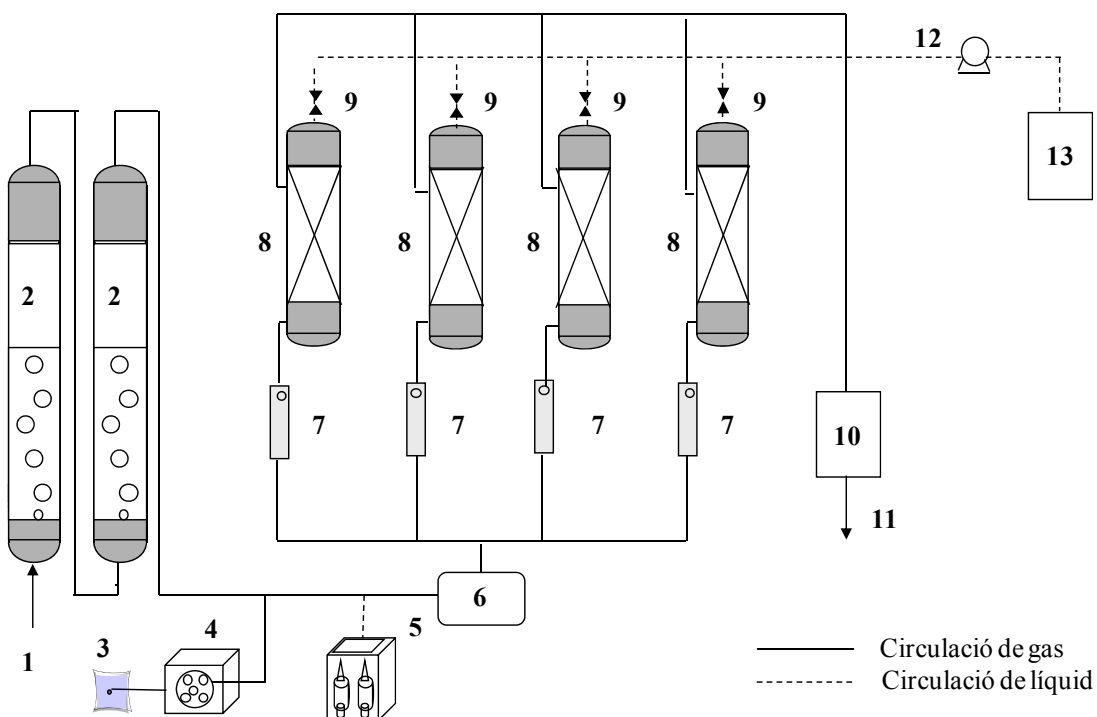


Figura 2.3 Esquema del muntatge experimental. (1): Entrada d'aire; (2): columnes d'humidificació; (3): bossa Tedlar amb NH₃ pur; (4) bomba peristàltica per alimentar l'NH₃; (5): microbureta per alimentar la mescla de COVs; (6): cambra de mescla; (7): rotàmetres; (8): biofiltres; (9): Electrovàlvules automàtiques de reg; (10): cambra d'adsorció; (11): sortida d'aire; (12): bomba dosificadora per alimentar aigua; (13): reservori de l'aigua de reg

2.1.2 Biofiltres percoladors

El muntatge experimental dels biofiltres percoladors utilitzats en el capítol 5 de resultats és una modificació del sistema experimental presentat a l'apartat 2.1.1. Aquest nou muntatge consta només de dos reactors (Figura 2.4) amb les mateixes característiques que els biofiltres convencionals. En aquest muntatge només s'utilitza una columna d'humidificació per mantenir el percentatge d'humitat d'entrada al voltant del 70%. El nivell d'aigua de la columna d'humidificació es controla mitjançant l'activació automàtica d'una bomba dosificadora Primus 208-18 (Grundfos Alldos GmbH, Alemanya).

El control de la concentració aportada d' NH_3 i d' H_2S (Air Liquide, 99%) es dur a terme mitjançant cabalímetres màssics (Bronkhorst, Holanda), mentre que l'EM (Sigma Aldrich, 97%) s'aporta amb una bomba peristàltica de doble capçal model 403 U/VM2 (Watson Marlow, Anglaterra), que impulsa aire a un bombollejador que conté EM. D'altra banda, l'àcid butíric (Sigma Aldrich, 98%) s'alimenta amb la mateixa microbureta descrita a l'apartat 2.1.1. La barreja resultant s'alimenta en sentit ascendent. La mesura de l' H_2S i del CO_2 en fase gas es du a terme amb dos sensors específics integrats al muntatge experimental (característiques generals dels sensors detallades als apartats 2.5.1.4 i 2.5.1.5). La fase líquida es renova automàticament amb aigua de xarxa mitjançant bombes peristàltiques 400 FS/M1 (Watson Marlow, Anglaterra) a un cabal de 50 mL h^{-1} . El cabal de recirculació s'ha fixat en 130 mL min^{-1} i el nivell de líquid als reactors es controla per l'activació automàtica de dues bombes peristàltiques d'extracció 302 S (Watson Marlow, Anglaterra) cada 10 minuts. El volum acumulat en l'espai de recollida del líquid a cada biofiltre és d'aproximadament 600 mL. El mostreig de la fase líquida es fa manualment en la recirculació abans de la bomba peristàltica. El muntatge està controlat i monitoritzat per un sistema en LabWindowsTM CVI desenvolupat pel grup d'investigació.

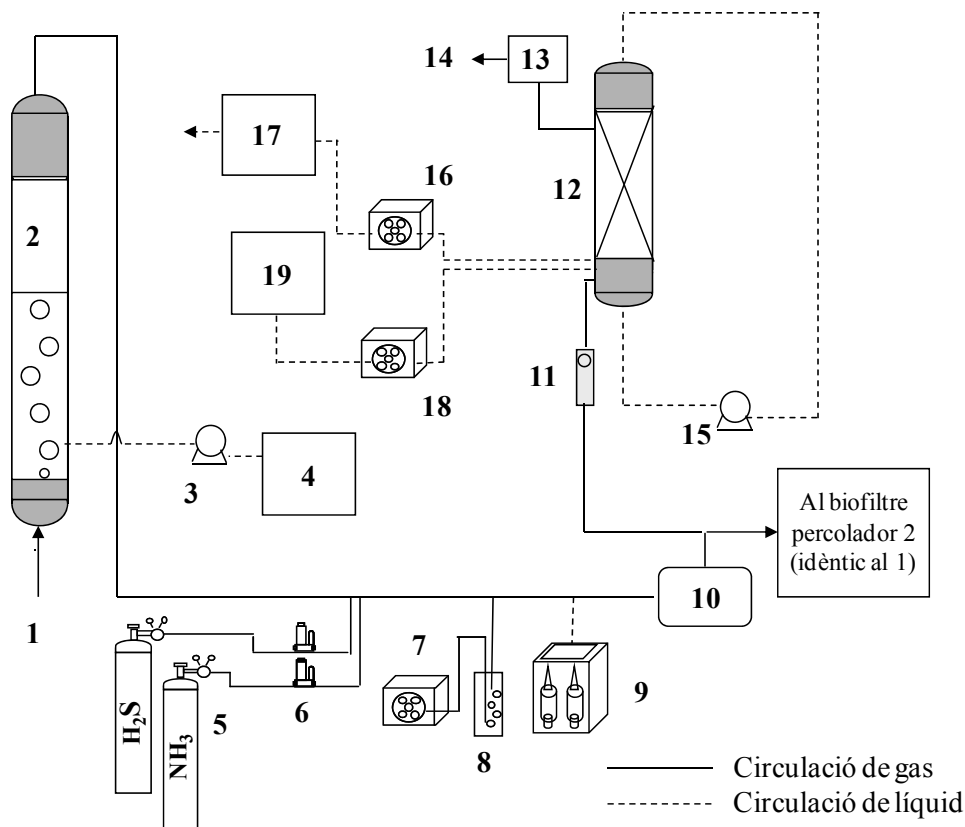


Figura 2.4 Esquema del muntatge experimental utilitzat en el capítol 5. (1): Entrada d'aire; (2): columna d'humidificació; (3): bomba control nivell columna humidificació; (4): reservori d'aigua pel control nivell; (5): cilindres de gas comprimit d' NH_3 i H_2S ; (6) cabalímetres màssics; (7): bomba peristàltica d'aport d'EM; (8): bombollejador amb EM; (9): microbureta per alimentar l'àcid butíric; (10): cambra de mescla; (11): rotàmetre; (12): biofiltre percolador; (13): cambra d'adsorció; (14): sortida d'aire; (15): bomba dosificadora de recirculació; (16): bomba peristàltica d'extracció de líquid del reactor; (17): dipòsit de recollida de la purga; (18): bomba peristàltica d'addició d'aigua de renovació; (19): reservori d'aigua de renovació

Pel que fa al muntatge experimental utilitzat en el capítol 6 (Figura 2.5) s'han incorporat tres novetats respecte al biofiltre percolador mostrat en la Figura 2.4. S'ha substituït l'aigua de renovació per un medi mineral que conté (g L^{-1}): NH_4Cl , 0.02; KH_2PO_4 , 0.12; K_2HPO_4 , 0.15; CaCl_2 , 0.02; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.2; elements traça (Pfenning i col., 1981), 1 mL L^{-1} . D'altra banda, un sistema de control ON/OFF manté el valor de pH en un rang entre 7 i 7.5 mitjançant l'addició de HCl o NaOH 0.5 M. S'ha aturat l'aport d'àcid butíric (retirada de la microbureta).

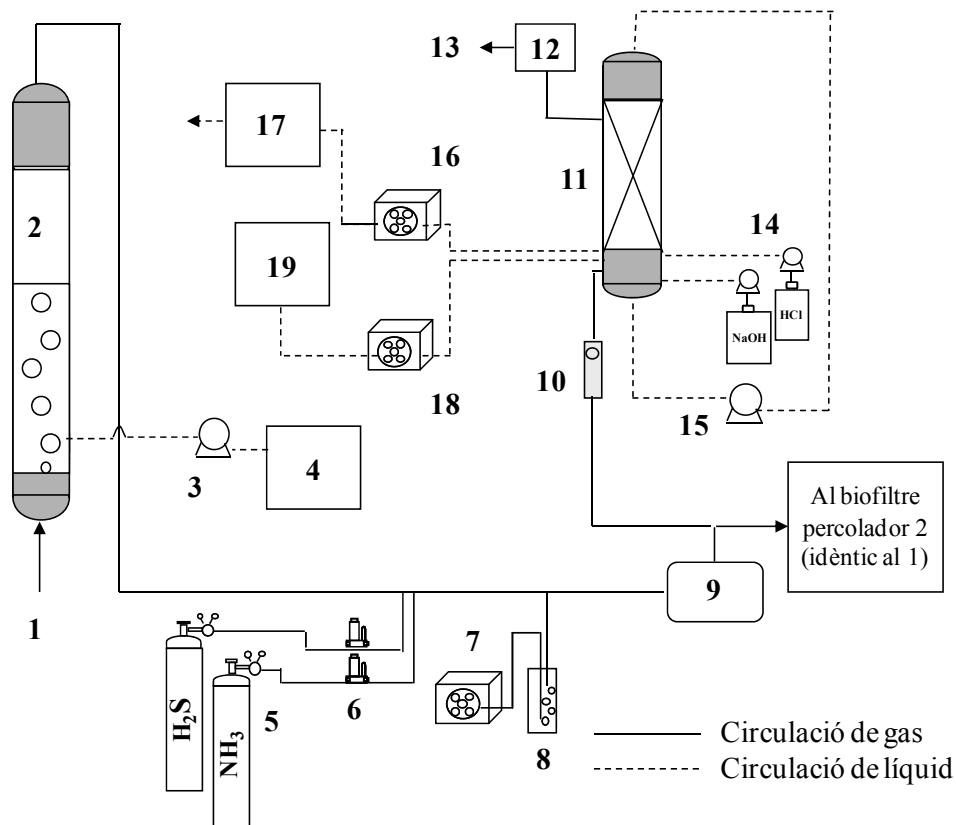


Figura 2.5 Esquema del muntatge experimental utilitzat en el capítol 6. (1): Entrada d'aire; (2): columna d'humidificació; (3): bomba control nivell columna humidificació; (4): reservori d'aigua pel control nivell; (5): cilindres de gas comprimit d' NH_3 i H_2S ; (6) cabalímetres màssics; (7): bomba peristàtica d'aport d'EM; (8): bombollejador amb EM; (9): cambra de mescla; (10): rotàmetre; (11): biofiltre percolador; (12): cambra d'adsorció; (13): sortida d'aire; (14): control de pH: bombes peristàtiques reservori àcid / base; (15): bomba dosificadora de recirculació; (16): bomba peristàtica d'extracció de líquid del reactor; (17): dipòsit de recollida de la purga; (18): bomba peristàtica d'addició de solució nutritiva; (19): reservori de solució nutritiva

2.1.3 Determinació de pèrdues de càrrega i de les capacitats d'adsorció en materials de rebliment

La descripció dels muntatges empleats per la determinació de les pèrdues de càrrega i de les capacitats d'adsorció està detallada a Dorado i col. (2010).

2.2 Materials de rebliment

2.2.1 Orgànics: fusta d'álber, escorça de pi i fusta de pi

Els materials orgànics estudiats han estat la fusta d'álber (*Populus alba*) i l'escorça i fusta de pi (*Pinus sp.*). Tot i tenir un aspecte força semblant (Figura 2.6), com es podrà comprovar en el capítol 3, existeixen algunes diferències significatives.

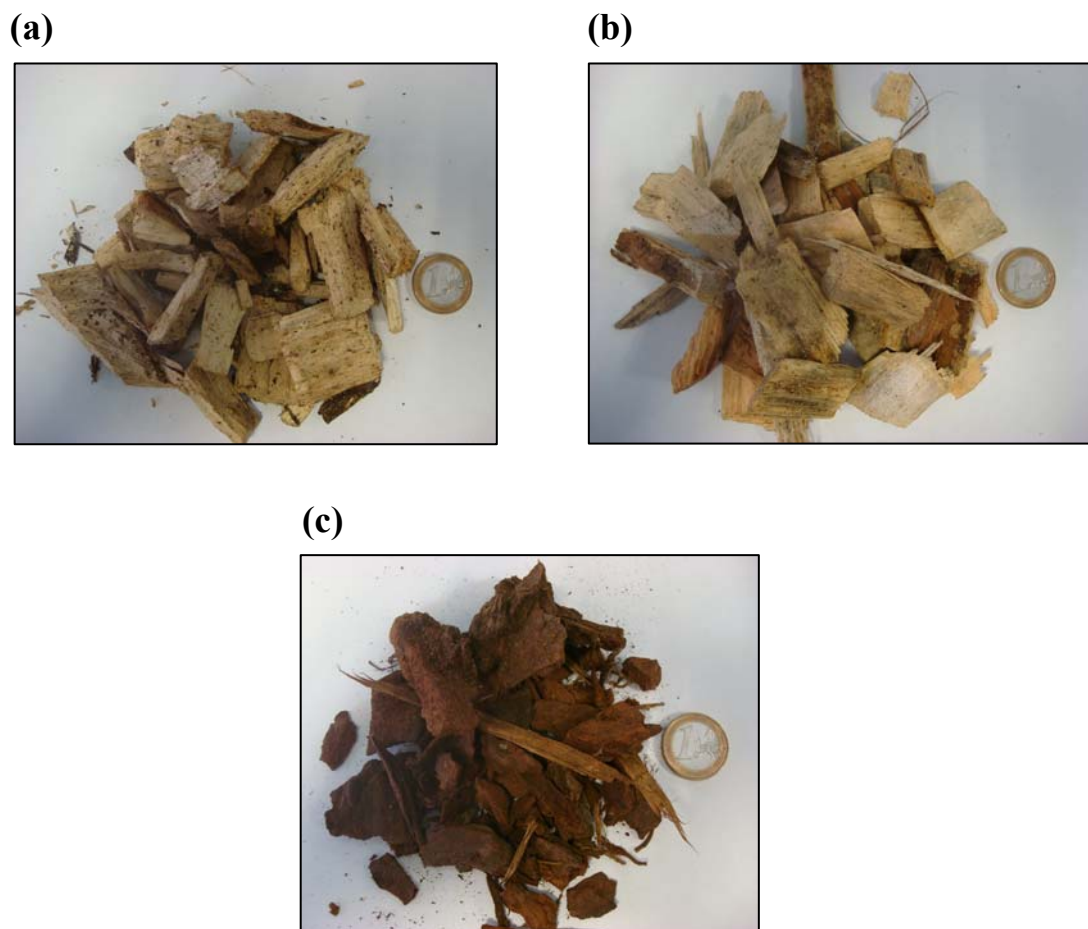


Figura 2.6 Materials orgànics: fusta d'álber (a), fusta de pi (b) i escorça de pi (c)

Pel que fa a la fusta d'álber i la fusta de pi (Figura 2.6a i b) són dos tipus de fusta dels quals no s'han trobat estudis que facin referència específica al seu ús com a material de rebliment en el camp de la biofiltració. Tot i així, existeixen diversos estudis en els que s'han tractat contaminants tant diversos com el butanal, l' H_2S o l' NH_3 , en els que s'ha utilitzat o bé escorça o bé fusta sense determinar l'arbre del que s'ha extret el material (Van Langenhove i col., 1986; Weckhuysen i col., 1994). D'altra banda, l'escorça de pi (Figura 2.6c) s'ha utilitzat àmpliament en estudis de biofiltració (du Plessis i col., 2003; Luo i Lindsey, 2006; Dumont i col., 2008; Gaudin i col., 2008). No obstant, tant

l'escorça com la fusta s'utilitzen majoritàriament com a agent estructurant (Devinny i col., 1999; Jones i col., 2004) en reactors reblits amb materials amb menor resistència mecànica com per exemple el compost. A data d'avui no tenim coneixement de que existeixin estudis comparatius de varietats de fustes en biofiltració.

D'altra banda, les condicions ambientals (emissions, pluja àcida, humitat, etc.) a les que estigui exposat un arbre podran tenir un impacte significatiu sobre diversos paràmetres. A mode d'exemple, les fustes contenen antibiòtics que el propi arbre sintetitza per protegir-se de malalties i de la putrefacció. Probablement les propietats de cada tipus de fusta influeixin en la operació dels biofiltres però la falta d'estudis en aquest camp fa que no es pugui afirmar amb rotunditat (Devinny i col., 1999).

Dels tres materials orgànics es va dur a terme una granulometria. La metodologia seguida per aquest anàlisi s'exposa en l'apartat 2.5.3.12. Dels resultats obtinguts en l'anàlisi granulomètric (Taula 2.1) es pot extraure que el tamany mig dels tres materials és adequat per a la seva utilització en un biofiltre, tenint en compte que més del 50% dels tres materials presenta un tamany entre 1.6 i 3.1 cm i que la mesura mitja de partícula més comuna es troba entre 1 i 5 cm (Devinny i col., 1999). Es va utilitzar la fracció continguda en un rang entre 3.15 i 7.1 mm.

Taula 2.1 Anàlisi granulomètric de la fusta d'àlber, la fusta de pi i de l'escorça de pi

Material de rebliment	Fracció retinguda (%)							Total
	< 0.5 mm	1.6-3.15 mm	3.15-7.1 mm	7.1-16 Mm	16-31.5 mm	31.5-50 mm	>50 mm	
Fusta d'àlber	0.2	0.5	3.4	13.8	73.3	8.8	0.0	100.0
Escorça de pi	0.5	0.7	10.2	37.5	51.1	0.0	0.0	100.0
Fusta de pi	0.0	0.0	1.5	22.7	67.0	8.8	0.0	100.0

La preparació d'aquests materials, prèviament a la seva utilització com a material de rebliment en bioreactors, es descriu en els apartats 2.4.2 i 2.4.3. Les característiques específiques dels materials seleccionats (composició elemental, capacitat de retenció d'aigua, pH, etc.) es van determinar com a part del capítol 3.

2.2.2 Inorgànics: escuma de poliuretà

Es va escollir l'escuma de poliuretà (Figura 2.7) com a exemple de material inorgànic per ser un material de rebliment àmpliament utilitzat en biofiltració (Gabriel i col., 2003; Ramírez i col., 2009). Es van tallar manualment cubs d'un cm³ aproximadament.



Figura 2.7 Escuma de poliuretà

La preparació d'aquest material es descriu en l'apartat 2.4.4. Les característiques específiques d'aquest material es van determinar com a part del capítol 3. Els resultats d'aquesta caracterització es presenten en aquest capítol.

2.2.3 Material híbrid

El material híbrid està format per una matriu interna d'argil·la recoberta externament per compost (Figura 2.8). El diàmetre de l'argil·la nua és de 3.8 ± 0.3 mm, i la del material híbrid és de 4.5 ± 0.5 mm.



Figura 2.8 Material híbrid

Aquest material va ser elaborat com a part del present treball. La metodologia d'elaboració es presenta en l'apartat 2.4.1. Les característiques específiques d'aquest material es van determinar com a part del capítol 3. Els resultats d'aquesta caracterització es presenten en aquest capítol.

2.3 Inòculs

A continuació es presenta la metodologia seguida per a la preparació dels diferents inòculs emprats en aquesta tesi.

2.3.1 Inòcul específic pre-adaptat

Diversos estudis previs han posat de manifest que la inoculació amb un cultiu pre-adaptat pot incrementar en bona part les prestacions del bioreactor durant les primeres etapes de funcionament (Kennes i Veiga, 2001; Prado i col., 2005). Amb l'objectiu de dur a terme la comparativa entre bioreactors operant sota condicions idèntiques però inoculats amb cultius diferents, es va preparar un inòcul específic pre-adaptat. Aquest inòcul es va obtenir mitjançant un procés d'enriquiment a partir d'una mostra de material de rebliment d'un biofiltre industrial de desodorització de ventilacions de naus i gasos del procés de compostatge d'una planta de tractament de RSUs (residus sòlids urbans) i fangs d'EDAR (estació depuradora d'aigües residuals) que portava operant al voltant de dos anys i mig. Aquest biofiltre està format per quatre sectors d'una alçada d'1 m, amb una superfície útil total de 1024 m² (Figura 2.9), i està reblit amb un material híbrid similar al presentat a l'apartat 2.2.3. Del sector 1 es van rebre dues mostres, una presa a 30 cm de la superfície del biofiltre i l'altre a 70 cm.

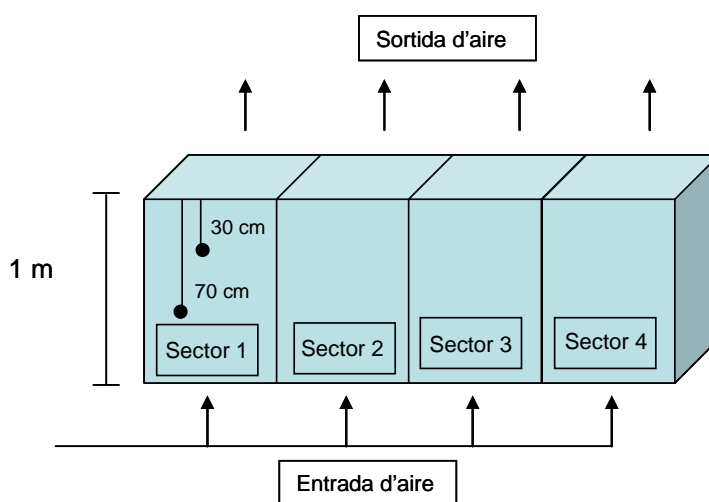


Figura 2.9 Esquema del biofiltre industrial de tractament d'emissions dels processos de compostatge

En matraços Erlenmeyer de 250 mL de volum es van mesclar 2.5 g de mostra del material de rebliment del biofiltre industrial presa a 30 cm, 2.5 g de mostra presa a 70 cm i 50 mL de medi nutritiu. Aquest medi contenia 50 mL de dissolució tampó, composició de la qual es presenta en l'apartat 2.6.3.4 (tret del cultiu enriquit amb

NH_4Cl , pel que es va utilitzar medi nitrificant, detallat en l'apartat 2.6.3.3), 5 mL L^{-1} d'elements traça (composició detallada en l'apartat 2.6.1) i medi mineral (quantitats diferents segons si el microorganisme és heteròtrof o autòtrof, composició dels medis detallada als apartats 2.6.3.1, 2.6.3.2 i 2.6.3.3). Els sis cultius es van mantenir sota agitació i temperatura constants de 130 rpm i $30 \text{ }^\circ\text{C}$, i periòdicament s'afegia una quantitat de substrat determinada (Taula 2.2).

Taula 2.2 Taula resum dels compostos utilitzats en el procés d'enriquiment de cada cultiu (DMS: dimetilsulfur, DMDS: dimetildisulfur, MIBK: metilisobutilcetona)

Contaminant objectiu	Substrat	Quantitat aportada de substrat (per L)
DMS+DMDS	DMS + DMDS	40 μL DMS + 40 μL DMDS
α - pinè	α - pinè	200 μL
Hexanal	Hexanal	28.8 μL
MIBK	MIBK	40 μL
Àcid butíric	Àcid butíric	80 μL
Amoníac	NH_4Cl	0.088 g

Setmanalment es duia a terme un transvasament dels cultius amb objectiu d'aconseguir la màxima concentració i especificitat dels microorganismes capaços de degradar els substrats aportats. Aquest transvasament consistia en diluir 5 mL del cultiu en 45 mL de medi nou. Per tal de fer un seguiment del creixement dels microorganismes es van fer anàlisis periòdics d'absorbància dels cultius. A la Figura 2.10 es presenta esquemàticament el procés d'enriquiment. Aquest procés va durar 100 dies.

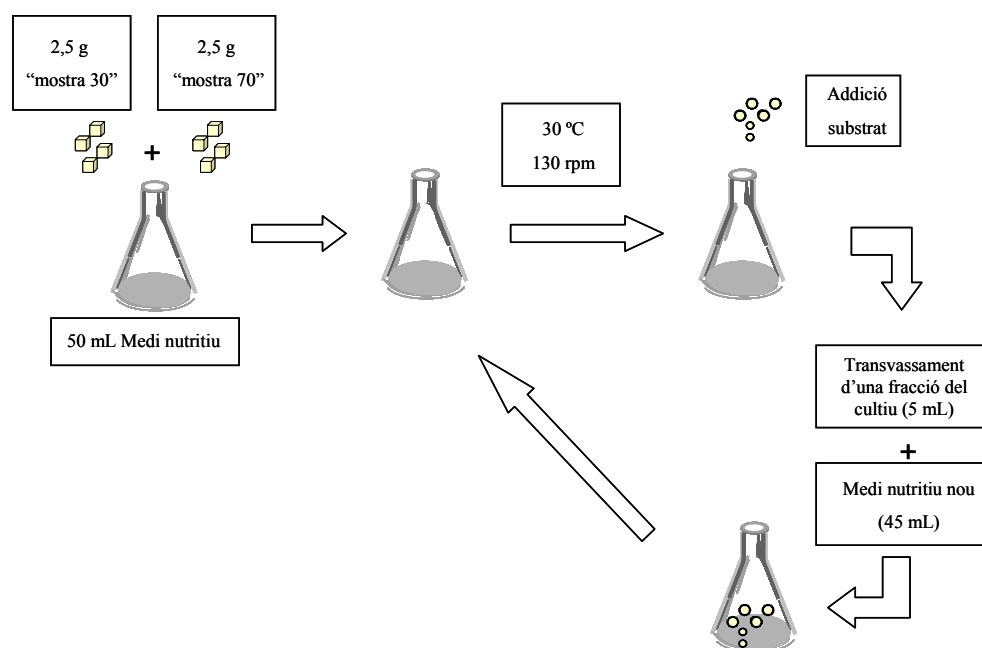


Figura 2.10 Diagrama del procés d'enriquiment

2.3.2 Llots d'EDAR

En diversos reactors es va utilitzar com a inòcul llots aerobis provinents de la recirculació dels reactors biològics de les EDARs de Manresa i de Sabadell del riu Ripoll. La composició dels llots empleats en cada estudi és variable i està detallada a cada capítol.

2.3.3 Biomassa amoni oxidant

Amb l'objectiu d'accelerar la posada en marxa del procés de degradació d' NH_3 , en diversos experiments es va utilitzar com a inòcul biomassa enriquida en microorganismes amoni oxidants provinent d'una planta pilot on s'estudiava el procés de nitrificació parcial (Jubany i col., 2009b). Per tal d'evitar inocular amb concentracions d' N-NO_2^- inhibidores del procés de nitrificació es diluïa la biomassa amoni oxidant fins aconseguir concentracions per sota de $60 \text{ mg N-NO}_2^- \text{ L}^{-1}$. En totes les inoculacions es va utilitzar biomassa amoni oxidant en suspensió, tret d'una (capítol 5) que es va inocular amb biomassa amoni oxidant granular. Aquesta biomassa es va extraure d'una planta pilot on també s'estudiava la nitrificació parcial (Bartrolí i col., 2010).

2.4 Preparació i inoculació dels materials de rebliment

Tot seguit es descriuen els processos de preparació de cada material.

2.4.1 Material híbrid

El material híbrid es va utilitzar en tres dels biofiltres (BF1-3) utilitzats en el capítol 4. Per a l'obtenció d'aquest material es van fer diverses proves fins trobar les proporcions òptimes en les que el compost s'adheria correctament sobre l'argil·la pirolitzada. Durant 48 hores es va mantenir, sota agitació constant, una mescla de volums iguals (V) d'argil·la i compost, juntament amb volums V/10 de l'inòcul específic pre-adaptat i V/10 de CaCO_3 . L'inòcul específic era prèviament diluït amb aigua fins assolir concentracions de sòlids en suspensió volàtils (SSV) d'entre 1 i 3 g L^{-1} . Aquest va tenir dos funcions: aportar microorganismes i amalgamar els components sòlids. El CaCO_3 es va afegir amb l'objectiu de tamponar el pH durant les primeres etapes d'operació dels biofiltres.

D'altra banda, el material híbrid inoculat amb llots d'EDAR es va preparar seguint la mateixa metodologia detallada amb anterioritat però es va afegir un volum V/10 de llots d'EDAR en comptes del cultiu pre-adaptat.

2.4.2 Escorça de pi

L'escorça de pi es va utilitzar com a material de rebliment en el reactor BF4 (capítol 4). Es va seguir la mateixa metodologia descrita en l'apartat anterior, però es van mesclar volums V d'escorça de pi i volums V/10 tant d'inòcul específic pre-adaptat com de CaCO₃.

2.4.3 Fusta de pi i fusta d'àlber

La fusta de pi i la fusta d'àlber es van utilitzar en els biofiltres percoladors amb els que es van dur a terme els experiments del capítol 5. Amb els dos materials orgànics empacats als biofiltres, una mescla de llots d'EDAR, biomassa amoni oxidant i aigua (SSV de 1.5 g L⁻¹) es va mantenir recirculant durant 48 hores, alimentant simultàniament la mescla de contaminants en fase gas. Posteriorment es va activar el sistema de renovació de la fase líquida.

D'altra banda, la fusta d'àlber també es va utilitzar en el capítol 6. Per a la seva preparació per aquests experiments es van mesclar llots d'EDAR, biomassa amoni oxidant i aigua fins aconseguir una concentració de SSV de 1.5 g L⁻¹. Amb el material de rebliment empaquetat al reactor, es va recircular durant 24 hores l'inòcul, alimentant simultàniament la mescla de contaminants en fase gas. El sistema de renovació de la fase líquida es va posar en marxa una vegada es va comprovar visualment que el material de rebliment havia retingut la biomassa present a l'inòcul.

2.4.4 Escuma de poliuretà

L'escuma de poliuretà es va utilitzar com a material de rebliment en un dels biofiltres percoladors amb els que es van obtenir els resultats presentats al capítol 6. El procés d'inoculació va ser el mateix seguit per la fusta d'àlber detallat en l'apartat 2.4.3.

2.5 Mètodes analítics

2.5.1 Anàlisi de mostres gasoses

2.5.1.1 Presa de mostres

La presa de mostra per a dur a terme l'anàlisi d' NH_3 als reactors es va fer per atrapament de l' NH_3 per absorció en aigua. Aquest sistema, utilitzat en altres estudis (Taghipour i col., 2008; Baquerizo i col., 2009), consisteix en bombollejar un cabal de gas conegut, en un volum determinat d'aigua destil·lada acidificada a un pH entre 3-4 durant un temps determinat. A aquest pH pràcticament el 100% de l' NH_3 es transfereix a la fase aquosa. Posteriorment, la mostra líquida s'analitza mitjançant un analitzador automàtic de flux continu (Gabriel, 1996).

La presa de mostra dels COVs es duia a terme en bosses Tedlar de 8.1 L. Posteriorment les mostres s'analitzaven en un cromatògraf de gasos (CG). Les anàlisis de DMS, àcid butíric i d'EM es van realitzar amb un cromatògraf de gasos GC-6890N. Les característiques específiques dels mètodes d'anàlisi es presenten en l'apartat 2.5.1.2. D'altra banda, una empresa externa va realitzar les mesures de la resta de COVs (DMDS, hexanal, MIBK i α -pinè) amb un cromatògraf de gasos acoblat a un espectròmetre de masses (GC/MS). Les característiques específiques dels mètodes d'anàlisi es presenten en l'apartat 2.5.1.2. Les mostres s'enviaven periòdicament a l'empresa en uns cartutxos d'adsorció d'acer inoxidable 1.4''·10 cm acoblables a desorbidors tèrmics ATD i Turbo Matrix que tancaven hermèticament. Aquests cartutxos estaven reblits amb Carbotrap C i Carbosieve SIII com a adsorbents. La presa de mostra es feia amb una xeringa Gastight®#1100 de 100 mL (Hamilton co., Estats Units) que s'omplia amb mostra gasosa prèviament presa en les bosses Tedlar. Les anàlisis d' H_2S i del CO_2 es van dur a terme amb sensors específics, integrats en la planta de bioreactors, als que s'alimentava una fracció del corrent a analitzar mitjançant un rotàmetre.

2.5.1.2 Concentració de compostos orgànics volàtils

Per l'anàlisi del DMS, de l'EM i de l'àcid butíric es va utilitzar un cromatògraf de gasos GC-6890N amb una columna HP-5 (Agilent Technologies, Espanya) de 30 m de longitud, 0.32 mm de diàmetre intern i 0.25 μm d'espessor. El cromatògraf presentava un FID (detector d'ionització de flama). Com a gas portador es va utilitzar heli. La injecció d'1 mL es realitzava manualment mitjançant una xeringa de vidre graduada (Hamilton co., Estats Units). El procediment de calibració està detallat en Prado i col.

(2002). La Taula 2.3 resumeix els paràmetres dels diferents mètodes cromatogràfics desenvolupats durant la tesi per la mesura de DMS, EM i àcid butíric.

Taula 2.3 Paràmetres d'anàlisi de cada mètode cromatogràfic

Paràmetre	DMS	EM	Àcid butíric
T forn (°C)*	40	40	100
T injector (°C)*	135	240	240
T detector (°C)*	260	260	260
P gas portador (psi)*	25	15	20
Q gas portador (He) (mL min ⁻¹)*	7.7	7.7	7.7
Relació split	5:1	5:1	5:1
Temps retenció (min)	1.3	1.1	1.5

* sense gradient

L'anàlisi de la resta de COVs (DMDS, α -pinè, hexanal i MIBK) es va dur a terme en instal·lacions externes, com ja s'ha esmentat, mitjançant un GC/MS. L'equip que es va utilitzar per a dur a terme la desorció tèrmica-HRGC/MS va ser un GC/MS Trace GC-Ultra (Thermo Scientific, Estats Units) amb una columna DB-624, de 30 m de longitud, 0.32 mm de diàmetre intern i 1.8 μ m d'espessor (Agilent Technologies, Espanya) i un desorbidor tèrmic Turbo Matrix (Perkin-Elmer, Estats Units). Les condicions d'anàlisi van ser les següents: la injecció consistia en una transferència directa des del sistema de desorció tèrmica, a una temperatura inicial de 45 °C amb increments de 5 °C min⁻¹ fins arribar a 240 °C. La temperatura de la font era de 200 °C i la de la interfase 220 °C. La pressió d'anàlisi va ser de 5·10⁻⁶ atm i el gas portador va ser heli. La quantificació es basava en la comparació de les àrees dels diferents pics en els cromatogrames de les mostres preses a l'entrada i a la sortida dels biofiltres.

2.5.1.3 Concentració d'amoniac

L'anàlisi de l'NH₃ es va fer utilitzant un analitzador automàtic de flux continu ("continuous flow analyzer"; CFA) desenvolupat per Gabriel (1996). Amb aquest equip es va mesurar la quantitat de nitrogen com amoni (N-NH₄⁺) i nitrogen com amoniac (N-NH₃) al corrent gasós. Els mètodes analítics desenvolupats per analitzar amoni potenciomètricament es fonamenten gairebé tots en la basificació de la mostra per a convertir l'amoni en amoniac, el qual serà detectat utilitzant un elèctrode. El CFA consisteix en una tècnica de flux no segmentat basat en la injecció d'un corrent que entra directa i contínuament en el sistema de detecció (elèctrode combinat connectat a un potenciòmetre), sent el propi corrent de mostra el portador. L'aparell presenta una cel·la i dos conductes separats per una membrana. En aquesta cel·la s'alimenta per un dels conductes una mescla de NaOH amb la mostra líquida i en contracorrent, una mescla de NH₄Cl i KCl. Tot l'amoni de la mostra líquida passa a través de la membrana

i, mitjançant un elèctrode, es determina un valor de potencial que es relacionarà amb una concentració d'amoniac. Aquest sistema és capaç d'analitzar amoni en un rang de concentracions de 0.25 a 50 mg L⁻¹. A partir del pH de la mostra es coneix la concentració de cadascuna de les espècies segons l'equació de Henderson-Hasselbaech.

2.5.1.4 Concentració de sulfur d'hidrogen

La mesura de la concentració de la fase gas es va dur a terme mitjançant un sensor electroquímic integrat en la planta de bioreactors (Sixth Sense, Anglaterra) a través del qual es feia circular una fracció del cabal total a analitzar. Es va utilitzar un rotàmetre per fixar el cabal de gas cap al sensor (25 NL min⁻¹). Les principals característiques del sensor es resumeixen a la Taula 2.4.

Taula 2.4 Característiques generals del sensor d'H₂S

Característiques	Especificacions
Rang de mesura (ppm _v)	0 - 200
Senyal de sortida (µA per ppm _v)	0.35 ± 0.1
Rang de temperatura (°C)	-20 a + 40
Rang de pressió (atm)	1 ± 10%
Rang d'humitat (%)	15 - 90
Temps de resposta (s)	< 10
Interferències amb...	Fins 50 ppm _v NH ₃

2.5.1.5 Concentració de diòxid de carboni

La mesura de la concentració de CO₂ en la fase gas es va fer mitjançant un sensor d'infraroigs Dioxide Probe GMP343 integrat en la planta de bioreactors (Vaisala, Finlàndia). Es va utilitzar un rotàmetre per fixar el cabal de gas cap al sensor (25 NL h⁻¹). Les principals característiques del sensor es resumeixen a la Taula 2.5.

Taula 2.5 Característiques generals del sensor de CO₂

Característiques	Especificacions
Rang de mesura (ppm _v)	0 - 5000
Senyal de sortida (mA)	4 - 20
Rang de temperatura (°C)	-20 a + 60
Rang de pressió (atm)	1 ± 30%
Rang d'humitat (%)	60 - 100
Temps de resposta (s)	< 10
Interferències amb...	-

2.5.1.6 Percentatge d'humitat i temperatura

La mesura del percentatge d'humitat i de la temperatura de l'aire d'entrada es va fer mitjançant un sensor Hygrotest 600 PHT (Testo S.A., Espanya), integrat en la planta de bioreactors, amb un rang de mesura de temperatura de -20 a 120 °C (± 0.3 °C) i un rang de mesura d'humitat relativa (HR) entre 0 i 100% ($\pm 2\%$ en un rang de 0 a 90% HR i $\pm 3\%$ en un rang de 90 a 100% HR).

2.5.1.7 Pèrdua de càrrega

La mesura de la pèrdua de càrrega es va fer mitjançant un manòmetre de vidre connectat a l'entrada i a la sortida del reactor. Permet mesurar pèrdues de càrrega de fins a 50 ± 0.1 cm de columna d'aigua.

2.5.2 Anàlisi de lixiviats

2.5.2.1 Presa de mostres

La presa de mostra líquida dels lixiviats dels reactors es duia a terme manualment mitjançant una vàlvula de bola al plenum dels biofiltres convencionals i a la línia de recirculació dels biofiltres percoladors.

2.5.2.2 Concentració d'anions

La mesura de la concentració de SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- i PO_4^{3-} als lixiviats es va dur a terme mitjançant un cromatògraf iònic ICS-1000 Ion Chromatography System, amb una columna IonPac AS9-HC (Dionex Corporation, Estats Units) per separar anions inorgànics. La solució portadora era Na_2CO_3 9 mM, el cabal utilitzat va ser d'1 mL min^{-1} i el volum d'injecció va ser de 0.5 mL. El temps d'anàlisi era de 25 minuts.

2.5.2.3 Concentració de nitrogen amoniacal

Es va utilitzar el CFA descrit a l'apartat 2.5.1.3.

2.5.2.4 pH i conductivitat

La mesura del pH i de la conductivitat es va dur a terme mitjançant un elèctrode micropH 2001 (Crison S.A., Espanya), amb un rang de mesura de pH de 0 a 14 ± 0.02 i de conductivitat de $150 \mu\text{S cm}^{-1}$ fins a $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$.

2.5.2.5 Absorbància

La determinació de l'absorbància es va dur a terme mitjançant un espectrofotòmetre PU 9620 UV/VIS/NIR (Philips, Holanda), emprant cubetes 6040-OG de quars de 10 mm de pas de llum i un volum de 1.4 mL (Hellma, Espanya) a una longitud d'ona de 550 nm.

2.5.2.6 Carboni orgànic/inorgànic

La mesura del carboni inorgànic i orgànic es va dur a terme mitjançant un analitzador TOC 1020A (OI Analytical, Estats Units) amb un rang de mesura de 20-2000 ppm C. Aquest equip permet fer mesures del carboni inorgànic total (TIC), carboni orgànic total (TOC) i carboni orgànic particulat (POC) en mostres aquoses. Utilitza un sistema d'oxidació per combustió a temperatures de 680°C acoblat a un detector d'infraroig. El gas portador era O_2 i el volum d'injecció 20 mL. El temps d'anàlisi era entre tres i set minuts.

2.5.2.7 Concentració d'àcid butíric

La mesura de la concentració d'àcid butíric als lixiviats es va dur a terme mitjançant un HPLC (High Pressure Liquid Chromatograph) Ultimate 3000 (Dionex Corporation, Estats Units). Es va utilitzar una columna Bio Rad Aminex HPX-87H a 25°C . El volum d'injecció era de 20 μL i la solució portadora era aigua Milli Q acidificada (3% H_2SO_4) a un cabal de 0.6 mL min^{-1} . El temps de cada anàlisi era de 22 minuts.

2.5.3 Anàlisi de mostres sòlides

2.5.3.1 Contingut en humitat

El contingut d'aigua de la mostra sòlida es va determinar a partir de la pèrdua de pes després de sotmetre la mostra a 105°C durant el temps necessari per arribar a pes

constant. El procediment seguit està descrit en el mètode 2540 E a l'Standard Methods (1989).

2.5.3.2 Contingut en matèria orgànica

La pèrdua de pes després de la combustió a 550 °C permet conèixer el contingut de matèria orgànica de la mostra. Els càlculs es van fer sobre base seca, seguint els mètodes 2540 D i 2540 E descrits a l'Standard Methods (1989).

2.5.3.3 Superfície específica

La superfície específica es va determinar mitjançant la tècnica d'adsorció de Brunauer, Emmett i Teller (BET) en un aparell ASAP 2000 (Micromeritics, Estats Units). Es va utilitzar nitrogen com a gas. Aquesta tècnica avalua la superfície dels materials considerant l'espai buit que constitueixen els microporus dels materials. La determinació d'aquest paràmetre es va realitzar als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

2.5.3.4 Densitat real

La densitat real dels materials es va determinar mitjançant un picnòmetre d'heli en un aparell AccuPye 1330 (Micromeritics, Estats Units) en condicions estàndard. La determinació d'aquest paràmetre es va realitzar als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

2.5.3.5 Anàlisi elemental

L'anàlisi elemental es va realitzar per combustió en condicions estàndard utilitzant sulfanilàmida com a patró estàndard i pentòxid de vanadi com additiu per facilitar la combustió. Es va utilitzar un analitzador elemental EA-1108 C.E. Instruments (ThermoFisher Scientific, Estats Units). La determinació d'aquest anàlisi es va realitzar als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

2.5.3.6 Fòsfor extractable

El fòsfor extractable es va determinar per la tècnica de plasma d'inducció acoblat (Inductively coupled plasma, ICP) en un aparell multicanal Optima 3200 RL (Perkin

Elmer, Estats Units) en condicions estàndard. La determinació d'aquest paràmetre es va realitzar als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

2.5.3.7 Capacitat de retenció d'aigua

La capacitat de retenció d'aigua es va determinar mesurant el canvi de pes del material de rebliment després de fer degotar aigua sobre el material saturat constantment durant 100 minuts. S'expressa en unitats de massa d'aigua retinguda front a la massa de material de rebliment. La metodologia està descrita a l'Standard Methods for Volume Weights, Water Holding, and Air Capacity of Water Saturated Peat Materials (1990).

2.5.3.8 Retentivitat

La retentivitat de l'aigua es va mesurar mantenint el material de rebliment humit en contacte constant amb un corrent d'aire sec circulant a través del llit a una velocitat superficial de 12 m h^{-1} (EBRT = 60 s) i mesurant les pèrdues de pes del llit (Hirai i col., 2001). S'expressa com el percentatge del contingut en aigua retirat per unitat de temps. La metodologia està descrita al Test Methods for the Examination of Composting and Compost (1995).

2.5.3.9 Conductivitat, pH i capacitat tampó

La conductivitat, el pH i la capacitat tampó es van determinar en els lixiviats dels materials, submergeint els materials en aigua durant una hora en condicions controlades de temperatura i agitació (20 °C i 70 rpm). Els sistemes instrumentals utilitzats per mesurar la conductivitat i el pH es descriuen en l'apartat 2.5.2.4. La capacitat tampó consisteix en mesurar el volum d'una solució d' H_2SO_4 0.01 N que cal afegir a una mostra determinada per tal de baixar-ne el pH a 4. S'expressa en $\text{mL SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$. La metodologia està descrita al Test Methods for the Examination of Composting and Compost (1995).

2.5.3.10 Hold up dinàmic (DHU) o contingut en aigua

El hold-up dinàmic (DHU, dynamic hold-up) o contingut en aigua es defineix com la quantitat de líquid continguda en un llit quan es produeix una aportació continuada d'aigua. S'expressa com el tant per cent d'aigua en el llit buit (v/v) i es mesura pels canvis de nivell amb un mesurador òptic en un circuit tancat (Dorado i col., 2010).

2.5.3.11 Capacitat d'adsorció

Per determinar les capacitats d'adsorció dels materials de rebliment va ser necessari descriure les corbes de ruptura, les quals representen l'evolució de la concentració a la sortida del llit quan s'aplica un esglaió de concentració en el corrent d'entrada. Es van determinar les capacitats d'adsorció de toluè dels materials en condicions seques i en condicions humides. El muntatge utilitzat i el procediment es troben detallats en Dorado i col. (2010).

2.5.3.12 Anàlisi granulomètric

L'anàlisi granulomètric es va dur a terme amb una tamisadora magnètica model PTZ 40 (CISA Cedaceria Industrial S.L., Espanya).

2.5.4 Caracterització de llits empacats / reactors

2.5.4.1 Determinació de la densitat aparent del reactor

La densitat aparent del reactor es va calcular com el quocient entre la massa del material introduït en el reactor i el volum que aquest ocupa en el mateix.

2.5.4.2 Determinació de la porositat del llit del reactor

La porositat del reactor es va estimar per la determinació d'espais buits d'una mostra de material del reactor d'un determinat volum. Amb l'equació 2.1 es pot estimar aquest paràmetre, on M_1 és la massa de la mostra, M_2 és la massa de la mostra amb aigua fins cobrir els espais buits, V_m és el volum de la mostra i ρ_{H_2O} és la densitat de l'aigua.

$$\% \text{ porositat del llit} = \frac{(M_2 - M_1) / \rho_{H_2O}}{V_m} \quad \text{Eq. 2 .1}$$

2.5.4.3 Determinació de pèrdues de càrrega

La determinació de les pèrdues de pressió dels materials en condicions seques i a diferents continguts d'aigua es va dur a terme en una planta a escala laboratori detallada en Dorado i col. (2010). L'aire comprimit, a l'entrada de la planta, es conduïa per dos

circuits diferents. En el primer circuit, el corrent d'aire passava a través d'una columna d'aigua per tal d'incrementar la humitat relativa i en el segon, el corrent d'aire arribava completament sec al llit fix. Aquests dos circuits van permetre avaluar les pèrdues de càrrega a diferents continguts d'aigua en un biofiltre i d'un sistema completament sec, respectivament. El corrent d'aire es va subministrar en flux ascendent mentre que en els experiments a diferents continguts d'aigua, l'aigua de xarxa es distribuïa des de la part superior del llit per mitjà d'una bomba peristàltica que recirculava l'aigua constantment.

2.5.5 Caracterització microbiològica del material de rebliment: Tècnica FISH (fluorescence *in situ* hybridization)

Per tal de determinar les espècies nitrificants i sulfuro oxidant dominants en el biofiltre percolador reblit amb escuma de poliuretà (capítol 6) es va utilitzar la tècnica Fluorescent *in situ* Hybridization (FISH). La hibridació es va realitzar utilitzant a la vegada una sonda que detecta els microorganismes objectiu (sonda específica) marcada amb el fluorocrom Cy3 i una altra sonda que detecta tots els bacteris (sonda general) marcada amb el fluorocrom Cy5 (sonda EUBmix). El protocol està detallat a Jubany i col. (2009a). Les sondes específiques que es van utilitzar per a la detecció de microorganismes amoni oxidants (AOB) i nitrit oxidants (NOB) van ser la Nso190, Betaproteobacterial AOB (Mobarri i col., 1996) i la NIT3, *Nitrobacter spp.* NOB (Wagner i col., 1996), respectivament. D'altra banda, pels microorganismes sulfuro oxidants es van utilitzar les sondes S-S-T, *Thiomonas intermedia* (Okabe i col., 2007); TBD1419, *Thiobacillus denitrificans* (Fernández i col., 2008); H_neap *Halothiobacillus neapolitanus* (Okabe i col., 2007); G123t, *Thiothrix spp.* (Cytryn i col., 2006) i TMD131, *Sulfurimonas denitrificans* (Fernández i col., 2008).

Per a la quantificació de la biomassa es va utilitzar un microscopi òptic làser confocal Leica TCP SP2 AOBS amb un augment de 63x (objectiu HCX PL APO ibd.B1 63x1.4 d'oli) equipat amb dos làsers HeNe amb una emissió de llum a 561 i 633 nm. Un cop s'obtenien les imatges corresponents es realitzava el procés de quantificació (Jubany i col., 2009a) amb el software Matlab (MATLAB, 2005). Aquest procés de quantificació consisteix en calcular l'àrea marcada amb la sonda específica i l'àrea marcada amb la sonda general, i posteriorment calcular-ne el percentatge, que correspon al percentatge de la sonda específica utilitzada.

2.6 Creixement de microorganismes en medi sòlid / líquid

Tot seguit es descriuen els diferents medis de cultiu emprats pel manteniment dels cultius microbians i per a la seva sembra en placa.

2.6.1 Solució general de micronutrients (per cultius líquids i sòlids)

Es tracta d'una dissolució concentrada de micronutrients que es va fer servir com l'aport bàsic que tot microorganisme necessita per a créixer. S'afegeix en una concentració de $0.1 \mu\text{L mL}^{-1}$ pel creixement en medi líquid. En canvi, pel creixement en medi sòlid, la quantitat afegida requerida variava segons el medi de cultiu (especificat a continuació per a cada medi). Es prepara en aigua destil·lada i prèviament a la seva utilització, el pH de la solució s'ha d'ajustar a 6 mitjançant l'aport d'una dissolució de KOH. Aquesta solució contenia (g L^{-1}): EDTA, 50; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 22; CaCl_2 , 5.54; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 5.06; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 4.99; $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1.10; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1.57; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.61 (Gerhardt, 1981).

2.6.2 Medis de cultiu per preparació de plaques

2.6.2.1 Medi pels microorganismes nitrificants

El medi pel creixement de microorganismes nitrificants es prepara en aigua destil·lada, a la que s'afegeixen 10 mL L^{-1} de la solució de micronutrients descrita en l'apartat 2.6.1. Un cop preparat el medi, l'ampolla amb la dissolució s'ha d'esterilitzar 15 minuts a 121°C . El medi utilitzat contenia (g L^{-1}): Na_2HPO_4 , 13.5; KH_2PO_4 , 0.7; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.1; NaHCO_3 , 0.5; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.014; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.18; NaNO_2 , 0.5; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0.5; agar bacteriològic núm. 1, 12 (modificat de Gerhardt, 1981).

2.6.2.2 Medi pels microorganismes sulfuro oxidants

El medi pel creixement de microorganismes sulfuro oxidants es prepara en aigua destil·lada, a la que s'afegeixen 10 mL L^{-1} de la solució de micronutrients descrita en l'apartat 2.6.1. Cal ajustar el pH de la dissolució a 3.5 - 4 amb H_2SO_4 . A continuació el medi s'esterilitza durant 15 minuts a 121°C . El medi utilitzat contenia (g L^{-1}): $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 10; KH_2PO_4 , 4; K_2HPO_4 , 4; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.8; NH_4Cl , 0.4; agar bacteriològic núm. 1, 12 (modificat de Gerhardt, 1981).

2.6.2.3 *Medi pels microorganismes heteròtrofs*

El medi pel creixement de microorganismes heteròtrofs es prepara en aigua destil·lada. Un cop dissolt l'agar i esterilitzada la solució 15 minuts a 121 °C s'afegeix l'antifúngic dihidrat de nistatina prèviament filtrat. El medi utilitzat contenia: 18.2 g de BF2A Agar (1,82 % solució) i 50 µg mL⁻¹ d'antifúngic dihidrat de nistatina (Gerhardt, 1981).

2.6.2.4 *Medi per fongs i llevats*

El medi pel creixement de fongs i llevats es prepara en aigua de xarxa. Per a la seva preparació, cal netejar, pelar, triturar i bullir 10 g de patata i 10 g de pastanaga una hora en 500 mL d'aigua de xarxa. Tot seguit, s'ha de filtrar el contingut mantenint el líquid. D'altra banda, es dissolen 12 g d'agar en 500 mL d'aigua destil·lada i s'esterilitzen 30 minuts a 121 °C. A continuació, es barregen els dos líquids i es torna a esterilitzar la dissolució 30 minuts a 121 °C. A la dissolució resultant s'afegeixen dos antibiòtics prèviament filtrats (sulfat d'streptomomicina i hidrocloreur de tetraciclina). El medi utilitzat contenia (g L⁻¹): extracte de patata bullit, 20; extracte de pastanaga bullit, 20; agar Oxoid núm. 1, 12; sulfat d'streptomomicina, 0.5; hidrocloreur de tetraciclina, 0.05.

2.6.3 Sembra i recompte en placa

Per a dur a terme la caracterització microbiològica del biofiltre industrial es van fer sembres en placa Petri a diferents dilucions. Com s'explica a Brock i Madigan (1993), la pràctica comuna (la que presenta el major significat estadístic), és la de comptar només aquelles plaques que presenten entre 30 i 300 colònies.

2.6.4 Medis de cultiu per l'enriquiment de l'inòcul

2.6.4.1 *Solució pels microorganismes heteròtrofs*

S'utilitza durant el procés d'enriquiment dels cultius d' α -pinè, hexanal, toluè, àcid butíric i MIBK. El medi mineral de creixement de microorganismes heteròtrofs contenia (g L⁻¹): NH₄Cl, 100; CaCl₂·2H₂O, 4; MgSO₄·7H₂O, 20; NaCl, 10.

2.6.4.2 Solució pels microorganismes sulfuro oxidants

S'utilitza durant el procés d'enriquiment dels cultius de DMS i DMDS. El medi mineral de creixement de microorganismes sulfuro oxidants contenia (g L^{-1}): NH_4Cl , 0.08; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.16.

2.6.4.3 Solució pels microorganismes nitrificants

S'utilitza durant el procés d'enriquiment del cultiu enriquit amb NH_4Cl . El medi mineral de creixement de microorganismes nitrificants contenia (g L^{-1}): Na_2HPO_4 , 13.5; KH_2PO_4 , 0.7; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.1; NaHCO_3 , 0.5; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.014; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.18; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0.5; NaNO_2 , 0.5.

2.6.4.4 Solució tampó

S'utilitza durant el procés d'enriquiment en tots els cultius, excepte el dels microorganismes nitrificants, com a medi nutritiu nou en els transvasaments que es duen a terme periòdicament. Té l'objectiu d'esmoreir possibles fluctuacions de pH en els medis de cultiu. La solució tampó contenia: (g L^{-1}): K_2HPO_4 , 4; KH_2PO_4 , 4.

2.7 Contaminants d'estudi

Durant els estudis experimentals s'han tractat contaminants molt diversos habituals en efluents gasosos d'indústries de compostatge i biometanització. Les característiques més rellevants dels compostos es presenten a continuació:

2.7.1 α -pinè

L' α -pinè ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) és un compost orgànic volàtil escassament soluble en aigua i força recalcitrant, típicament emès per la indústria forestal (Langolf i Kleinheinz, 2006), la indústria del paper, etc. També contribueix a la formació de l'smog fotoquímic i de l'ozó troposfèric (Jin i col., 2006). A la Taula 2.6 es mostren algunes de les seves propietats físico-químiques més importants.

Taula 2.6 Propietats de l' α -pinè (Merck Index, 1989; Sanders, 1999)

PM (g mol⁻¹)	136.2
Densitat relativa (aire = 1)*	4.6
Punt de fusió (°C)	-64.0
Punt d'ebullició (°C)	156.2
H (adim., g aq⁻¹)*	$8.3 \cdot 10^{-1}$

* a 25 °C

2.7.2 Dimetilsulfur (DMS) i dimetildisulfur (DMDS)

El DMS (C₂H₆S) i el DMDS (C₂H₆S₂) són sulfurs que es generen típicament en indústries de compostatge i biometanització, entre d'altres. El DMS, el DMDS, l' α -pinè i el limonè són els contaminants més olorosos habituals a plantes de compostatge de llots d'aigües residuals (Van Durme i col., 1992). Ambdós, DMS i DMDS, s'usen en refineries de petroli per a disminuir el nombre de decoquificacions i per controlar la producció de coc i CO, respectivament. El DMS, especialment, s'usa en el món de la indústria alimentària per a donar gust a diversos aliments i també en el món de la metal·lúrgia. No obstant, pot provocar problemes pulmonars i en la pell (Jung i col., 2006). A la Taula 2.7 es mostren algunes de les propietats físico-químiques més importants dels dos compostos.

Taula 2.7 Propietats del DMS i del DMDS (Merck Index, 1989; Sanders, 1999)

Propietats	DMS	DMDS
PM (g mol⁻¹)	62.1	94.2
Densitat relativa (aire = 1)*	1.6	1.1
Punt de fusió (°C)	-98.2	-84.7
Punt d'ebullició (°C)	37.3	109.7
H (adim., g aq⁻¹)**	$8.5 \cdot 10^{-2}$	$4.3 \cdot 10^{-2}$

* a 20 °C

** a 25 °C

2.7.3 Metilisobutilcetona (MIBK)

La MIBK (C₆H₁₂O) és una cetona que s'utilitza àmpliament com a dissolvent. A diferència de l'acetona i de la metiletilcetona, la MIBK presenta una solubilitat bastant baixa en aigua, sent un bon compost per a dur a terme extraccions líquid-líquid.

És alliberat a l'atmosfera en els gasos produïts en la combustió dels vehicles i en els vertits industrials provinents d'una gran varietat d'empreses com ara la indústria pelletera (vernissos, laques, pintures...), indústries de producció de compostos

farmacèutics, pesticides, etc. Estudis toxicològics realitzats per la EPA proporcionen evidència suficient que la MIBK és capaç de provocar efectes sobre la salut seriosos o irreversibles a llarg termini com ara cert tipus de necrosis cel·lular. S'ha provat a més a més, que la MIBK contribueix a la formació d'ozó troposfèric. Algunes de les característiques físico-químiques més importants d'aquest compost es mostren a la Taula 2.8.

Taula 2.8 Propietats de la MIBK (Merck Index, 1989; Sanders, 1999)

PM (g mol⁻¹)	100.2
Densitat relativa (aire = 1)*	3.5
Punt de fusió (°C)	-84.7
Punt d'ebullició (°C)	116.5
H (adim., g aq⁻¹)**	1.6·10 ⁻²

* a 20 °C
** a 25 °C

2.7.4 Àcid butíric

L'àcid butíric (C₄H₈O₂) és un àcid carboxílic molt utilitzat en la preparació d'èsters butirats. Aquest àcid presenta una olor característica molt desagradable, i l'exposició al mateix pot provocar cremades greus, dolor abdominal i fins i tot shocks o col·lapses. A la Taula 2.9 es mostren algunes de les propietats físico-químiques més importants de l'àcid butíric.

Taula 2.9 Propietats de l'àcid butíric (Merck Index, 1989; Sanders, 1999)

PM (g mol⁻¹)	88.1
Densitat relativa (aire = 1)*	3.0
Punt de fusió (°C)	-7.9
Punt d'ebullició (°C)	163.8
H (adim., g aq⁻¹)**	8.7·10 ⁻⁶

* a 20 °C
** a 25 °C

2.7.5 Hexanal

Dins del camp industrial l'hexanal (C₆H₁₂O) és àmpliament utilitzat com a antioxidant en el món de la indústria alimentària i s'utilitza per sintetitzar diferents productes orgànics. Presenta una toxicitat baixa. A la Taula 2.10 es mostren algunes de les propietats físico-químiques més importants de l'hexanal.

Taula 2.10 Propietats de l'hexanal (Merck Index, 1989; Sanders, 1999)

PM (g mol⁻¹)	100.2
Densitat relativa (aire = 1)*	1.01
Punt de fusió (°C)	-56.0
Punt d'ebullició (°C)	131
H (adim., g aq⁻¹)**	8.3·10 ⁻³

* a 20 °C

** a 25 °C

2.7.6 Etilmercaptà (EM)

L'etilmercaptà (C₂H₆S) és un compost orgànic tòxic. És tracta d'un líquid incolor amb un llindar de detecció olfatiu molt baix de 0.7 µg L⁻¹ (An i col., 2010). Els vapors que pot emetre poden portar a patologies cròniques al fetge, cor, pulmons i sobre el sistema nerviós. Per aquest motiu la concentració màxima permesa d'etilmercaptà està estrictament regulada i no pot sobrepassar valors de 10 mg L⁻¹ segons la Occupational Safety & Health Administration (Patnaik, 2007). L'etilmercaptà s'utilitza en la fabricació de pesticides, així com a marcador en gasos degut al seu baix llindar de detecció olfatiu. A la Taula 2.11 es mostren algunes de les seves característiques físico-químiques principals.

Taula 2.11 Propietats de l'etimercaptà (Merck Index, 1989; Sanders, 1999)

PM (g mol⁻¹)	62.0
Densitat relativa (aire = 1)*	2.1
Punt de fusió (°C)	-148.0
Punt d'ebullició (°C)	35
H (adim., g aq⁻¹)**	1.6·10 ⁻¹

* a 20 °C

** a 25 °C

2.7.7 Sulfur d'hidrògen

El sulfur d'hidrogen (H₂S) és un gas incolor, tòxic i inflamable amb olor característica a ous podrits. Aquest àcid dèbil és fàcilment soluble en aigua i és altament corrosiu. El límit de detecció es troba per sota de 0.47 ppb i la concentració d'exposició màxima de seguretat son 10 ppm_v (Jin i col., 2005). Una gran varietat d'indústries (refineries de petroli, indústries de paper, EDARs, indústria de processat de menjar, etc.) emeten quantitats importants d'aquest gas a l'atmosfera. A la Taula 2.12 es mostren algunes de les seves característiques físico-químiques principals.

Taula 2.12 Propietats del sulfur d'hidrogen (Merck Index, 1989; Sanders, 1999)

PM (g mol⁻¹)	34.1
Densitat relativa (aire = 1)*	1.2
Punt de fusió (°C)	-85.4
Punt d'ebullició (°C)	-60.3
H (adim., g aq⁻¹)**	4.1 · 10 ⁻¹
* a 20 °C	
** a 25 °C	

2.7.8 Amoníac

L'amoníac (NH₃) és un gas incolor d'olor molt penetrant. És un dels principals contaminants emès en granges i instal·lacions de tractament de RSUs. La major part de l'amoníac produït en plantes químiques és usat per a fabricar adobs. També s'usa en la fabricació de plàstics, explosius, en la producció de polpa, paper, aliments, begudes, productes de neteja domèstics, refrigerants i altres productes. L'exposició a altes concentracions d'amoníac en l'aire pot produir cremades greus a la pell, ull, gola i pulmons. En casos extrems pot dur a perdre la vista, a danys pulmonars irreversibles i fins a la mort. L'exposició a concentracions baixes pot causar tos i irritació del nas i de la gola. Algunes de les característiques físico-químiques més importants de l'amoníac es mostren a la Taula 2.13.

Taula 2.13 Propietats de l'amoníac (Merck Index, 1989; Sanders, 1999)

PM (g/mol)	17.0
Densitat relativa (aire = 1)*	0.6
Punt de fusió (°C)	-77.7
Punt d'ebullició (°C)	-33.3
H (adim., g/aq)**	7.2 · 10 ⁻⁴
* a 20 °C	
** a 25 °C	

2.8 Nomenclatura

AOB: biomassa amoni oxidant
BET: Brunauer, Emmett i Teller
CFA: analitzador de flux continu
CG: cromatògraf de gasos
CG/MS: CG/espectròmetre de masses
COV: compost orgànic volàtil

DHU: hold up dinàmic, contingut en aigua (% v/v)
DMDS: dimetildisulfur
DMS: dimetilsulfur
EBRT: temps de residència en el llit buit (s)
EDAR: estació depuradora d'aigües residuals
EM: etilmercaptà
FID: detector d'ionització de flama
FISH: fluorescence *in situ* hybridization, hibridació de fluorescència *in situ*
H: constant de Henry (adim., g/aq)
HPLC: high pressure liquid chromatography, cromatògraf de líquids a alta pressió
HR: humitat relativa (%)
ICP: inductively coupled plasma, plasma d'inducció acoblat
MIBK: metilisobutilcetona
NOB: biomassa nitrit oxidant
RSU: residus sòlids urbans
SSV: sòlids en suspensió volàtils (g L⁻¹)

2.9 Referències

An, T.; Wan, S.; Li, G.; Sun, L.; Guo, B. 2010. Comparison of the removal of ethanethiol in twin-biotrickling filters inoculated with strain RG-1 and B350 mixed microorganisms. *J. Hazard. Mater.* 183: 372-380

Baquerizo, G.; Maestre, J.P.; Machado, V.C.; Gamisans, X.; Gabriel, D. 2009. Long-term ammonia removal in a coconut fiber-packed biofilter: analysis of N fractionation and reactor performance under steady-state and transient conditions. *Water Res.* 43: 2293-2301

Bartrolí, A.; Pérez, J.; Carrera, J. 2010. Applying ratio control in a continuous granular reactor to achieve full nitrification under stable operating conditions. *Environ. Sci. Technol.* 44: 8930-8935

Brock, T.; Madigan, M. 1993. *Microbiologia*. 6^{ena} ed. Prentice Hall Hispanoamericana. Naucalpan de Juárez, Mèxic

Cytryn, E.; Minz, D.; Gieseke, A.; Rijn, J. 2006. Transient development of filamentous *Thiothrix* species in a marine sulfide oxidizing, denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiol. Lett.* 256: 22-29

Devinny J.S.; Deshusses M.A.; Webster T.S. 1999. Biofiltration for air pollution control. Ed. Lewis Publishers, Boca Raton. Florida, EEUU

Dorado, A.D.; Lafuente, J.; Gabriel, D.; Gamisans, X. 2010. The role of water in performance of biofilters: parameterization of pressure drop and sorption capacities for common packing materials. *J. Hazard. Mater.* 180: 693-702

Du Plessis, C.A.; Strauss, J.M.; Seapalo, M.T.; Riedel, K.H.J. 2003. Empirical model for methane oxidation using a composted pine bark biofilter. *Fuel* 82: 1359-1365

Dumont, E.; Andrès, Y.; Le Cloirec, P.; Gaudin, F. 2008. Evaluation of a new packing material for H₂S removed by biofiltration. *Biochem. Eng. J.* 42: 120-127

Fernández, N.; Sierra-Alvarez, R.; Field, J.A.; Amils, R.; Sanz, J.L. 2008. Microbial community dynamics in a chemolithotrophic denitrification reactor inoculated with methanogenic granular sludge. *Chemosphere* 70: 462-474

Gabriel, D. 1996. Disseny i automatització d'un sistema de monitorització de nitrats, nitrits i amoni mitjançant tècniques d'anàlisi en flux: Aplicació a una planta pilot depuradora d'aigües residuals urbanes amb criteris de Nitrificació/Desnitrificació. Tesina de llicenciatura. Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, Espanya

Gabriel, D.; Deshusses, M.A. 2003. Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control. *Proc. Natl. Acad. Sci. EEUU.* 100: 6308-6312

Gaudin, F.; Andres, Y.; Le Cloirec, P. 2008. Packing material formulation for odorous emission biofiltration. *Chemosphere* 70: 958-966

Gerhardt, P. 1981. *Manual of Methods for General Bacteriology*. 1^{era} ed. American Society for Microbiology. Washington, EEUU

Hirai, M.; Kamamoto, M.; Yani, M.; Shoda, M. 2001. Comparison of the biological H₂S removal characteristics among four inorganic packing materials. *J. Biosci. Bioeng.* 91: 396-402

Jin, Y.; Veiga, M.C.; Kennes, C. 2005. Autotrophic deodorization of hydrogen sulfide in a biotrickling filter. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80: 998-1004

Jin, Y.; Veiga, M.C.; Kennes, C. 2006. Performance optimization of the fungal biodegradation of α -pinene in gas-phase biofilter. *Proc. Biochem.* 41: 1722-1728

Jones, K.D.; Martinez, A.; Maroo, K.; Deshpande, S.; Boswell, J. 2004. Kinetic evaluation of H₂S and NH₃ biofiltration for two media used for wastewater lift station emissions. *J. Air Waste Manage.* 54: 24-35

Jubany, I.; Lafuente, J.; Carrera, J.; Baeza, J.A. 2009a. Automated thresholding method (ATM) for biomass fraction determination using FISH and confocal microscopy. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84: 1140-1145

Jubany, I.; Lafuente, J.; Carrera, J.; Baeza, J.A. 2009b. Total and stable washout of nitrite oxidizing bacteria from a nitrifying continuous activated sludge system using automatic control based on Oxygen Uptake Rate measurements. *Water Res.* 43: 2761-2772

Jung, I.; Lee, I.; Choung, S.; Kim, C.; Koo, Y.; Kim, E.; Park, C. 2006. Biodegradation of toluene and dimethyl sulfide in a cocultured biofilter. *Korean J. Chem. Eng.* 23: 34-37

Kennes, C.; Veiga, M.C. 2001. Fundamentals of air pollution. A "Bioreactors for waste gas treatment". Eds. Kennes C, Veiga MC. pp. 3-16. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Holanda

Langolf, B.M.; Kleinheinz, G.T. 2006. A lava rock-based biofilter for the treatment of alpha-pinene. *Biores. Technol.* 97: 1951-1958

Luo, J.; Lindsey, S. 2006. The use of pine bark and natural zeolite as biofilter media to remove animal rendering process odours. *Bioresource Technol.* 97: 1461-1469

Merck Index. 1989. 11^{ena} ed. Ed. Budavari S. Merck & Co. Inc. Rahway. Nova Jersey, EEUU

Mobarry, B.K.; Wagner, M.; Urbain, V.; Rittmann, B.E.; Stahl, D.A. 1996. Phylogenetic probes for analyzing abundance and spatial organization of nitrifying bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 62: 2156-2162

Okabe, S.; Odagiri, M.; Ito, T.; Satoh, H. 2007. Succession of sulfur-oxidizing bacteria in the microbial community on corroding concrete in sewer systems. *Appl. Environ. Microbiol.* 73: 971-980

Patnaik, P. 2007. A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances. 3^{era} ed. Wiley-Interscience. New York, EEUU

Pfennig, N.; Widdel, F.; Trüper, H.G. 1981. The dissimilatory sulfate-reducing bacteria. A: "The Prokaryotes". Eds. Starr, M.P.; Stolp, H.; Trüper, H.G.; Balows, A.; Schlegel, H.G. Springer Verlag. 1: pp. 926-940. New York, EEUU

Prado, Ó.J.; Mendoza, J.A.; Veiga, M.C.; Kennes, C. 2002. Optimization of nutrient supply in a downflow gas-phase biofilter packed with an inert carrier. Appl. Microbiol. Biotechnol. 59: 567-573

Prado, Ó.J.; Veiga, M.C.; Kennes, C. 2005. Treatment of gas-phase methanol in conventional biofilters packed with lava rock. Water Res. 39: 2385-2393

Ramírez, M.; Gómez, J.M.; Aroca, G.; Cantero, D. 2009. Removal of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thioparus* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. Bioresource Technol. 100: 4989-4995

Sanders, R. 1999. Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry (Versió 3) <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 1989. 17^{ena} ed. Eds. Clesceri, L.S.; Greenberg, A.E.; Trussell, R.R. American Public Health Association / American Water Works Association / Water Pollution Control Federation. Washington, EEUU

Standard Methods for Volume Weights, Water Holding, and Air Capacity of Water Saturated Peat Materials. 1990. Eds. Leege, P.B.; Clesceri, L.S.; Washington, EEUU

Taghipour, H.; Shahmansoury, M.R.; Bina, B.; Movahdian, H. 2008. Operational parameters in biofiltration of ammonia-contaminated air streams using compost-pieces of hard plastics media. Chem. Eng. J. 137: 198-204

Test Methods for the Examination of Composting and Compost, United States Composting Council. 1995. Eds. Leege, P.B.; Thompson, W.H. USCC, Bethesda, MD, EEUU

Van Durme, G.P.; McNamara, B.F.; McGinley, C.M. 1992. Bench-scale removal of odor and volatile organic compounds at a composting facility. Wat. Environ. Res. 64: 19-27

Van Langenhove, H.; Wuyts, E.; Schamp, N. 1986. Elimination of hydrogen sulfide from odorous air by a wood bark biofilter. Water Res. 20: 1471-1476

Wagner, M.; Rath, G.; Koops, H.P.; Flood, J.; Amann, R. 1996. In situ analysis of nitrifying bacteria in sewage treatment plants. *Water Sci. Technol.* 34: 237-244

Weckhuysen, B.; Vriens, L.; Verachtert, H. 1994. Biotreatment of ammonia- and butanal- containing waste gases. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 42: 147-152

Capítol 3

Avaluació de Propietats Clau de Materials de Rebliment en Biofiltració

3 AVALUACIÓ DE PROPIETATS CLAU DE MATERIALS DE REBLIMENT EN BIOFILTRACIÓ

3.1 Resum

L'elecció del material de rebliment, de l'inòcul i de les condicions d'operació pot influenciar de manera notable sobre el funcionament dels bioreactors. El material de rebliment ideal hauria de complir una sèrie de requisits entre els que destaquen la estabilitat (mecànica i química), el contingut en nutrients pel creixement de la flora microbiana i el preu (Oosting i col., 1992). Diversos estudis comparatius de materials de rebliment de diferent naturalesa operant sota les mateixes condicions (Kim i col., 2000; Hirai i col., 2001) han posat de manifest l'impacte que pot arribar a tenir la utilització d'un determinat material de rebliment sobre el funcionament dels bioreactors. Per exemple, els materials d'origen orgànic normalment presenten durabilitats baixes (fins a 2-3 anys), mentre que els inorgànics tendeixen a durar més (fins 10 anys aproximadament) però requereixen periòdicament l'aport de nutrients. La complexitat en la composició de les emissions industrials fa que per a cada problemàtica sigui més adient un tipus de material de rebliment determinat. Per tant, conèixer les avantatges i desavantatges de cada material de rebliment és important per tal de prendre la decisió correcta en la seva selecció. En aquest sentit, una de les línies de recerca més actives en el camp de la biofiltració és el desenvolupament de nous materials de rebliment (Dumont i col., 2008; Gaudin i col., 2008) econòmics, eficients i amb durabilitats altes.

Al llarg del present capítol s'ha fet un estudi de les propietats més rellevants dels materials que s'han emprat al llarg dels estudis exposats posteriorment. Aquests materials són la fusta d'alber, la fusta de pi, l'escorça de pi, un material híbrid compost per esferes d'argil·la recobertes de compost i l'escuma de poliuretà. D'entre les propietats físiques i químiques més significatives estudiades, es va dur a terme l'anàlisi elemental de cada material, així com la determinació de la capacitat de retenció d'aigua, la retentivitat d'aigua, la superfície específica i la capacitat tampó. Es va avaluar a més l'efecte del contingut d'aigua sobre les pèrdues de càrrega i sobre la capacitat d'adsorció de cada material sota condicions seques i sota diferents continguts d'aigua. Finalment es van considerar les despeses que comporta l'ús de cada material sobre la despesa econòmica global del procés. Aquesta caracterització ajudarà a donar sentit als resultats que es presentaran en els capítols posteriors. Part d'aquestes mesures es van dur a terme utilitzant eines desenvolupades pel Grup de Recerca de Tractament de Contaminants Gasosos i Oloros del Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals de la Universitat Politècnica de Catalunya de Manresa. D'aquesta manera s'ha ampliat la base de dades iniciada per Dorado i col. (2009) en la que s'inclouen 10 materials de rebliment comunament utilitzats en biofiltració.

Els resultats obtinguts mostren diferències significatives entre els materials orgànics i el no orgànics. No obstant, els valors de les propietats mesurades es troben dins del rang de valors típics. Per tant, l'elecció del material més adient en condicions d'operació que no siguin extremes estarà condicionada, en gran part, pel preu de mercat del material de rebliment.

3.2 Estudi de les propietats físiques i químiques dels materials de rebliment

Es va realitzar l'anàlisi elemental de cinc materials de rebliment (Taula 3.1) Els tres materials orgànics (fusta d'àlber, fusta de pi i escorça de pi) són els que presenten els continguts més elevats de C i H, al voltant del 48% i del 6%, respectivament, dintre del mateix rang obtingut per altres estudis amb fustes (Grioui i col., 2006; Girods i col., 2008). Pel que fa al nitrogen no hi ha diferències significatives entre els tres materials orgànics i el material híbrid. Luo i Lindsey (2006), treballant amb escorça de pi, van mesurar percentatges de nitrogen al voltant de 0.2%, similars al del present estudi. L'alt percentatge de sofre del material híbrid en comparació als altres materials és degut a la capa externa de compost (0.63% de sofre en el compost, Dorado i col., 2009). En aquest sentit, la majoria dels materials orgànics disposen de suficient nitrogen i fòsfor per desenvolupar un cultiu actiu en el procés de biofiltració (Devanny i col., 1999). Per això, l'ús d'aquests rebliments redueix teòricament la necessitat d'inoculació i de l'aport extern de nutrients. No obstant, l'addició de nutrients externs en biofiltres amb medi orgànic ha estat en varies ocasions presentat com una alternativa eficient per millorar l'operació dels biofiltres (Song i col., 2003; Maestre i col., 2007). Pel que fa al fòsfor, és important destacar el contingut de fòsfor del material híbrid, 0.13%, altra vegada per la contribució del compost. També cal destacar un percentatge de fòsfor gairebé 10 vegades superior de la fusta d'àlber front l'escorça i la fusta de pi. Tot i així, el factor que marcarà si aquestes diferències són significatives o no, pel que fa a un millor funcionament dels biofiltres, serà la biodisponibilitat dels nutrients per part dels microorganismes (paràmetre no avaluat). D'altra banda, en l'escuma de poliuretà el contingut de nutrients és inexistent degut a la seva naturalesa inorgànica; per tant, serà necessària l'addició de nutrients.

La matèria orgànica, és a dir, la part no mineral del material, podria constituir una font alternativa de substrat pels microorganismes quan aquests estiguin exposats a emissions discontinues de contaminants com ara parades de cap de setmana, processos rotatius, etc. Els tres tipus de fustes presenten percentatges de matèria orgànica superiors al 90%. Per contra, el material híbrid presenta un percentatge de menys d'un 5% de matèria orgànica que malgrat ser un valor inferior, podria contenir la quantitat suficient de nutrients per a mantenir la població microbiana activa sense una addició extra.

Taula 3.1 Composició elemental i de matèria orgànica dels materials de rebliment expressats en % en massa (Nd: no determinat)

Materials	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	P (%)	Matèria orgànica (%)
Fusta d'álber	0.34	46.0	6.22	<0.1	0.04	94.5
Fusta de pi	0.29	48.6	6.81	<0.1	0.007	95.3
Escorça de pi	0.32	50.5	5.89	<0.1	0.006	92.6
Material híbrid*	0.34	2.45	0.180	0.19	0.13	2.57
Escuma de poliuretà*	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd

*Dorado i col. (2009)

La capacitat de retenció d'aigua (CRA), capacitat que tenen els materials de rebliment per acumular aigua, és clau per tal d'evitar l'aparició d'àrees seques que poden afectar negativament a la proliferació de la flora microbiana al biofiltre i, per tant, reduir les eficàcies d'eliminació. El contingut en humitat òptim per l'activitat microbiana es situa prop de la CRA màxima del material segons Bohn (1996). La CRA ha de ser analitzada conjuntament amb la retentivitat de l'aigua, que expressa la facilitat del material de rebliment per mantenir l'aigua en la seva estructura, independentment de la quantitat d'aigua retinguda.

La Taula 3.2 presenta els resultats de les principals propietats físiques relacionades amb la biofiltració dels materials de rebliment estudiats. Els resultats per tots els materials mostren unes capacitats de retenció d'aigua per sobre del valor mínim de l'interval típic, 40-80% (Devinny i col., 1999), on destaca l'elevada CRA de l'escuma de poliuretà. Aquesta pot ser explicada per la seva estructura de porus obert (400 porus m^{-2}), que permet l'acumulació de gotes d'aigua en els seus macroporus. Malgrat aquest resultat, si ens fixem en la retentivitat, s'observa com l'escuma de poliuretà presenta el valor més baix, indicant que l'aigua retinguda pot ser fàcilment perduda si es treballa en condicions que afavoreixin l'asseccament del llit, com a resultat per exemple, d'un corrent d'entrada amb baixa humitat o elevada temperatura. Pel que fa als altres quatre materials, l'escorça de pi presenta el valor de retentivitat d'aigua més desfavorable amb un -3.85% i la fusta d'álber destaca per la seva alta retentivitat, amb valors de -0.67% h^{-1} . Dorado i col. (2009) va mesurar valors de retentivitat similars pel carbó actiu, -0.77% h^{-1} , la roca volcànica, -0.97% h^{-1} i el compost, 2.41% h^{-1} . Cal destacar els valors obtinguts de CRA per la fusta de pi i d'álber ja que són relativament alts, molt propers als valors obtinguts per Dorado i col. (2009) per les fulles de pi ($1.51 \text{ g H}_2\text{O g}^{-1}$ material de rebliment). D'altra banda, l'escorça de pi va mostrar una CRA inferior a les obtingudes per la fusta d'álber i la fusta de pi però del mateix ordre que la reportada per Luo i Lindsey (2006) de $0.56 \text{ g H}_2\text{O g}^{-1}$ material de rebliment. No obstant, els valors de CRA pels tres tipus de fusta es poden considerar alts en comparació als resultats obtinguts per Dorado i col. (2009) per materials com la roca volcànica, carbó actiu o lignit, 0.18 , 0.39 i $0.28 \text{ g H}_2\text{O g}^{-1}$ material de rebliment, respectivament.

Taula 3.2 Propietats físiques dels materials de rebliment (Na: no aplicable)

Materials	CRA (g H ₂ O g ⁻¹ material de rebliment)	Retentivitat (% h ⁻¹)	Superfície específica (m ² g ⁻¹)	pH	Cap. Tampó (mL SO ₄ ²⁻ L ⁻¹)
Fusta d'álber	1.16	-0.67	1.21	7.2	51
Fusta de pi	1.35	-1.52	0.99	6.7	35
Escorça de pi	0.81	-3.85	0.36	6.3	16
Material híbrid*	0.58	-1.75	0.76	5.7	13
Escuma de poliuretà*	1.56	-17.35	0.02	Na	Na

*Dorado i col. (2009)

Les determinacions de la superfície específica mostren que entre els tres materials orgànics, la fusta d'álber és el material amb el valor més alt, 1.21 m² g⁻¹, mentre que l'escorça de pi va presentar el valor més baix, 0.36 m² g⁻¹. Pel que fa al material híbrid, es va obtenir un valor de 0.76 m² g⁻¹, superior als 0.62 m² g⁻¹ de la roca volcànica e inferior al del compost, 2.82 m² g⁻¹ (Dorado i col., 2009). En qualsevol cas, tots aquests valors són entre 2 i 3 ordres de magnitud inferiors a les capacitats d'adsorció típiques dels carbons actius (Dorado i col., 2009). És important destacar que l'àrea mostrada en la Taula 3.2 correspon a l'àrea total del material, incloent els microporus. Els porus interns difícilment es trobaran disponibles en les condicions normals d'operació d'un biofiltre, ja sigui per la presència d'aigua procedent dels regs i la condensació o pel creixement de biomassa en la superfície externa del material. Tots aquests factors alteraran el valor de la superfície específica mesurada. La presència de microporus es pot determinar mitjançant l'observació microscòpica de la rugositat de la superfície per mitjà d'un microscopi electrònic d'escaneig. Dorado i col. (2009) van observar una rugositat superficial important en materials de rebliment orgànics com el compost que pot ser de gran ajuda per a la fixació dels microorganismes en la superfície. D'altra banda, tot i el baix valor de superfície específica determinada per l'escuma de poliuretà, els resultats mostren que la seva estructura de porus oberts permet capturar l'aigua i la biomassa entre les seves fibres sintètiques i assolir elevades eficàcies d'eliminació, com van observar Gabriel i Deshusses (2004) en estudis a escala industrial.

El pH és un dels paràmetres més rellevants pel desenvolupament de la flora microbiana en un biofiltre. El rang ideal de treball és variable per a cada microorganisme. Habitualment, per l'ampli ventall de bacteries existents, es treballa a valors de pH pròxims a la neutralitat (Devinny i col., 1999). Pel cas de les bacteries amoni oxidants, es recomana treballar a valors de pH entre 5.8 i 9, amb un pH òptim de treball de 7.8 (Blackall i Burrell, 1999), mentre que per bacteries degradadores del sofre el rang de treball es troba entre 1 i 10 (Robertson i Kuenen, 2002). D'altra banda, el tractament de COVs es pot dur a terme en un ampli rang de pHs, des de valors de pH àcids (Maestre i col., 2007) fins a valors de pH moderadament alcalins (Hernández i col., 2010). És també important assegurar una certa estabilitat en el valor de pH del reactor, ja que els

microorganismes normalment no toleren variacions perllongades superiors a 2-3 unitats de pH (Kennes i Veiga, 2001). El pH i la capacitat d'un material a esmorteir les fluctuacions de pH, és a dir, la capacitat tampó, es van determinar per quatre dels cinc materials. Com es pot veure en la Taula 3.2, tret de la fusta d'àlber, que mostra un pH lleugerament per sobre de la neutralitat, la mesura de pH pels altres tres materials oscil·la entre 5.7 i 6.7. Pel que fa a les fustes, és probable que els valors de pH àcids mesurats tant per l'escorça de pi com per la fusta de pi siguin deguts a la presència d'àcids resínics (Valentín i col., 2010) alliberats a la fase líquida durant l'extracció. Tot i així, depenent de les condicions ambientals (emissions a les que està exposat, temperatura, etc.) o del lloc on s'hagi extret el material, aquests valors de pH poden oscil·lar en un rang més ampli. Per exemple, Luo i Lindsey (2006) van mesurar valors de pH per l'escorça de pi oscil·lant entre 4.5 – 5. La capacitat tampó, en tots els casos, es troba per sota dels 55 mL SO₄²⁻ L⁻¹ 0.01 N. És important tenir en compte que el valor de pH mesurat al test de lixiviació no és un paràmetre tant significatiu de cara a la selecció d'un material de rebliment per un biofiltre, ja que el pH al que treballarà un biofiltre vindrà influït en gran part pel tipus i la concentració del contaminant que es tracti. Així doncs, l'aport d'NH₃ té associat un increment del pH, mentre que la presència i/o degradació d'H₂S o COVs en el corrent gasós durà a una acidificació del medi.

3.3 Efecte del contingut en aigua en l'operació de biofiltres

El contingut en aigua en l'operació de biofiltres pot afectar de manera significativa les propietats dels materials en estat natural. Un excés d'aigua pot provocar la formació de zones anaeròbiques o la reducció del temps mig de residència de l'aire, el que comportaria també una disminució de l'eficàcia del tractament (Ottengraf, 1986). La informació sobre la influència que el contingut en aigua pot exercir sobre les propietats dels materials i sobre l'operació de biofiltres és escassa, per tant, requereix de futures investigacions. En aquest sentit, es va avaluar l'efecte que pot tenir la presència d'aigua sobre les pèrdues de càrrega pels cinc materials de rebliment, així com la variació de la capacitat d'adsorció dels materials.

3.3.1 Efecte de la presència d'aigua en les pèrdues de càrrega

Els paràmetres que afecten a la pèrdua de càrrega en un biofiltre són bàsicament el cabal d'aire, l'estructura del medi, el temps total d'operació del reactor i el contingut d'aigua d'aquest (Ottengraf, 1986; Kennes i Thalasso, 1998, Morgan-Sagastume i col., 2001). Es van realitzar una sèrie d'experiments per determinar les pèrdues de càrrega amb els materials secs (condicions naturals) i sota diferents continguts d'aigua en el llit. Com es pot observar en la Taula 3.3 en cap cas es van superar pèrdues de càrrega intrínseques

dels materials (condicions seques) de més de 28 mm ca (columna d'aigua) m^{-1} material de rebliment. Aquests resultats es troben dintre dels rangs típics descrits prèviament de pèrdues de càrrega en llits fixes (Devinny i col., 1999) i, tret de l'escuma de poliuretà, es correlacionen correctament amb la porositat del llit. L'escuma de poliuretà presenta una elevada porositat com a resultat de la seva estructura de porus obert.

Taula 3.3 Pèrdues de pressió pels materials de rebliment secs i sota diferents continguts d'aigua a un cabal d'operació de 100 L h^{-1}

Materials	ϵ_b	ΔP Sec (mm ca m^{-1} material rebliment)	DHU (% v/v)	ΔP Humit (mm ca m^{-1} material rebliment)
Fusta d'álber	0.879	0.9	24	5.4
Fusta de pi	0.882	0.5	22	1.9
Escorça de pi	0.825	1.4	6	2.5
Material híbrid*	0.650	19	4.0	30
Escuma de poliuretà*	0.900	27	11	29

*Dorado i col (2009)

Els valors més baixos de pèrdua de càrrega es van mesurar per la fusta d'álber i per la fusta de pi, 0.9 i 0.5 mm ca m^{-1} , respectivament (Taula 3.3). Aquests dos materials presenten valors superiors de porositat front l'escorça de pi. Cal destacar que tot i utilitzar la mateixa fracció dels tres materials orgànics, amb una mida compresa entre 3.15 i 7.1 mm, l'escorça de pi mostrava un aspecte més regular en la forma de les estelles en comparació a les de la de la fusta de pi i d'álber. En aquest sentit, alguns autors han suggerit que les pèrdues de càrrega són més importants en medis amb partícules granulars que en materials fibrosos (Morgan-Sagastume i col., 2001).

Els experiments de pèrdua de càrrega en condicions d'humitat (contingut en aigua que correspon al material completament saturat) van corroborar, com era d'esperar, un increment variable de les pèrdues de càrrega dels materials de rebliment humits front als materials secs (Taula 3.3), especialment significatiu pels materials no orgànics.

Les pèrdues de càrrega mesurades pels tres materials orgànics a les diferents condicions a les que s'ha treballat (sec i sota diferents continguts d'aigua), són baixes en comparació a altres materials orgànics. Per exemple, per la fusta d'álber amb un DHU del 24% es van mesurar pèrdues de càrrega de fins a 5.4 mm ca m^{-1} , per contra, Dorado i col. (2010), sota condicions d'operació idèntiques, van mesurar pèrdues de càrrega per una barreja de torba amb bruc amb una porositat de 0.88 de fins a 24.9 mm ca m^{-1} a un DHU del 27%. En aquest cas, és probable que el valor superior de la CRA de la barreja de torba i bruc (1.8 g g^{-1}) hagi provocat aquestes pèrdues de càrrega superiors en comparació al valor mesurat en aquest estudi per la fusta d'álber. La irregularitat en la forma dels materials és un altre factor a tenir en compte. Alguns autors han destacat que els gradients de pressió i els factors de fricció són inferiors en figures esfèriques que en

materials amb formes irregulars (Chung i col., 1998). És molt probable que la major irregularitat de la barreja de torba i bruc respecte les estelles de fusta hagi influenciat de manera significativa sobre les pèrdues de càrrega mesurades.

D'altra banda, es va avaluar la influència de la velocitat del gas i el DHU (hold up dinàmic o contingut en aigua) del material simultàniament sobre les pèrdues de càrrega. En la Figura 3.1 es mostren els resultats obtinguts per la fusta d'álber (Figura 3.1a), per la fusta de pi (Figura 3.1b), per l'escorça de pi (Figura 3.1c), per l'escuma de poliuretà (Figura 3.1d) i pel material híbrid (Figura 3.1e). Els resultats mostren tendències semblants pels cinc materials de rebliment. Dintre del rang estudiat, la velocitat del gas és el paràmetre que més influència exerceix sobre les pèrdues de càrrega. Dumont i col. (2008) van observar el mateix efecte treballant amb escorça de pi com a material de rebliment. Pel que fa al DHU es pot observar com un augment del contingut d'aigua al llit provoca una augment de la pèrdua de càrrega com a conseqüència d'una major resistència a la circulació del gas. Dorado i col. (2010) van comprovar que l'efecte de la presència d'aigua sobre la pèrdua de càrrega es veia accentuada a porositats de llit elevades, en la majoria de materials, per la disponibilitat d'un major volum per ser ocupat per la fase aquosa.

Els alts valors de CRA mesurats pels materials orgànics (Taula 3.2) provoquen un increment del volum del material per la capacitat d'absorbir aigua (no determinat). Aquest fet, sumat a l'aigua intersticial present al llit, comporten un increment de la resistència al flux de gas i en conseqüència un augment de la pèrdua de càrrega. Per aquest motiu, el rang dels hold-up dinàmics possibles que no provoquin la inundació del llit hauria de ser més limitat en els materials orgànics que en la resta de materials. Dorado i col. (2010) van corroborar aquest fet en estudi amb 10 materials de rebliment diferents. La peculiaritat en l'estructura de l'escuma de poliuretà fa que aquest comportament no s'observi en comparació a la resta de materials estudiats. D'altra banda, el material híbrid va ser el que va mostrar el rang de treball més limitat, pel que fa al contingut en aigua, probablement degut a la seva forma i estructura. La forma esfèrica i la baixa porositat del material dificultaven el drenatge del líquid, repercutint directament en la pèrdua de càrrega.

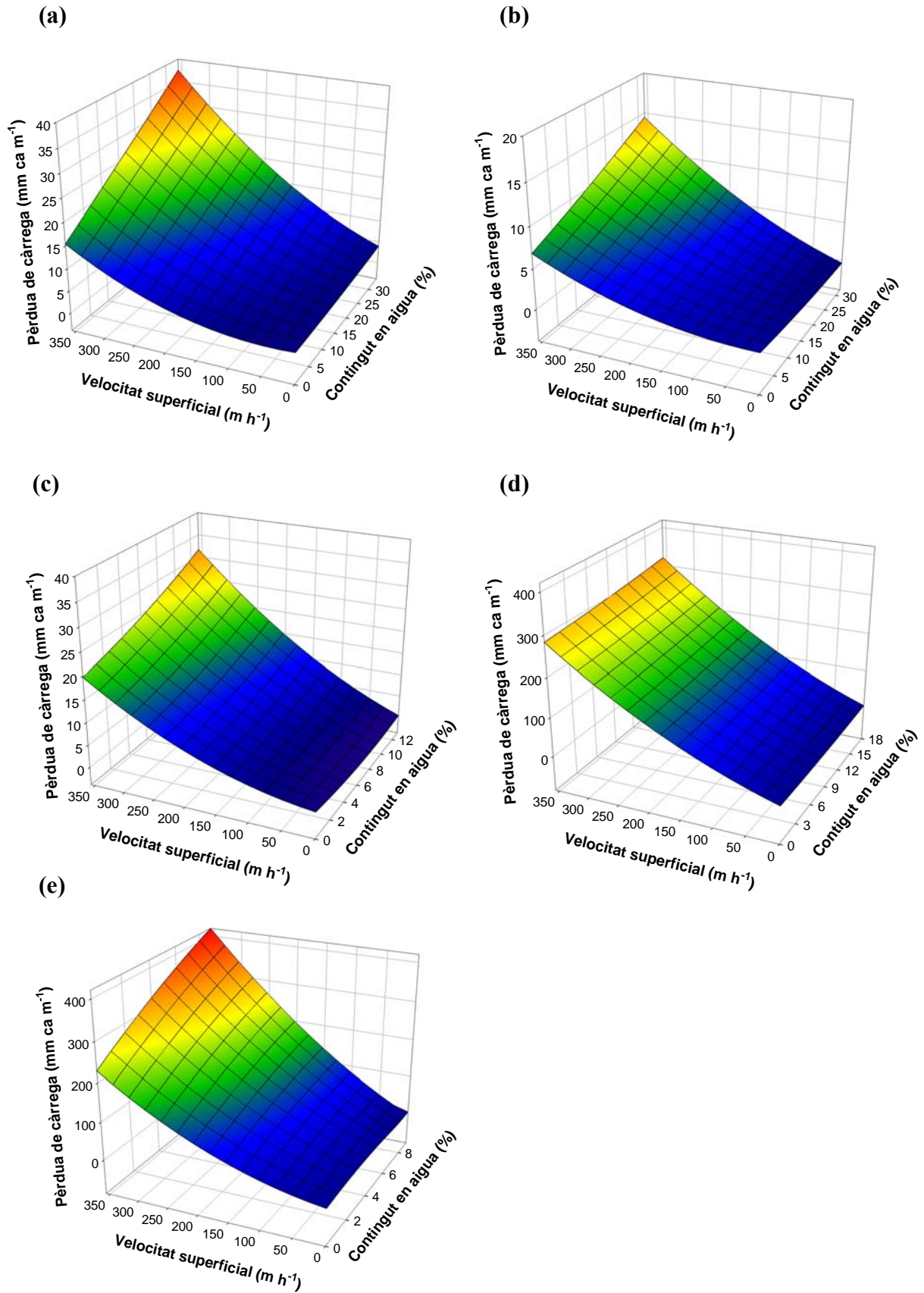


Figura 3.1 Influència dels paràmetres operacionals en les pèrdues de càrrega per a) fusta d'alber; b) fusta de pi; c) escorça de pi; d) escuma de poliuretà i e) material híbrid

A diferència dels materials orgànics i del material híbrid, l'escuma de poliuretà no va mostrar diferències apreciables als estudis a diferents continguts d'aigua, i altra vegada la velocitat superficial va ser el paràmetre més decisiu en l'augment de les pèrdues de càrrega. Probablement la baixa retentivitat mesurada per l'escuma de poliuretà va motivar aquesta menor dependència respecte aquesta variable.

Amb l'objectiu de poder estimar el cost d'operació associat a les pèrdues de càrrega, s'utilitza l'equació d'Ergun en una forma modificada per contemplar el contingut en aigua del llit o hold-up dinàmic (Dorado i col., 2010):

$$\frac{\Delta P}{H} = \overbrace{(n + m \cdot DHU)}^{a_E} \cdot \frac{\mu v_0}{d_p^2} \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + \overbrace{(n' + m' \cdot DHU)}^{b_E} \cdot \frac{\rho v_0^2}{d_p} \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \quad \text{Eq. 3.1}$$

on ΔP és la pèrdua de pressió (Pa); H és l'alçada del llit (m); μ és la viscositat de l'aire (Pa s); v_0 és la velocitat superficial (m s^{-1}); ε és la porositat del llit; d_p és el diàmetre esfèric equivalent de la partícula (m); DHU és el hold-up dinàmic (% en volum), n és l'ordenada a l'origen de la funció lineal del paràmetre a_E ($n + m \cdot DHU$), m és el gradient del paràmetre a_E , n' és l'ordenada a l'origen de la funció lineal del paràmetre b_E ($n' + m' \cdot DHU$) i m' el gradient de b_E . Els paràmetres a_E i b_E de l'equació d'Ergun original (Ergun, 1952) s'ajusten per regressió lineal en funció del material, la porositat i el hold-up dinàmic del llit. En tots els casos, el coeficient de correlació es troba per sobre de 0.970, indicant que la linealitat entre els paràmetres operacionals i les pèrdues de càrrega és satisfactòria. Els paràmetres a_E i b_E s'ajusten com a funció del hold-up dinàmic en el llit segons l'equació 3.1, per determinar la relació que descriu l'efecte de l'aigua en l'estimació de les pèrdues de càrrega en les condicions pròpies de la biofiltració.

Els resultats dels paràmetres n , n' , m i m' de l'equació modificada d'Ergun es mostren a la Taula 3.4. Els paràmetres n i n' de l'equació no depenen del contingut en aigua dins del llit i només mostren l'efecte de la porositat i les característiques físiques dels materials en les pèrdues de càrrega mesurades. En canvi, els valors dels paràmetres m i m' aporten informació directe sobre l'efecte de l'aigua en el material de rebliment.

Com es pot observar en la Taula 3.4, el material híbrid, la fusta de pi i la fusta d'àlber presenten valors de m , és a dir, del gradient del DHU, força similars. Aquest valor mostra una influència significativa del contingut d'aigua en aquests materials sobre les pèrdues de càrrega en comparació amb l'escorça de pi i l'escuma de poliuretà (a porositats de 0.9) i a d'altres materials com el lignit, la fibra de coco o les fulles de pi (Dorado i col., 2010). En el cas de l'escorça de pi, la menor dependència del contingut d'aigua en les mesures de la pèrdua de càrrega és atribuïble a la CRA, la més baixa dels materials orgànics i també al fet de ser el material que perd amb més rapidesa l'aigua

retinguda. D'altra banda, pel paràmetre b_E , relacionat amb la rugositat del material, la dependència del DHU és marcadament inferior per a la majoria de materials de suport, en comparació al paràmetre a_E .

Taula 3.4 Capacitats de retenció d'aigua, retentivitats i paràmetres de l'equació modificada d'Ergun

Materials	CRA (g g ⁻¹)	Retentivitat (% d ⁻¹)	ϵ	n	m	n'	m'
Fusta d'àlber	1.16	-16.1	0.879	18.648	1.54	0.122	0.001
Fusta de pi	1.35	-36.5	0.882	13.803	1.32	0.028	0.005
Escorça de pi	0.81	-92.4	0.825	10.582	0.552	0.076	0.003
Material híbrid*	0.58	-41.9	0.650	12.342	1.46	0.160	0.009
Escuma de poliuretà*	1.56	-416.6	0.900	38.342	0.523	0.397	0.002
			0.940	41.279	2.94	0.383	0.002
			0.960	0.5280	156.450	0.950	-0.003

*Dorado i col. (2009) i Dorado i col. (2010)

Per tant, el fet de poder avaluar quin material pot patir problemes de pèrdua de càrrega front a d'altres en funció del contingut d'aigua, es presenta com una eina útil que podria ajudar a minimitzar costos en termes de consum energètic.

3.3.2 Efecte de la presència d'aigua en la capacitat d'adsorció dels materials

Disposar d'una elevada superfície per a la formació de biopel·lícula i de l'àrea útil per a la transferència de matèria del gas a la biopel·lícula determina tenir una bona capacitat d'adsorció o una elevada superfície de contacte biopel·lícula - medi. La sorció del contaminant en el material de rebliment inclou l'adsorció sobre l'aigua que recobreix la biopel·lícula i l'adsorció sobre el medi de rebliment. Tot això és funció del contingut en aigua i de la naturalesa del medi i del contaminant. No obstant, sota condicions seques aquesta transferència es dur a terme de la fase gas a la sòlida.

Les capacitats d'adsorció dels materials secs permeten avaluar el comportament de les zones del material no colonitzades per la biomassa i la possibilitat d'utilitzar els materials previs a l'entrada del biofiltre per esmorteir pics de càrrega. En aquest sentit, Nabatilan i col. (2009) van estudiar sistemes de pretractament amb carbó activat a diferents percentatges d'humitat d'entrada per prevenir un alt contingut en aigua al biofiltre i esmorteir possibles pics de concentració.

Tenint en compte que s'ha demostrat que l'aigua competeix pels llocs actius d'adsorció quan un biofiltre es posa en funcionament (Loy i col., 1997), és d'esperar que la capacitat d'adsorció dels diferents materials de rebliment es vegi significativament disminuïda operant en condicions d'humitat. Chou i Huang (1997), operant amb biofiltres percoladors tractant metiltilcetona, van comprovar que la superfície específica del material no era un paràmetre determinant alhora d'escollir un material de

rebliment. Addicionalment, en el cas de treballar amb un compost hidrofòbic, com el toluè, la disminució de la capacitat d'adsorció del component en la fase líquida es veurà agreujada.

Es va avaluar l'efecte de la presència d'aigua en la capacitat d'adsorció de toluè sobre els cinc materials de rebliment. Per a dur a terme aquest experiment, es van mesurar les capacitats d'adsorció dels materials secs i saturats. Malgrat l'important paper que juga l'adsorció en el procés de biofiltració (Weber i Hartmans, 1995; Amanullah i col., 2000; Kim i col., 2006) hi ha una manca d'estudis comparatius d'aquest paràmetre sota diferents condicions.

En la Figura 3.2 es mostren les quantitats experimentals de toluè adsorbides en els materials de rebliment en condicions seques i humides per la fusta d'álber (Figura 3.2a), per la fusta de pi (Figura 3.2b), per l'escorça de pi (Figura 3.2c) i pel material híbrid (Figura 3.2d).

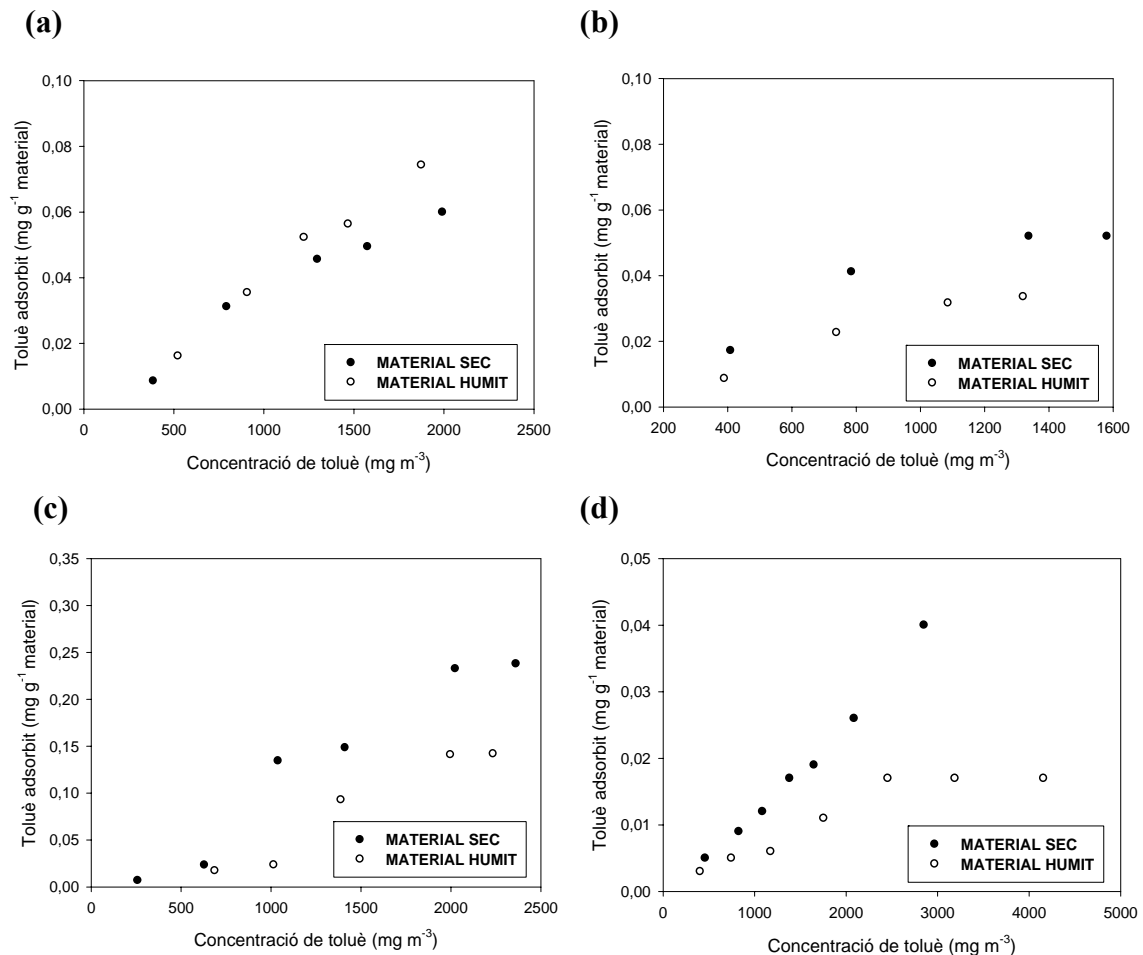


Figura 3.2 Dades experimentals per a les capacitats d'adsorció en condicions seques i humides a) fusta d'álber; b) fusta de pi; c) escorça de pi; d) material híbrid

A priori, caldria esperar que els materials amb una superfície específica més elevada adsorbissin més quantitat de contaminant. Observant els resultats de la Taula 3.5, l'escorça de pi, tot i presentar una superfície específica inferior a la resta de materials, és el que ha arribat a la quantitat adsorbida més alta en ambdues condicions. Malgrat que aquestes diferències són significatives, cal tenir en compte que el rang d'adsorció, entre 0.04 i 0.18 mg toluè g⁻¹ material de rebliment (Taula 3.5), és baix en comparació amb materials amb altes capacitats d'adsorció com els carbons actius. Altres estudis com els de Dumont i col. (2008), treballant també amb escorça de pi com a material de rebliment, van determinar capacitats màximes d'adsorció d'H₂S de 0.11 mg H₂S g⁻¹ material de rebliment, dintre del mateix rang mostrat en el present estudi. Addicionalment, Dorado i col. (2010) van determinar quantitats adsorbides de toluè per diferents materials orgànics en un rang similar al d'aquest estudi. Per exemple, el compost, amb una superfície específica de 2.82 m² g⁻¹, per concentracions de toluè de 1500 mg m⁻³ va adsorbir quantitats de fins a 0.24 mg g⁻¹ en condicions seques i 0.02 mg g⁻¹ en condicions d'humitat. En qualsevol cas, cap material orgànic s'acosta a les capacitats d'adsorció del carbó comercial activat (superfície específica de 950 m² g⁻¹) que pot arribar a adsorbir quantitats de toluè per sobre dels 100 mg g⁻¹ en condicions d'humitat i més de 200 mg g⁻¹ en condicions seques (Dorado i col., 2010).

Taula 3.5 Superfície específica i capacitats d'adsorció pels materials de rebliment secs i en condicions d'humitat per una concentració d'entrada de toluè de 1500 mg m⁻³

Materials	Superfície específica (m ² g ⁻¹)	Adsorció en sec (mg g ⁻¹)*	Adsorció en humit (mg g ⁻¹)*
Fusta d'àlber	1.21	0.05	0.06
Fusta de pi	0.99	0.06	0.04
Escorça de pi	0.36	0.18	0.11
Material híbrid*	0.76	0.017	0.009
Escuma de poliuretà*	0.02	0.00	0.00

*Dorado i col. (2010)

L'observació més rellevant és la disminució de la capacitat d'adsorció de tots els materials de rebliment d'entre un 30 i un 50% en condicions d'humitat obtingudes en operació, tret del la fusta d'àlber on la capacitat d'adsorció es va veure incrementada lleument. Com s'ha comentat anteriorment la presència d'aigua redueix els llocs actius d'adsorció. Dorado i col. (2010) va observar un comportament similar amb la fibra de coco, amb un increment de la seva capacitat d'adsorció al voltant del 10% en condicions d'humitat. En qualsevol cas, conèixer les capacitats d'adsorció dels materials de rebliment en dues condicions operacionals diferents, aportarà informació útil per tal de fer l'elecció del sistema de tractament més adequat o inclús de sistemes de pretractament d'emissions industrials.

3.4 Despesa econòmica dels materials de rebliment

Un altre factor que marcarà la selecció del material de rebliment és la despesa econòmica associada. Les dues despeses més significatives són el preu d'adquisició del material de rebliment i les associades a la durabilitat del material, que marcaran la substitució periòdica del mateix. Prado i col. (2009) van definir el cost de substitució del material com un dels principals factors que influeixen en les despeses d'inversió en la construcció d'un biofiltre. La Taula 3.6 mostra el preu anual dels materials de rebliment en funció del cost del material actualitzat a l'any 2011 i la seva durabilitat. Com es pot observar en la Taula 3.6, el material híbrid i l'escuma de poliuretà tenen un cost entre 4 i 7 vegades superior a les fustes, però la durabilitat és també molt superior, ja que disposen d'una resistència mecànica i química superior que redueix la compactació dels llits i la degradació a curt termini (Bohn, 1996). Per tant, la valoració de la despesa econòmica global és més correcte fer-la tenint en compte la durabilitat del material. En qualsevol cas, el cost segueix sent superior pels materials inorgànics. El material híbrid presenta el cost més alt en comparació a les fustes, degut als costos associats a la seva producció. D'altra banda, l'escuma de poliuretà es presenta com una opció relativament competitiva als materials orgànics i que ha demostrat ser un material efectiu en diversos estudis (Gabriel i Deshusses, 2003; Ramírez i col., 2009). En cap cas es supera l'elevat cost del carbó actiu comercial, que arriba a costos anuals de 45-50 € m⁻³ any⁻¹ (Dorado i col., 2009). Pel que fa a les fustes, pel fet de tenir durabilitats similars i propietats relativament semblants, el que pot marcar la diferència podria ser el preu al mercat en el moment de compra. En aquest cas, l'escorça de pi és el material més desfavorable pel seu preu lleugerament superior per una probable major demanda. Fent una comparativa de costos amb dades d'altres materials de rebliment (Dorado i col., 2009), el compost seria el material més econòmic seguit de la roca volcànica, el lignit, la fusta d'àlber, l'escorça de pi, la fusta de pi i les fulles de pi (des dels 2 fins els 17 € m⁻³ any⁻¹).

Taula 3.6 Preu del cost dels materials de rebliment, durabilitat estimada i cost anual segons el mercat espanyol a l'any 2011

Materials	Cost material (€ m ⁻³)	Durabilitat (anys)	Cost anual (€ m ⁻³ any ⁻¹)
Fusta d'àlber	45-60	5	9-12
Fusta de pi	40-50	3-4	10-16
Escorça de pi	50-65	5	10-13
Material híbrid	300-360	10	30-36
Escuma de poliuretà	220-225	15	14-15

Un dels objectius principals en un biofiltre és aconseguir que el rebliment generi la mínima pèrdua de càrrega possible, ja que un augment de la pèrdua de càrrega portaria a un augment del consum energètic per tal de mantenir el cabal de gas que es vol tractar. Aquest fet generaria una augment en les despeses econòmiques que, tenint en compte

que es consideren una part important de les despeses d'operació i la part principal del consum elèctric de la planta, haurien de minimitzar-se (Gabriel i Deshusses, 2004). En aquest sentit, la distribució de la mida de partícula del material de rebliment és clau pel que fa a les pèrdues de càrrega que pugui originar durant l'operació, com van veure Luo i Lindsey (2006) operant dos biofiltres reblits amb escorça de pi amb diferent mida de partícula.

Amb l'objectiu de valorar aquests requeriments energètics es va calcular el cost elèctric normalitzat en base al cabal de gas tractat per cada material treballant amb el material sec i sota condicions d'humitat (condicions especificades a la Taula 3.3). A títol d'exemple, la Taula 3.7 presenta el cost global anual per cada material que comportaria tractar un corrent humit de $20.000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ a un temps de residència de 60 segons.

Taula 3.7 Despesa elèctrica pels materials de rebliment secs i en condicions d'humitat, cost anual del material i cost anual total

Materials	Cost elèctric sec (€ h m ⁻³ any ⁻¹)*	Cost elèctric humit (€ h m ⁻³ any ⁻¹)*	Cost material anual (€ any ⁻¹)	Cost elèctric anual (€ any ⁻¹)**	Cost anual total (€ any ⁻¹)**
Fusta d'àlber	0.2568	0.2656	3500	5312	8812
Fusta de pi	0.2561	0.2588	4333	5176	9509
Escorça de pi	0.2578	0.2600	3833	5199	9032
Material híbrid***	0.2873	0.3071	11000	6250	17250
Escuma de poliuretà***	0.3025	0.3056	4833	6219	11053

* Cost per 1 m d'alçada de rebliment

**Cost per un cabal d'aire de $20.000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, en les condicions d'humitat de la taula 3.3

***Dorado i col (2009)

El consum d'electricitat es calcula considerant un cost del quilowatt-hora de 0.08 € kW h^{-1} (preu local) i per mitjà de l'expressió empírica $P_C \text{ (kW)} = 3.64 \cdot 10^{-4} \cdot Q \text{ (m}^3 \text{ h}^{-1})$ (Prado i col., 2009). L'increment del consum elèctric com a conseqüència de les pèrdues de càrrega mesurades s'estimen a partir del balanç d'energia mecànica: $P_C \text{ (W)} = \Delta P \text{ (N m}^{-2}) \cdot Q \text{ (m}^3 \text{ s}^{-1})$.

Els experiments de pèrdua de càrrega en condicions d'humitat van corroborar, com era d'esperar, un increment de les pèrdues de càrrega dels materials de rebliment (Taula 3.3). Aquest increment va ser molt variable respecte les condicions dels materials secs. No obstant, no va afectar significativament les despeses elèctriques de la planta. Observant els costos anuals totals es pot veure que el material híbrid és clarament la opció més costosa, com era d'esperar, tenint en compte l'alt cost del propi material. D'altra banda, les tres tipologies de fustes són les opcions més econòmiques, sent la fusta d'àlber el material més econòmic. Tenint en compte que tant els costos elèctrics com el cost del material són molt semblants per els tres materials orgànics, la durabilitat

serà un paràmetre clau en l'elecció. La falta d'estudis a llarg termini amb materials orgànics fa que aquestes durabilitats siguin poc precises, per tant, és probable que depenent del preu de mercat actual i d'una estimació de la durabilitat més acurada, el material més econòmic pugui variar. Pel que fa a l'escuma de poliuretà, tot i tenir un cost anual al voltant d'un 18% superior al de les fustes, pot ser una opció competitiva que, depenent de les condicions d'operació, s'hauria de tenir en compte.

3.5 Conclusions

L'ampliació de la base de dades iniciada per Dorado i col. (2009) permet tenir informació de més materials de rebliment utilitzats habitualment en biofiltració com l'escorça de pi, i d'altres no tant comuns com la fusta de pi i la fusta d'àlber. La caracterització físico-química de medis de suport permet fer una primera classificació dels materials en funció de cadascun dels paràmetres determinats. Aquest recull de dades facilita analitzar i comparar els avantatges i inconvenients més significatius que presenta cada material de rebliment.

Les tres tipologies de fusta i el material híbrid es mostren potencialment adients per subministrar nutrients inorgànics i mantenir unes condicions d'humitat òptimes pel creixement de microorganismes, mentre que l'escuma de poliuretà, per la seva naturalesa inorgànica, requerirà d'un aport de nutrients. D'altra banda, operant a percentatges d'humitat d'entrada baixos o a temperatures del corrent d'entrada elevades, tot i que els cinc materials de rebliment presenten CRA relativament altes, l'escuma de poliuretà i l'escorça de pi podrien presentar problemes d'assecatment del llit més ràpidament que la resta de materials degut al menor percentatge de retentivitat d'aigua mesurat.

La determinació de les pèrdues de càrrega que experimenta un corrent de gas en circular per un biofiltre en un rang típic de velocitats de circulació, continguts en aigua i porositats del llit, mostra que la fusta de pi és el material orgànic que provoca menor pèrdua energètica en totes les condicions testades ($<16 \text{ mm ca m}^{-1}$). No obstant, l'escorça de pi i la fusta d'àlber van arribar a valors màxims de 37 i 45 mm ca m^{-1} , respectivament, molt inferiors als valors mesurats per altres materials de rebliment orgànics com la fibra de coco, fulles de pi o el compost (Dorado i col., 2010). Per contra, entre els materials no orgànics, el material híbrid va presentar les majors pèrdues energètiques en la seva utilització com a material de rebliment, arribant a valors màxims de 430 mm ca m^{-1} . Entre els diferents paràmetres que influeixen sobre les pèrdues de càrrega que experimenta un corrent de gas en circular per un biofiltre, la velocitat de circulació del gas és el paràmetre més influent. Tot i així, la presència d'aigua sota condicions d'operació incrementa significativament les pèrdues de càrrega intrínseques

del llit. Aquest increment es fa més notori a valors elevats de porositat del llit. En aquest sentit, cal tenir en compte l'increment de despeses econòmiques associat a l'increment energètic que resulta d'impulsar un corrent d'aire a través d'un biofiltre quan el material de rebliment es troba humit.

Adicionalment, l'avaluació experimental de les pèrdues de càrrega en funció de la velocitat de circulació del gas, el contingut d'aigua dins del llit i la porositat, ha permès, mitjançant una equació modificada d'Ergun (Dorado i col., 2010), parametritzar una funció matemàtica que relaciona els paràmetres estudiats en els materials de rebliment analitzats, incorporant la dependència del contingut d'aigua del llit, en un ampli rang de condicions d'operació.

D'altra banda, s'han determinat les capacitats d'adsorció dels materials de rebliment en condicions naturals i sota diferents continguts d'aigua al llit. En els estudis sota condicions d'humitat les capacitats d'adsorció dels materials de rebliment s'han vist sèriament afectades, disminuint al voltant del 30-50% les capacitats d'adsorció en condicions naturals. La pel·lícula d'aigua que es forma sobre el material de rebliment afecta negativament la transferència del contaminant, especialment en el cas d'espècies hidrofòbiques. Es perd gran part de la capacitat d'adsorció del material associada a la superfície específica, ja que l'aigua competeix pels llocs actius dels materials de rebliment quan aquests es troben en operació.

En el sentit més pràctic, és probable que malgrat totes les dades obtingudes en aquest estudi sigui difícil trobar el material de rebliment més adient per unes condicions habituals de treball. Per la majoria dels materials, els valors de les propietats mesurades es troben dins del rang de valors típics. Tret de casos extrems, com podria ser el fet de treballar amb efluent que puguin presentar pics de concentració, on probablement l'ús d'un material amb altes capacitats d'adsorció com el carbó actiu seria convenient, és molt probable que sota condicions de concentració moderades amb percentatges d'humitat relativament alts, la selecció del material de rebliment vingui marcada més pel preu d'adquisició i la seva durabilitat que no pas per les propietats físiques i químiques del propi material. En aquest sentit, hi ha una mancança notable d'estudis a llarg termini que puguin assegurar la durabilitat dels diferents materials de rebliment. No obstant, totes aquestes dades podran ajudar a entendre i reforçar discussions de comportaments determinats dels reactors en certs períodes d'operació. Per exemple, durant les postes en marxa, les capacitats d'adsorció podran tenir un paper significatiu escurçant la durada d'aquesta, o en etapes on hi hagi problemes d'assecatment del llit és probable que les CRA i les retentivitats puguin influir sobre el bon funcionament d'un reactor. Per tant, és important tenir clara la utilitat de les dades i saber fer-ne l'ús correcte quan realment sigui necessari. Tot i així, és important seguir ampliant les bases de dades i continuar en el desenvolupament de nous materials de rebliment que ofereixin millors prestacions.

3.6 Nomenclatura

a_E: funció lineal $n + m \cdot \text{DHU}$

b_E: funció lineal $n' + m' \cdot \text{DHU}$

Cap. Tampó: capacitat tampó ($\text{mL SO}_4^{2-} \text{L}^{-1}$)

COV: compost orgànic volàtil

CRA: capacitat de retenció d'aigua ($\text{g H}_2\text{O g}^{-1}$ material de rebliment)

DHU: hold up dinàmic o contingut en aigua (% v/v)

dp: diàmetre esfèric equivalent de la partícula (m)

H: alçada del llit (m)

n: ordenada a l'origen de la funció lineal del paràmetre a_E ($n + m \cdot \text{DHU}$)

n': ordenada a l'origen de la funció lineal del paràmetre b_E ($n' + m' \cdot \text{DHU}$)

Na: no aplicable

Nd: no determinat

m: gradient de la funció lineal del paràmetre a_E ($n + m \cdot \text{DHU}$)

m': gradient de la funció lineal del paràmetre b_E ($n' + m' \cdot \text{DHU}$)

P_C: potència (kW o W)

Q: cabal d'aire ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)

v₀: velocitat superficial (m s^{-1})

ε: porositat del llit

ΔP: pèrdua de càrrega ($\text{mm columna d'aigua m}^{-1}$ material de rebliment o Pa)

μ_g: viscositat de l'aire (Pa s)

3.7 Referències

Amanullah, M.; Farooq, S.; Viswanathan, S. 2000. Effect of adsorption capacity of the solid support on the performance of a biofilter. A: "Adsorption science and technology, Proceedings of the 2nd Pacific basin conference". Singapore

Blackall, L.L.; Burrell, P.C. 1999. The microbiology of nitrogen removal in activated sludge systems. A: "The microbiology of activated sludge". Ed. Seviour, R.J; Blackall, L.L. Ed. Kluwer Academic Publishers. Boston, EEUU

Bohn, H. L. Biofilter media. 1996. A: "Proceedings of the 89th annual meeting and exhibition of the Air & Waste Management Association". Nashville, Tennessee, EEUU

Chou, M.S.; Huang, J.J. 1997. Treatment of methylethylketone in air stream by biotrickling filters. J. Environ. Eng.-ASCE 123: 569-576

Chung, J.S.; Yarim, G.; Savasci, H. 1998. Shape effect of solids on pressure drop in a 2-phase vertically upward transport: silica sands and spherical beads. A: "Proceedings of the 8th International Offshore and Polar Engineering Conference". Montreal, Quebec, Canada

Devanny, J.S.; Deshusses, M.A.; Webster, T.S. 1999. Biofiltration for air pollution control. Ed. Lewis Publishers, Boca Raton. Florida, EEUU

Dorado, A.D.; Lafuente, J.; Gabriel, D.; Gamisans, X. 2009. A comparative study based on physical characteristics of suitable packing materials in biofiltration. *Environ. Technol.* 0: 1-12

Dorado, A.D.; Lafuente, J.; Gabriel, D.; Gamisans, X. 2010. The role of water in performance of biofilters: parameterization of pressure drop and sorption capacities for common packing materials. *J. Hazard. Mater.* 180: 693-702

Dumont, E.; Andrès, Y.; Le Cloirec, P.; Gaudin, F. 2008. Evaluation of a new packing material for H₂S removed by biofiltration. *Biochem. Eng. J.* 42: 120-127

Ergun, S. 1952. Fluid flow through packed columns. *Chem. Eng. Prog.* 48: 9-94

Gabriel, D.; Deshusses, M.A. 2003. Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control. *Proc. Natl. Acad. Sci. EEUU.* 100: 6308-6312

Gabriel, D.; Deshusses, M.A. 2004. Technical and economical analysis of the conversion of a full scale scrubber to a biotrickling filter for odor control. *Wat. Sci. Technol.* 50: 309-318

Gaudin, F.; Andres, Y.; Le Cloirec, P. 2008. Packing material formulation for odorous emission biofiltration. *Chemosphere* 70: 958-966

Girods, P.; Rogaume, Y.; Dufour, A.; Rogaume, C.; Zoulalian, A. 2008. Low-temperature pyrolysis of wood waste containing urea-formaldehyde resin. *Renew. Energ.* 33: 648-654

Grioui, N.; Halouani, K.; Zoulalian, A.; Halouani, F. 2006. Thermogravimetric analysis and kinetics modeling of isothermal carbonization of olive wood in inert atmosphere. *Thermochim. Acta.* 440: 23-30

Hernández, J.; Prado, Ó.J.; Almarcha, M.; Lafuente, J.; Gabriel, D. 2010. Development and application of a hybrid inert/organic packing material for the biofiltration of composting off-gases mimics. *J. Hazard. Mater.* 178: 665-672

Hirai, M.; Kamamoto, M.; Yani, M.; Shoda, M. 2001. Comparison of the biological H₂S removal characteristics among four inorganic packing materials. *J. Biosci. Bioeng.* 91: 396-402

Kennes, C.; Thalasso, F. 1998. Waste gas biotreatment technology. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72: 303-319

Kennes, C.; Veiga, M.C. 2001. Fundamentals of air pollution. A: "Bioreactors for waste gas treatment". Dordrecht, Holanda

Kim, N.; Hirai, M.; Shoda, M. 2000. Comparison of organic and inorganic packing materials in the removal of ammonia gas in biofilters. *J. Hazard. Mater.* 72: 77-99

Kim, D.; Cai, Z.L.; Sorial, G.A. 2006. Determination of gas phase adsorption isotherms - a simple constant volume method. *Chemosphere* 64: 1362-1368

Loy, J.; Heinrich, K.; Egerer, B. 1997. Influence of filter material on the elimination rate in a biotrickling filter bed. A: "Proceedings of the 90th annual meeting exhibition of the air and waste management association, Air and waste management association". Toronto, Canada

Luo, J.; Lindsey, S. 2006. The use of pine bark and natural zeolite as biofilter media to remove animal rendering process odours. *Bioresource Technol.* 97: 1461-1469

Maestre, J.P.; Gamisans, X.; Gabriel, D.; Lafuente, J. 2007. Fungal biofilters for toluene biofiltration: Evaluation of the performance with four packing materials under different operating conditions. *Chemosphere* 67: 684-692

Morgan-Sagastume, F.; Sleep, B.E.; Allen, D.G. 2001. Effects of biomass growth on gas pressure drop in biofilters. *J. Environ. Eng.* 127: 388-396

Nabatilan, M.M.; Harhad, A.; Wolenski, P.R.; Moe, W.M. 2009. Activated carbon load equalization of transient concentration spikes of gas-phase toluene. *Chem. Eng. J.* 152: 449-457

Oosting, R.; Urlings, L.G.C.M.; van Riel, P.H.; van Driel, C. 1992. Biopur[®]: alternative packaging for biological systems. A: "Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies". Amsterdam, Holanda

Ottengraf, S.P.P. 1986. Biological systems for waste gas elimination. Trends in Biotechnol. 5:132-136

Prado, Ó.J.; Redondo, R.M.; Lafuente, J.; Gabriel, D. 2009. Retrofitting of an industrial chemical scrubber into a biotrickling filter: performance at a gas contact time below 1 s. J. Environ. Eng. 135: 359-366

Ramírez, M.; Gómez, J.M.; Aroca, G.; Cantero, D. 2009. Removal of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thiooparus* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. Bioresource Technol. 100: 4989-4995

Robertson, L.A.; Kuenen, J.G. 2002. The Genus Thiobacillus. A: "The Prokaryotes: An Evolving Electronic Resource for the Microbiological Community". Eds. Dworkin, M. Springer, Verlag. New York, EEUU

Song, J.; Ramírez, J.; Kinney, K.A. 2003. Nitrogen utilization in a vapor-phase biofilter. Water Res. 37: 4497-4505

Valentín, L.; Kluczek-Turpeinen, B.; Willför, S.; Hemming, J.; Hatakka, A.; Steffen, K.; Tuomela, M. 2010. Scots pine (*Pinus sylvestris*) bark composition and degradation by fungi: Potential substrate for bioremediation. Bioresource Technol. 101: 2203-2209

Weber, F.J.; Hartmans, S. 1995. Use of activated carbon as a buffer in biofiltration of waste gases with fluctuating concentrations of toluene. Appl. Microbial Biotechnol. 43: 365-369

Capítol 4

Aplicació d'un Material de Rebliment Híbrid en el Tractament de Gasos d'Emissions de Processos de Compostatge. Comparació amb Material de Rebliment Clàssics

una versió parcialment modificada d'aquest capítol ha estat publicada com:
Hernández, J.; Prado, Ó.J.; Almarcha, M.; Lafuente, J.; Gabriel, D. 2010. Development and application of a hybrid inert/organic packing material for the biofiltration of composting off-gases mimics. J. Hazard. Mater. 178: 665-672

4 APLICACIÓ D'UN MATERIAL DE REBLIMENT HÍBRID EN EL TRACTAMENT DE GASOS D'EMISSIONS DE PROCESSOS DE COMPOSTATGE. COMPARACIÓ AMB MATERIALS DE REBLIMENT CLÀSSICS

4.1 Resum

En el darrer capítol es va presentar el material de rebliment com un dels paràmetres que pot tenir una influència més significativa sobre el funcionament d'un bioreactor. D'altra banda, el cultiu microbià que s'utilitza en la inoculació juga també un paper clau en el bon funcionament dels bioreactors, especialment en la posada en marxa (Prado i col., 2005). Diversos estudis han demostrat que inocular amb un cultiu específic és necessari per aconseguir oxidar l'amoníac (Gracian i col., 2002; Chen i col., 2005; Jun i col., 2009). Ortiz i col. (2008) van demostrar que la posada en marxa d'un biofiltre empaquetat amb perlita pel tractament de pentà i inoculat amb un miceli enriquit va ser més ràpida que sense la utilització d'un inòcul pre-adaptat. No obstant, el creixement de fongs als biofiltres pot acabar colmatant el llit pel creixement de fongs filamentosos (Ortiz i col., 2008). Tot i la existència de diversos estudis que han comparat l'efecte d'inocular amb diferents cultius microbians per determinar el seu impacte sobre el funcionament de bioreactors (Estévez i col., 2005; Prado i col., 2005; Ortiz i col., 2008), hi ha una mancança important en la comparativa de diferents inòculs en bioreactors tractant mescles complexes.

Els objectius d'aquest estudi han estat, per una banda, avaluar la influència d'utilitzar un cultiu específic com a inòcul en la biodegradació d'amoníac i una barreja de compostos orgànics volàtils (COVs) i, per altra banda, avaluar el funcionament d'un nou material híbrid (constituït per argil·la pirolitzada recoberta d'una fina capa de compost) desenvolupat tal i com es detalla en l'apartat 2.4.1., front a un material clàssic com és l'escorça de pi. El cultiu específic utilitzat com a inòcul es va preparar a partir de material de rebliment d'un biofiltre industrial que tractava emissions de compostatge mitjançant l'enriquiment de diferents cultius en medi líquid contenint contaminants específics. Aquest cultiu específic es va preparar per inocular biofiltres que tractaven una barreja de set contaminants: hexanal, àcid butíric, α -pinè, DMS (dimetil sulfur), DMDS (dimetil disulfur), MIBK (metil isobutil cetona) i amoníac. Aquests compostos van ser seleccionats per aparèixer regularment en emissions d'indústries de tractament de residus sòlids urbans (Komilis i col., 2004). D'altra banda, el DMS, el DMDS i l' α -pinè són alguns dels contaminants olorosos habituals en plantes de compostatge de llots d'estacions depuradores d'aigües residuals (EDAR) (Pagans i col., 2006). Els biofiltres

van ser posteriorment operats sota diferents condicions de càrrega de contaminants per avaluar-ne la capacitat de tractament.

Els resultats obtinguts van demostrar que els biofiltres reblits amb el material híbrid i inoculats amb el cultiu pre-adaptat (BF1 i BF2) van aconseguir les taxes de nitrificació i eficàcies d'eliminació (EE) de COVs més altes. En el BF3, reblit amb el material híbrid però inoculat amb llots d'EDAR, la nitratació es va veure inhibida durant la major part de l'estudi. D'altra banda, el biofiltre BF4, reblit amb escorça de pi i inoculat amb el cultiu pre-adaptat, no va mostra signes de nitrificació al llarg de tot l'estudi. Els quatre reactors van mantenir EE dels COVs per sobre del 80% durant tot el període operacional, independentment a la càrrega d'entrada d' NH_3 .

4.2 Material de partida de l'inòcul

El cultiu específic amb el que es van inocular els biofiltres es va preparar a partir de mostres de material de rebliment extretes d'un biofiltre industrial de desodorització de gasos provinents de ventilacions de naus de compostatge. A la Taula 4.1 es presenten les dades més rellevants d'operació del biofiltre industrial esquematitzat en la Figura 2.9.

Taula 4.1 Característiques principals del biofiltre industrial

Paràmetre	Biofiltre industrial
Origen	Planta de compostatge
Material de rebliment	Compost + estructurant inert
Nombre de seccions del biofiltre	4
Superfície de cada secció (m^2)	256
Superfície total (m^2)	1024
Velocitat superficial d'aport d'aire (m h^{-1})	142
Cabal màxim de tractament ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)	145400
Alçada de rebliment (m)	1
Temps de residència (s)	25
Cabal de reg ($\text{L m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	de 8.5 a 50 *
Sentit circulació gas	ascendent
Pèrdua de càrrega mitja (mm ca m^{-1})	20
Temps d'operació aproximat abans de la presa de mostra	2 anys

* el consum màxim d'aigua es produeix a l'estiu, quan les concentracions d' NH_3 a tractar són de fins a 200 ppm_v

Per tal de caracteritzar el material de rebliment des d'un punt de vista microbiològic es van dur a terme una sèrie d'assajos de creixement en placa (metodologia descrita en l'apartat 2.6.2.5). Aquests recomptes en placa es van fer de mostres del material de rebliment extretes a profunditats de 30 i 70 cm respecte la superfície del biofiltre. El resultat dels recomptes es presenten a la Taula 4.2.

Taula 4.2 Densitat microbiana a diferents profunditats del biofiltre industrial (valors promig \pm desviació estàndard)

Tipus de microorganisme	Concentració microorganisme (UFC* g ⁻¹ material de rebliment)		Temps d'incubació (h)
	Punt de mostreig	Punt de mostreig	
	A (30 cm de profunditat)	B (70 cm de profunditat)	
Heteròtrofs	$(4.0 \pm 1.6) \cdot 10^8$	$(7.9 \pm 2.7) \cdot 10^8$	36
Nitrificants	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^7$	$(2.3 \pm 0.2) \cdot 10^7$	144
Fongs/llevats	$(1.7 \pm 0.3) \cdot 10^6$	$(3.8 \pm 1.4) \cdot 10^6$	60
Sulfuro oxidants	$(5.9 \pm 0.5) \cdot 10^7$	$(9.7 \pm 2.8) \cdot 10^7$	144

*UFC: unitats formadores de colònies

Les bacteries heteròtrofes van ser el grup microbià predominant amb valors de fins a $(7.9 \pm 2.7) \cdot 10^8$ UFC g⁻¹ material de rebliment. En canvi, el grup dels fongs/llevats només va arribar a valors de concentració al voltant de 10^6 UFC g⁻¹ material de rebliment. La concentració microbiana al punt de mostreig B va doblar, pels quatre tipus de microorganismes, les concentracions mesurades en el punt A. Es van mesurar percentatges d'humitat al voltant d'un 30% superiors a la mostra presa a 70 cm de profunditat respecte la de 30 cm, 33.5 ± 2.9 % i 22.5 ± 0.4 % respectivament. Addicionalment, mesures del percentatge de matèria orgànica van confirmar que la concentració de biomassa era superior a la part inferior del biofiltre, obtenint valors del 17.1 ± 1.3 % de matèria orgànica per la mostra a 30 cm de profunditat i del 25.4 ± 0.3 % per la mostra a 70 cm. En aquest sentit, és probable que aquesta major densitat de biomassa mesurada a l'entrada del biofiltre provoqués l'acumulació de l'aigua aportada en forma de regs per la part superior del biofiltre. Els resultats confirmen un comportament típic en sistemes de biofiltració com és l'estratificació del reactor. La disponibilitat de substrat és superior a l'entrada i en conseqüència, en circular el gas en sentit ascendent al biofiltre, la quantitat de biomassa s'estratifica de manera creixent des de la part baixa del bioreactor a la part superior (Devigny i col., 1999).

4.3 Enriquiment de l'inòcul

Amb l'objectiu d'obtenir sis cultius específics, un per contaminant (excepte pel DMS i DMDS, pels quals es va dur a terme conjuntament), es van barrejar 5 g de material de rebliment del biofiltre industrial amb 50 mL de diferents medis de cultiu. Cada medi es va seleccionar en funció del contaminant que s'utilitzaria com a substrat (medis detallats a l'apartat 2.6.3). Durant tres mesos es van enriquir els cultius amb els contaminants objectiu, sota condicions d'agitació i temperatura controlades fins assolir una població estable de microorganismes capaços de degradar els contaminants. Per tal de fer el seguiment de cada cultiu es va seguir l'evolució de l'absorbància en el temps. Es va definir una "velocitat observada de creixement" (μ_{obs}) com a paràmetre cinètic per

descriure el creixement de cada cultiu durant el període d'enriquiment. Es va determinar el valor de μ_{obs} mitjançant l'equació 4.1.

$$\mu_{obs} = \frac{\ln \frac{Abs}{Abs_0}}{\Delta t} \quad \text{Eq. 4.1}$$

on Abs és l'absorbància del cultiu en un moment determinat, Abs_0 és l'absorbància inicial en cada cicle setmanal i Δt és el temps transcorregut entre cada mesura d'absorbància. Com es detalla a l'apartat 2.3.1, tots els cultius es diluïen en medi nou setmanalment per tal d'evitar l'acumulació de productes secundaris indesitjables i seleccionar els microorganismes capaços de degradar els substrats alimentats. Al llarg dels cicles setmanals es duïen a terme entre tres i cinc mesures d'absorbància. En la Figura 4.1 es presenta l'evolució de l'absorbància del cultiu enriquit amb α -pinè en el temps com a exemple. Com es pot observar, l'absorbància creix progressivament al llarg de cada cicle fins el transvasaments (indicats amb una fletxa). Anàlogament es va fer el mateix seguiment pels altres contaminants (dades no presentades).

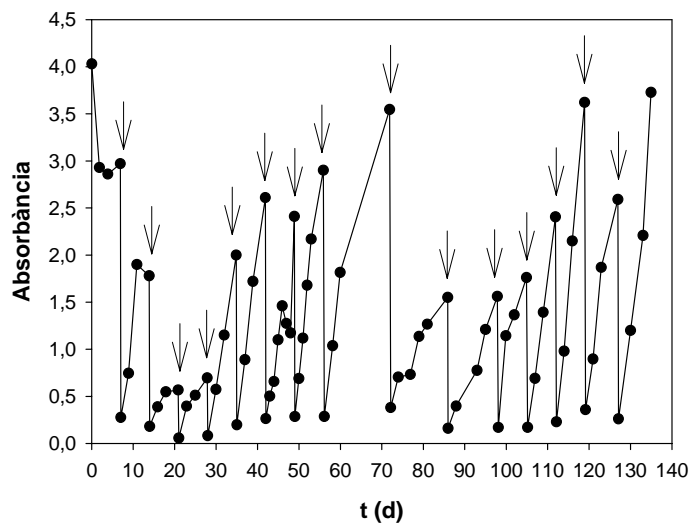


Figura 4.1 Evolució de l'absorbància del cultiu enriquit amb α -pinè amb el temps. Les fletxes indiquen els transvasaments duts a terme

Si per un dels cicles es representa $\ln (Abs / Abs_0^{-1})$ front al temps s'obté la Figura 4.2.

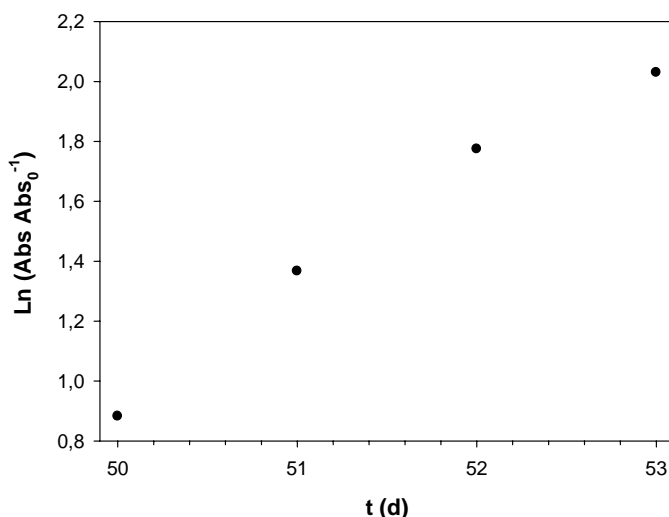


Figura 4.2 Ln (Abs/Abs₀) front el temps per a un cicle del cultiu enriquit amb α -pinè

Si bé s'esperaria que els quatre punts estiguessin perfectament alineats en una recta, aquest fet no s'observa a la Figura 4.2, ja que el creixement microbià no és exponencial en tot el tram seleccionat. En qualsevol dels casos, per a estimar els valors de μ_{obs} , es prenen els resultats que surten de la zona exponencial de creixement per cada un dels cicles d'enriquiment. La Figura 4.3 mostra les velocitats observades mitjanes de creixement relatiu en percentatge per a cada cultiu.

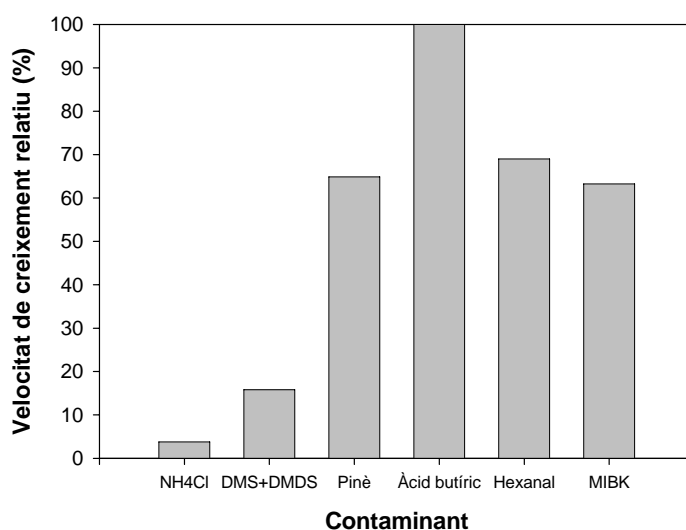


Figura 4.3 Velocitats observades de creixement estimades per a cada cultiu. Dades expressades en funció de la velocitat màxima mesurada (àcid butíric)

El cultiu enriquit amb NH₄Cl, substrat degradat bàsicament per bacteries autòtrofes nitrificants amb una baixa velocitat de creixement, va presentar el valor més baix de μ_{obs} ($0.07 \pm 0.02 \text{ d}^{-1}$), mentre que pels cultius de bacteries heteròtrofes es van obtenir valors mitjans de μ_{obs} entre 1.2 i 2.0 d^{-1} . Pel cultiu enriquit amb DMS i DMDS es van obtenir

valors de μ_{obs} de $0.31 \pm 0.09 \text{ d}^{-1}$. És probable que en aquest cultiu es desenvolupés un consorci mixt de microorganismes heteròtrofs i autòtrofs, ja que s'ha comprovat que la degradació de mercaptans implica un camí oxidatiu que passa per la degradació de l' H_2S (Lomans i col., 2002) una vegada s'ha trencat l'enllaç S-C.

Malgrat que els valors de μ_{obs} no es poden comparar amb valors reportats en la literatura, aquests resultats de velocitat de creixement relatives permeten comparar les diferents poblacions microbianes. Els recomptes en placa presentats a la Taula 4.2 i les velocitats relatives de creixement de la Figura 4.3 mostren que els microorganismes que tenen un metabolisme quimiolitòtrof, com ara les bacteries sulfuro oxidants o nitrificants, es caracteritzen per tenir rendiments de creixement més baixos i valors de velocitat de creixement inferiors a la de bacteries heteròtrofes. D'altra banda, la biomassa heteròtrofa no consumeix el mateix substrat que els microorganismes autòtrofs. No obstant, ambdues poblacions competiran per l'oxigen, que pot limitar l'activitat nitrificant i sulfuro oxidant durant l'operació del biofiltre.

Cal remarcar que els resultats obtinguts en una campanya de preparació d'inòcul i material de rebliment híbrid realitzada seguint la mateixa metodologia emprada pel BF1 i BF2 però sense mantenir un control tant exhaustiu de l'activitat dels cultius els resultats van diferir radicalment dels presentats fins ara (dades no mostrades). En aquest sentit, una vegada es va observar que l'absorbància dels cultius incrementava al llarg de cada cicle, es va disminuir el nombre de mesures d'absorbància dels cultius. Posteriorment, es va procedir a la congelació dels cultius a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ durant un període de 14 dies que seguidament es van resuspendre per continuar amb els procés d'enriquiment durant 15 dies més fins a la inoculació dels biofiltres. Immediatament després de la posada en marxa dels biofiltres, l'EE del biofiltre no va incrementar progressivament com va succeir en el cas del BF1 (Figura 4.4a) sinó que va patir una davallada de l'EE fins a valors que es van mantenir al voltant del 15-20% amb una producció pràcticament nul·la tant de nitrat com de nitrit, és a dir, amb un comportament de la fase líquida similar al de BF4 en que el percentatge d'eliminació assolit es va correspondre a la capacitat d'absorció del bioreactor, la qual ve fixada pel cabal de reg d'operació en aquesta etapa. És probable que la congelació de l'inòcul dies abans de la seva utilització afectés negativament l'activitat dels diferents cultius. Així doncs, la preparació de qualsevol inòcul requereix un seguiment estricte de la seva activitat al llarg del procés d'enriquiment per tal de saber-ne el seu estat en el moment d'inocular.

D'altra banda, es van utilitzar llots aerobis en el biofiltre BF3 provinents de la recirculació d'un reactor biològic de l'EDAR de Manresa. Els llots utilitzats contenien (mg L^{-1}): Cl^- , 250.7; N-NO_2^- , 1.8; N-NO_3^- , 10.9; P-PO_4^{2-} , <0.1 ; S-SO_4^{2-} , 75.8; N-NH_4^+ , 3.1. La concentració de sòlids en suspensió volàtils (SSV) va ser de 9.3 g L^{-1} .

4.4 Condicions d'operació

A continuació es mostren les condicions d'operació dels biofiltres durant els 78 dies d'operació. El període experimental es va dividir en quatre fases, que van diferir només en la concentració d'entrada d' NH_3 (Taula 4.3).

Taula 4.3 Concentracions i càrregues d'entrada d' N-NH_3 alimentades a cada biofiltre durant el període experimental

Fase	Dies	$[\text{NH}_3]$ (ppm _v)	CT d' N-NH_3 ($\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$)
I	0 - 14	87 ± 13	6.0 ± 0.12
II	14 - 33	30 ± 10	2.1 ± 0.70
III	33 - 44	4 ± 4	0.3 ± 0.3
IV	44 - 78	120 ± 23	8.2 ± 1.6

*CT: càrrega de tòxic

La concentració total de COVs alimentada va ser de 20.9 ± 9.1 ppm_v per reactor. El corrent d'entrada contenia les següents proporcions de la mescla de COVs: 18.8% DMS, 18.8% DMDS, 18.8% MIBK, 14.5% hexanal, 14.5% α -pinè i 14.5% d'àcid butíric. Es va mantenir un cabal d'entrada constant de 425 L h^{-1} a cada reactor, corresponent a un temps de residència en el llit buit (EBRT) de 25 s. El percentatge d'humitat del corrent d'entrada es va mantenir constant per sobre del 80%. Els biofiltres es van operar en sentit ascendent, a temperatura ambient i cada 12 h van rebre un aport de 100 mL d'aigua de l'aixeta. Aquest aport d'aigua és subministrava amb l'objectiu d'evitar el mal funcionament dels biofiltres per falta d'humitat, observat en diversos estudis (Van Langenhove i col., 1986; Ranasinghe i col., 2003; Chen i col., 2004; Gallastegui i col., 2011).

4.5 Tractament d' NH_3

L'alimentació dels contaminants es va posar en funcionament immediatament després d'empacar els biofiltres amb el material de rebliment inoculat. Es van dur a terme anàlisis de la fase líquida i de la concentració d' NH_3 en fase gas a l'entrada i a la sortida dels reactors tres vegades per setmana, començant des del dia 0. La Taula 4.4 mostra els resultats de les capacitats i eficàcies d'eliminació d' NH_3 per a cada un dels reactors al llarg de les quatre fases d'estudi.

Taula 4.4 Funcionament dels bioreactors durant el període experimental i especiació del nitrogen als lixiviatos en la fase IV (valors promig \pm desviacions estàndard)

Fase	Paràmetre	BF1	BF2	BF3	BF4
I	CE N-NH ₃ (g m ⁻³ h ⁻¹)	3.9 \pm 1.3	4.2 \pm 1.1	4.7 \pm 0.81	5.4 \pm 1.4
	EE N-NH ₃ (%)	66 \pm 23	68 \pm 19	80 \pm 19	89 \pm 13
II	CE N-NH ₃ (g m ⁻³ h ⁻¹)	2.1 \pm 0.71	2.1 \pm 0.73	2.1 \pm 0.70	2.1 \pm 0.73
	EE N-NH ₃ (%)	100 \pm 0	100 \pm 0	100 \pm 0	100 \pm 0
IV	CE N-NH ₃ (g m ⁻³ h ⁻¹)	6.1 \pm 1.7	6.1 \pm 1.2	8.0 \pm 1.7	6.3 \pm 2.1
	EE N-NH ₃ (%)	74 \pm 13	74 \pm 9.0	93 \pm 6.3	74 \pm 20
	[N-NH ₄ ⁺] (%)	40 \pm 6.6	36 \pm 4.2	40 \pm 5.2	59 \pm 9.0
	[N-NH ₃] (%)	5 \pm 2	5 \pm 4	6 \pm 5	15 \pm 5
	[N-NO ₂ ⁻] (%)	29 \pm 1.0	29 \pm 9.1	43 \pm 14	6 \pm 5
	[N-NO ₃ ⁻] (%)	25 \pm 9.2	30 \pm 6.6	12 \pm 8.5	20 \pm 12
	RN (%)	129 \pm 39.4	146 \pm 38.5	56 \pm 38	55 \pm 33

El balanç de nitrogen en el reactor es representa a partir de la recuperació de nitrogen (RN, Taula 4.4), calculada segons l'equació 4.2.

$$RN = \frac{m(N - X)_S \cdot 100}{m(N - NH_3)_E} \quad \text{Eq. 4.2}$$

on $m(N-X)_S$ és la suma de les masses de nitrogen de sortida del bioreactor en un determinat període de temps (normalment entre 48 i 72 h) que són: NH₃ (en fase líquida i gas), NH₄⁺, NO₂⁻ i NO₃⁻, i $m(N-NH_3)_E$ és la massa de nitrogen que entra al sistema en el mateix període de temps.

Donada la naturalesa dinàmica de les posades en marxa dels reactors així com de les conseqüències dels canvis de càrrega d'entrada de contaminant, la representació completa del comportament dels biofiltres passa per analitzar el comportament dels mateixos al llarg del temps. En la Figura 4.4 es presenta l'evolució de l'eliminació d'NH₃ durant tot el període experimental pel BF1, reblit amb material híbrid i inoculat amb el cultiu pre-adaptat.

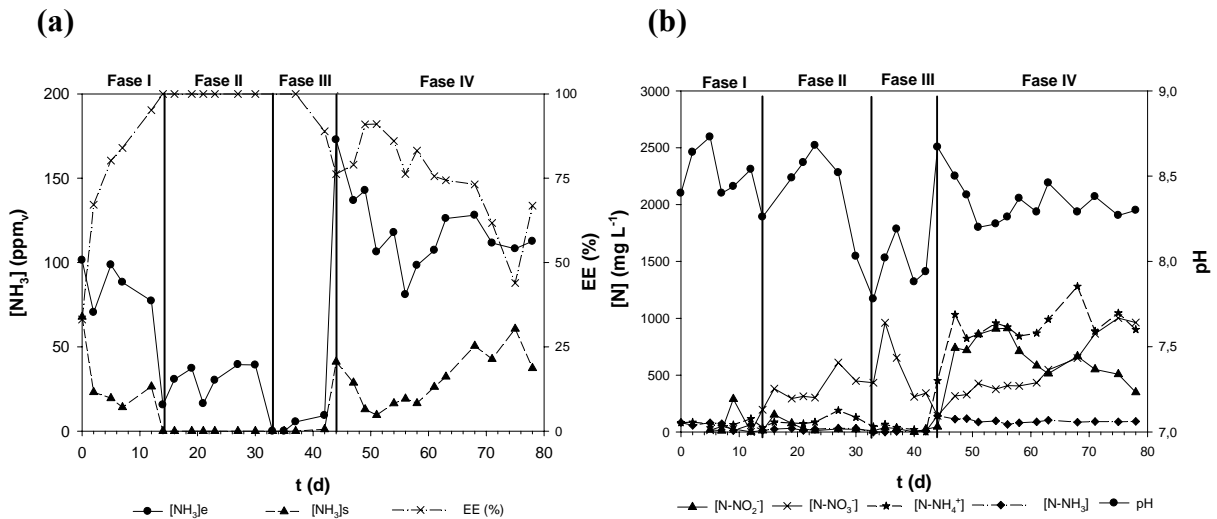


Figura 4.4 Evolució de les concentracions d'entrada i sortida d' NH_3 en fase gas i de l'eficàcia d'eliminació (EE) en el BF1 (a) i de les concentracions d' N -amoníac, N -amoní, N -nitrit, N -nitrat i el pH en els lixiviats del BF1 (b)

Com mostra la Figura 4.4a, durant les dues primeres setmanes d'operació (fase I), la concentració d'entrada d' NH_3 es va mantenir al voltant de les 87 ppm_v. Durant aquesta fase es va observar una tendència creixent de l'EE, del 35% (dia 0) fins a valors al voltant del 100% (dia 14), probablement coincidint amb un increment en l'activitat biològica, així com l'adsorció sobre el material de rebliment i l'absorció de l'amoní a la fase líquida. No obstant, la Figura 4.4b no mostra indicis d'activitat nitrificant durant aquesta fase.

La concentració d'entrada d' NH_3 es va disminuir el dia 14 a valors al voltant de les 30 ppm_v durant 19 dies (fase II). Com es pot observar en la Figura 4.4a, l'EE de l' NH_3 es va mantenir propera al 100% durant aquesta fase. Addicionalment, just després de baixar la càrrega d' NH_3 , es van observar les primeres evidències d'activitat nitrificant (Figura 4.4b). Al final d'aquesta fase es van mesurar concentracions d' N-NO_3^- per sobre dels 400 mg L⁻¹ als lixiviats i al voltant d'un 75% del nitrogen recuperat als lixiviats en aquesta fase es va fer en forma d' N-NO_3^- .

Al començament de la fase III, la concentració d'entrada d' NH_3 es va reduir a valors al voltant de les 4 ppm_v amb l'objectiu de rentar de la fase líquida les espècies nitrogenades abans d'incrementar significativament la concentració d'entrada d' NH_3 . Durant aquesta fase, encara es van mesurar concentracions remarcables d' N-NO_3^- com a resultat de l'arrossegament del nitrat absorbit dins del reactor o adsorbit al material de rebliment. Aquestes mesures demostren l'existència d'un retard entre les alteracions provocades a la concentració d'entrada de nitrogen i les variacions en el contingut de nitrogen en els lixiviats, estretament lligades a la natura del reactor i la freqüència de reg del biofiltre.

Durant la fase IV, la concentració d' NH_3 es va incrementar fins a valors al voltant de les 120 ppm_v. Es va observar un creixement progressiu de la concentració d' N-NO_3^- als lixiviats, arribant a valors de concentració de fins a 900 mg L⁻¹ al final del període experimental (dia 78). A més, durant els primers 12 dies posteriors a l'inici d'aquesta fase, es va observar un increment en la producció d' N-NO_2^- fins a valors al voltant dels 900 mg L⁻¹. El dia 78 d'operació, un 60% del nitrogen total als lixiviats es recuperava en una forma oxidada, N-NO_2^- o N-NO_3^- , revelant una adaptació del consorci microbià a la presència d'altres concentracions d' NH_3 . No obstant, com es mostra a la Taula 4.4, el total de les concentracions relatives d' N-NH_4^+ i N-NO_2^- als lixiviats durant la fase IV van ser similars a les d' N-NO_3^- , suggerint inhibicions locals de la biomassa amoni oxidant (AOB) i de la nitrit oxidant (NOB). Diferents autors han reportat que l'activitat dels AOB i dels NOB pot ser inhibida per la presència d'amoni lliure (FA, NH_3) o d'àcid nítrós (FNA, HNO_2) a la fase líquida (Anthonisen i col., 1976; Gabriel i col., 2007; Baquerizo i col., 2009). Les constants d'inhibició (concentracions a les que la biomassa es troba inhibida en un 50%) reportades varien de manera significativa, depenent principalment del grau d'adaptació dels microorganismes a les espècies de nitrogen inhibidores. Jubany i col. (2008) van reportar constants d'inhibició de 5.8 mg N-FA L⁻¹ pels AOB, 0.16 mg N-FNA L⁻¹ pels AOB, 0.78 mg N-FA L⁻¹ pels NOB i 0.02 mg N-FNA L⁻¹ pels NOB. En aquest estudi, el rang de concentracions d'FA als lixiviats durant la fase IV (Figura 4.4b) va oscil·lar entre 75 i 150 mg N-FA L⁻¹. Per aquest motiu, no es pot descartar una possible inhibició dels AOB i dels NOB per acumulació d'FA en certes regions del biofiltre. D'altra banda, la concentració d'FNA es va mantenir per sota de 0.04 mg N-FNA mg L⁻¹. Tenint en compte les constants d'inhibició reportades, és probable que localment existís una possible inhibició dels NOB per acumulació d'FNA.

Com era d'esperar, els resultats obtinguts pel BF2 (reblit amb material híbrid i inoculat amb el cultiu pre-adaptat) van ser molt similars als del BF1 (Figura 4.5, Taula 4.4).

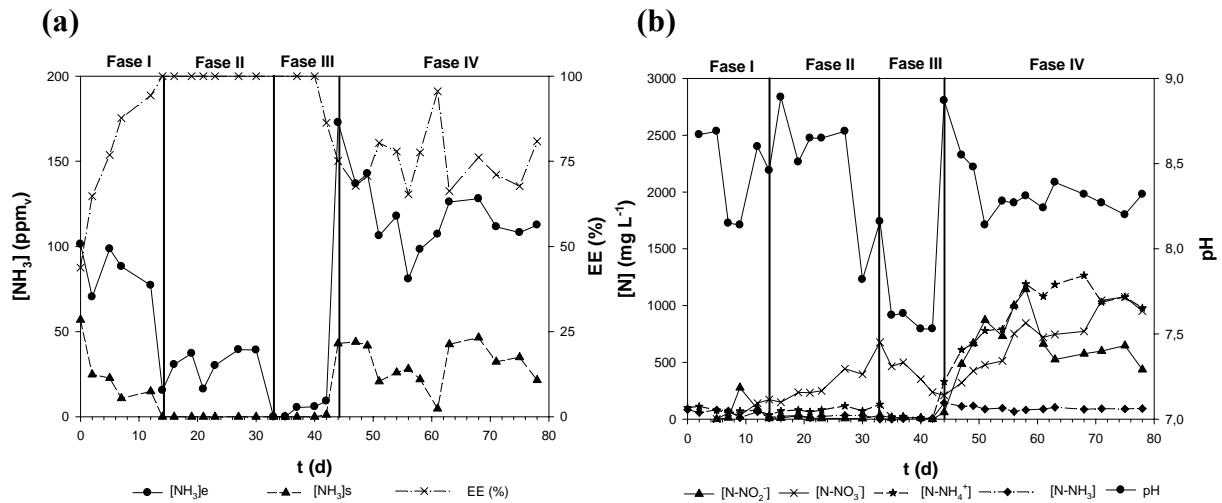


Figura 4.5 Evolució de les concentracions d'entrada i sortida d' NH_3 en fase gas i de l'eficàcia d'eliminació (EE) en el BF2 (a) i de les concentracions d'N-amoníac, N-amoní, N-nitrit, N-nitrat i el pH en els llixiviats del BF2 (b)

D'altra banda, en el biofiltre BF3 reblit amb el mateix material de rebliment que els biofiltres BF1 i BF2 però inoculat amb llots d'EDAR es va observar una concentració d' N-NO_3^- inferior durant tot el període experimental (Figura 4.6). Tot i així, les EE d' NH_3 pel BF3 van ser superiors que les obtingudes pels biofiltres BF1 i BF2 durant les fases I i IV i es van mesurar valors per sobre del 80% durant els 78 dies d'operació (Taula 4.4). L'acumulació d'aigua observada en el biofiltre BF3 en determinades zones podria explicar els alts valors obtinguts de CE per l' NH_3 .

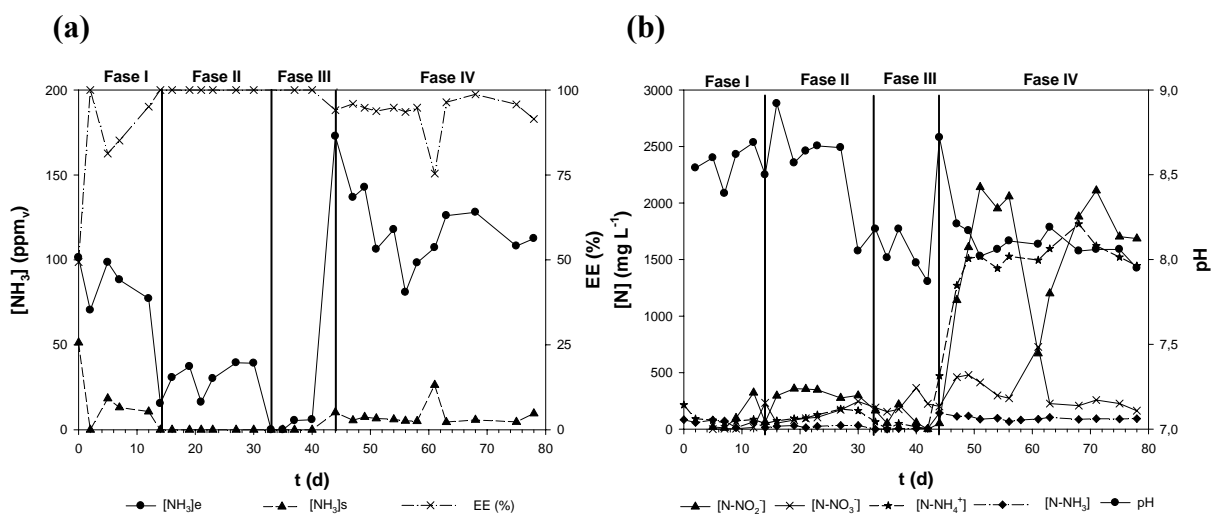


Figura 4.6 Evolució de les concentracions d'entrada i sortida d' NH_3 en fase gas i de l'eficàcia d'eliminació (EE) en el BF3 (a) i de les concentracions d'N-amoníac, N-amoní, N-nitrit, N-nitrat i el pH en els llixiviats del BF3 (b)

La inhibició de la nitratació a BF3 és probable que sigui conseqüència de la inhibició dels NOB per acumulació de FA i FNA, ja que les concentracions mitjanes d'N-FA i N-FNA durant la fase IV van ser 140 ± 30 i 0.02 ± 0.01 mg N L⁻¹, respectivament. Durant la fase IV, els valors de concentració d'N-NO₃⁻ rarament van superar els 400 mg L⁻¹ (Figura 4.6b), menys de la meitat del que es va obtenir pels BF1 i BF2. Aquests resultats mostren que el fet de no inocular amb un cultiu adaptat en el biofiltre BF3 va du a activitats de biodegradació del nitrit més baixes que les obtingudes inculant amb un cultiu específic.

Cal destacar que el fenomen d'absorció va ser el procés dominant en l'eliminació del nitrogen en tots els biofiltres, com també van observar altres autors (Liang i col., 2000; Baquerizo i col., 2009). No obstant, en estudis recents s'han aconseguit percentatges d'oxidació d'NH₃ a NO₂⁻ i NO₃⁻ per sobre del 50% (Kim i col., 2007; Jun i col., 2009). D'altra banda, errors en el balanç de nitrogen al voltant del 30-40% han estat calculats en estudis previs (Martin i col., 1996; Malhautier i col., 2003; Chen i col., 2005; Sakuma i col., 2008). En molts casos, aquestes desviacions respecte al 100% de recuperació s'atribueixen a processos com el de desnitrificació, creixement de biomassa o el retard en les mesures detallat amb anterioritat.

Malgrat que l'EE d'NH₃ del BF4 va ser molt similar a les dels BF1–BF2, no es van detectar indicis d'activitat nitrificant durant el primer mes d'operació (Figura 4.7b). Del dia 55 en endavant, la concentració d'N-NO₃⁻ en els lixiviats va créixer lleugerament fins a valors al voltant de 280 mg L⁻¹ (Figura 4.7b). Com es mostra a la Taula 4.4, la capacitat de nitrificació d'aquest bioreactor va ser molt baixa en comparació amb les dels biofiltres BF1-BF3. Es va observar menys biomassa adherida sobre la superfície d'aquest material en comparació a la resta de biofiltres.

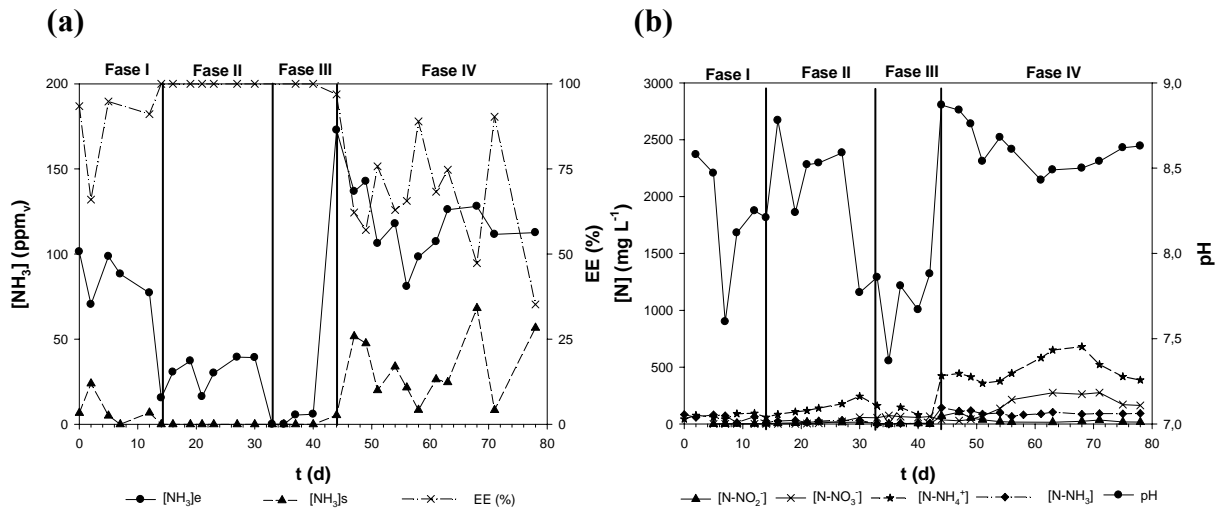


Figura 4.7 Evolució de les concentracions d'entrada i sortida d'NH₃ en fase gas i de l'eficàcia d'eliminació (EE) en el BF4 (a) i de les concentracions d'N-amoníac, N-amoní, N-nitrit, N-nitrat i el pH en els lixiviats del BF4 (b)

4.6 Taxes de nitrificació i balanços de nitrogen

Es van calcular les taxes de nitritació (R1) i nitratació (R2) pels quatre reactors per tot el període experimental d'acord a Baquerizo i col. (2009). En la Figura 4.8 es representen la taxa de nitritació i la relació R2/R1 front el temps. El quocient R2/R1 representa la relació entre les quantitats de nitrat i nitrit produïdes al reactor per volum de reactor i temps. Per tant, valors propers a 1 indiquen una nitrificació total (a NO₃⁻), mentre que valors propers a 0 posen de manifest predominança de la nitrificació parcial (a NO₂⁻).

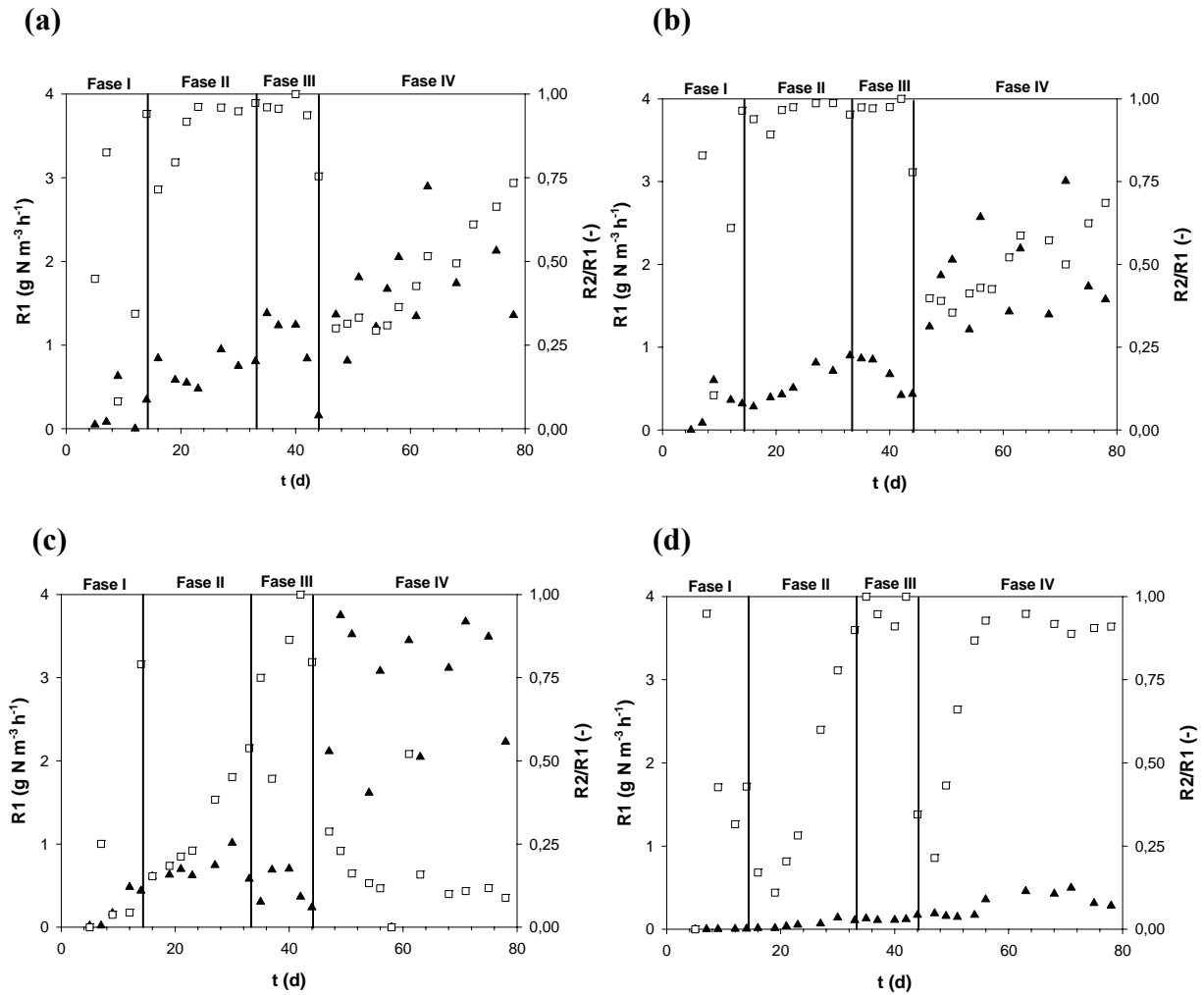


Figura 4.8 Taxa de nitritació ($R1$, \blacktriangle) i relació nitratació/nitritació ($R2/R1$, \square) durant el període experimental pel biofiltre BF1 (a), BF2 (b), BF3 (c) i BF4 (d)

Els resultats obtinguts pel BF1 (Figura 4.8a) mostren que la taxa de nitritació creix quasi de manera lineal durant tot el període experimental, excepte a la fase III, on la falta d' NH_3 va portar a una disminució d'aquest paràmetre. Al final del període experimental es van mesurar valors de fins a $2.5 \text{ g N m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. La posada en marxa d'aquest reactor es va caracteritzar per mostrar valors del quocient $R2/R1$ relativament baixos fins la tercera setmana d'operació, on es va arribar a valors per sobre de 0.9, mostrant una alta taxa de conversió d' N-NH_4^+ a N-NO_3^- . Aquests valors es van mantenir fins l'inici de la fase IV, on van disminuir dràsticament a valors al voltant de 0.3. Aquesta caiguda de la relació $R2/R1$ va ser deguda a una acumulació de N-NO_2^- com a resultat de l'increment en la concentració d'entrada d' NH_3 el dia 44 d'operació. Malgrat tot, l'activitat nitrificant del reactor es va recuperar gradualment al llarg de la fase IV. Al final de l'estudi es van mesurar relacions $R2/R1$ al voltant de 0.75. En la Figura 4.8b es poden observar comportaments de BF1 i BF2 molt similars.

Els resultats de la Figura 4.8c mostren un comportament de BF3 molt diferent a l'observat pels BF1 i BF2. Els valors de R1 calculats pel BF3 propers a $4 \text{ g N m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ denoten una bona capacitat de nitrificació en aquest sistema. El quocient R2/R1 en aquest reactor, que rarament va sobrepassar valors de 0.5, mostra una inhibició de la nitrificació. Finalment, el biofiltre BF4 (Figura 4.8d) va presentar taxes de nitrificació molt baixes durant tot el període experimental, que en cap moment van estar per sobre de $0.5 \text{ g N m}^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Els resultats mostrats de les taxes de nitrificació (R1) i nitrificació (R2) (Figura 4.8) demostren de manera clara una capacitat de nitrificació dels biofiltres BF1 i BF2 inoculats amb el cultiu pre-adaptat més alta en comparació amb el biofiltre inoculat amb llots d'EDAR. La completa biodegradació de l' NH_3 a NO_3^- observada en els biofiltres BF1 i BF2 és probable que fos afavorida per la disminució de la càrrega d'entrada d' NH_3 durant els primers 40 dies d'operació i també per la inoculació selectiva d'aquests dos reactors. Segurament, el període d'adaptació de la biomassa a l' NH_3 durant les tres primers fases va evitar que la biomassa patís problemes d'inhibició significatius durant la fase IV, on es van alimentar càrregues més altes d' NH_3 .

4.7 Tractament dels COVs

Paralelament a l'alimentació d' NH_3 , es va alimentar als bioreactors una barreja de COVs formada per DMS, DMDS, MIBK, àcid butíric, α -pinè i hexanal. La Figura 4.9 mostra la CT de COVs alimentada a cada reactor, l'EE i la CE dels COVs pel BF1, excepte per l'àcid butíric (que no es va poder mesurar).

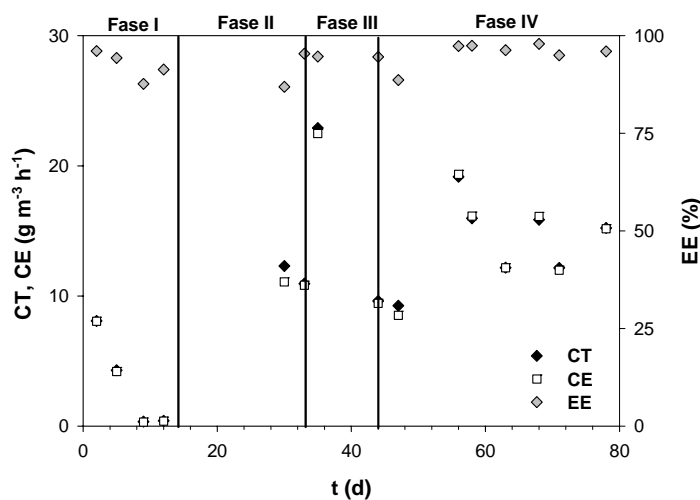


Figura 4.9 Càrrega total de COVs aportada a cada reactor (CT), capacitat d'eliminació (CE) i eficàcia d'eliminació (EE) al BF1

Es pot observar una dispersió significativa en la CT de COVs durant les fases I-III amb valors d'entrada entre 0.4 i 23 g m⁻³ h⁻¹, degut a la inestabilitat en el sistema d'aport de COVs. No obstant, les càrregues de COVs es van mantenir relativament constants durant la fase IV amb valors mitjans alimentats al voltant de 14 g m⁻³ h⁻¹. Independentment de la variabilitat en la concentració aportada de COVs, els valors mitjans d'EE a BF1-BF3 van ser sempre superiors i més estables durant tot el període experimental que en el biofiltre BF4 (Taula 4.5).

Taula 4.5 Eficàcies d'eliminació (EE) dels COVs durant tot el període experimental (valors promig ± desviacions estàndard)

Contaminant	EE BF1 (%)	EE BF2 (%)	EE BF3 (%)	EE BF4 (%)
DMS	91 ± 6.1	92 ± 10.1	89 ± 9.0	84 ± 9.1
DMDS	93 ± 8.2	94 ± 9.2	89 ± 15.2	89 ± 12
MIBK	96 ± 4.3	96 ± 5.1	95 ± 6.5	93 ± 8.3
α -pinè	93 ± 5.0	93 ± 9.0	94 ± 8.6	79 ± 16
Hexanal	96 ± 3.3	95 ± 5.5	94 ± 7.1	92 ± 9.0
Total	94 ± 4.0	94 ± 5.2	91 ± 8.3	85 ± 6.2

Adicionalment, la Taula 4.5 mostra que tots els COVs es van degradar obtenint EE mitjanes per sobre del 84%, tret de l' α -pinè al BF4, probablement per la pròpia emissió del mateix contaminant per part de l'escorça de pi. Tot i així, les EE dels COVs a BF4 van ser lleugerament més baixes respecte els altres reactors. Les concentracions d'entrada d'NH₃ (en un rang entre 4 i 120 ppm_v), així com les fluctuacions de pH, no van afectar l'EE dels COVs. No obstant, el creixement de biomassa al biofiltre s'atribueix principalment a la biodegradació dels COVs ja que el rendiment de creixement de la biomassa heteròtrofa és més alt que els de la biomassa nitrificant o sulfuro oxidant.

D'altra banda, no es van dur a terme mesures de COVs en els lixiviats. No obstant, Prado i col. (2006), van demostrar que menys d'un 3% de formaldehid i metanol es va transferir a la fase líquida en un biofiltre percolador que tractava càrregues de formaldehid i metanol per sobre de 100 g m⁻³ h⁻¹ (Prado i col., 2006). Tenint en compte que tant el metanol com el formaldehid tenen solubilitats superiors a les dels COVs del present estudi i que a més la càrrega de COVs alimentada als biofiltres en cap cas va superar els 14 g C m⁻³ h⁻¹, és molt probable que només petites quantitats de COVs es trobessin en la fase líquida.

4.8 Evolució de la pèrdua de càrrega als biofiltres

Un creixement excessiu augmenta la resistència al flux de gas i en conseqüència pot portar a un increment significatiu de les pèrdues de càrrega al biofiltre. Malgrat que el

preu del material de rebliment s'ha determinat com el paràmetre més rellevant en relació als costos d'inversió en biofiltració (Prado i col., 2009), la pèrdua de pressió es considera com el factor més important que determina les necessitats elèctriques de les bufants per impulsar el corrent de gas contaminat a través del biofiltre (Abumaizar i col., 1998; Gabriel i col., 2003). En la Figura 4.10 es mostra el seguiment de les pèrdues de càrrega als quatre reactors durant el present estudi.

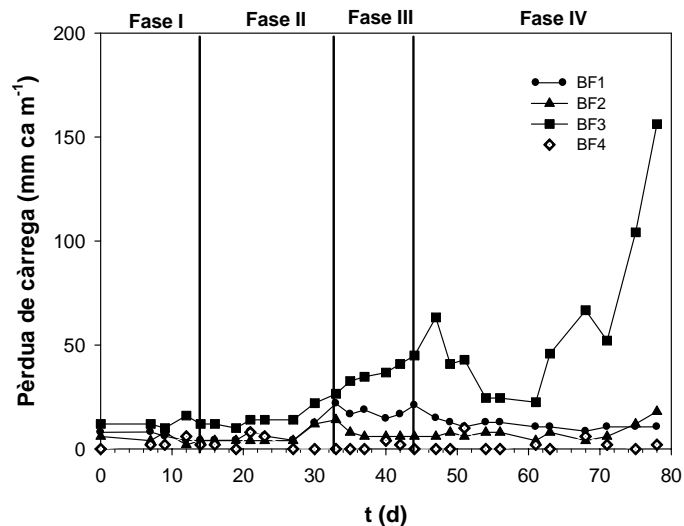


Figura 4.10 Evolució de la pèrdua de càrrega als biofiltres

La pèrdua de càrrega pels biofiltres BF1, BF2 i BF4 es va mantenir relativament baixa durant tot l'estudi i en cap moment es van mesurar valors per sobre dels 22 mm columna d'aigua (ca) m⁻¹ rebliment. Aquests valors es poden considerar baixos en comparació amb valors reportats per torba, llana de roca, fuyolita i material ceràmic (Kim i col., 2000), on es van mesurar valors de pèrdua de càrrega per sobre dels 25 mm ca m⁻¹ de material de rebliment. A més, els valors mesurats al llarg del període experimental pel material híbrid van ser similars als obtinguts en l'estudi de pèrdues de càrrega sota condicions seques i a diferents continguts en d'aigua obtinguts al capítol 3. Sota condicions seques, pel material híbrid es van mesurar valors de pèrdua de càrrega de 19 mm ca m⁻¹ rebliment, en canvi, sota continguts d'aigua del 4% es va arribar a valors de 29.5 mm ca m⁻¹ rebliment (apartat 3.3.1). Tenint en compte que en aquest estudi s'ha treballat amb biofiltres convencionals on no hi havia una fase líquida en circulació, té sentit que les mesures de pèrdua de càrrega pels biofiltres BF1-2 estiguessin per sota dels 22 mm ca m⁻¹ rebliment durant tot l'estudi. D'altra banda, és probable que el fet d'haver mesurat valors de pèrdua de càrrega inferiors als obtinguts en condicions seques sigui atribuïble a una major porositat dels reactors BF1-2, al voltant de 0.7, que en conseqüència permetia una major facilitat de circulació del flux de gas. Per contra, en el BF3 es van mesurar valors de pèrdua de càrrega de fins a 155 mm ca m⁻¹ rebliment al final de l'estudi. Aquest augment és probablement conseqüència d'un creixement descontrolat de biomassa i d'una posterior acumulació d'aigua en el

llit, que es podrien relacionar amb la complexitat de la comunitat microbiana present en l'inòcul (llots d'EDAR). Per aquest motiu, l'inòcul utilitzat juga un paper clau no només perquè pot accelerar la posada en marxa del reactor, sinó perquè pot ser un factor determinant que pugui portar a limitacions operacionals com ara un creixement excessiu de biomassa en un biofiltre.

4.9 Conclusions

S'ha desenvolupat un nou material híbrid (orgànic/inert) i s'ha valorat el seu comportament en tres biofiltres convencionals pel tractament d'un efluent gasós constituït per una mescla complexa, que contenia alguns dels compostos més significatius que s'emeten en indústries de compostatge. Es van observar taxes de nitrificació màximes significativament superiors en els biofiltres empaquets amb el material híbrid en comparació al biofiltre reblit amb escorça de pi. Addicionalment, d'entre els biofiltres empaquets amb el material híbrid, els que es van inocular amb el cultiu pre-adaptat van mostrar taxes de nitrificació considerablement superiors, a més d'arribar a valors de pèrdua de càrrega inferiors a les del biofiltre inoculat amb llots d'EDAR. És probable que inocular amb un cultiu enriquit pugui ralentir el creixement descontrolat de biomassa i posposar la colmatació del llit, així com escurçar la durada de la posada en marxa.

Globalment, els resultats demostren que l'ús del material híbrid es presenta com una opció adequada per a la biofiltració de mesclures complexes si s'inocula selectivament seguint el procediment desenvolupat en aquest estudi, i tenint en compte que és important dur a terme un seguiment adequat dels cultius específics. No obstant, l'avaluació del material híbrid s'hauria de dur a terme durant períodes experimentals de durada superior per tal de considerar altres factors a tenir en compte com l'estabilitat del material o l'esgotament de nutrients. D'altra banda, cal remarcar que només una fracció entre el 2 i el 60% del nitrogen total mesurat en els lixiviats va aparèixer en formes oxidades (NO_2^- o NO_3^-), demostrant que el procés d'absorció juga un paper significatiu en l'eliminació d' NH_3 en biofiltres convencionals. En aquest sentit, el càlcul de taxes de nitrificació es presenta com una eina de mesura del grau de biodegradació de l' NH_3 en reactors biològics més interessant que el càlcul de les CE mesurades a partir de les mesures en fase gas.

4.10 Nomenclatura

AOB: biomassa amoni oxidant
CE: capacitat d'eliminació ($\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$)
COV: compost orgànic volàtil
CT: càrrega de tòxic ($\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$)
DMDS: dimetildisulfur
DMS: dimetilsulfur
EBRT: temps de residència en el llit buit (s)
EDAR: estació depuradora d'aigües residuals
EE: eficàcia d'eliminació (%)
FA: amoníac lliure, NH_3 (mg N-FA L^{-1})
FNA: àcid nítrós, HNO_2 (mg N-FNA L^{-1})
MIBK: metilisobutilcetona
NOB: biomassa nitrit oxidant
RN: recuperació de nitrogen (%)
R1: velocitat de nitritació ($\text{g N m}^{-3} \text{h}^{-1}$)
R2: velocitat de nitratació ($\text{g N m}^{-3} \text{h}^{-1}$)
S: sofre
UFC: unitats formadores de colònies
 Δt : increment de temps (d)

4.11 Referències

Abumaizar, R.; Kocher, W.; Smith, E. 1998. Biofiltration of BTEX contaminated air streams using compost-activated carbon filter media. *J. Hazard. Mater.* 60: 111-126

Anthonisen, A.; Loehr, R.; Prakasan, T.; Srineth, E. 1976. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Water Pollut. Control Fed.* 48: 835-852

Baquerizo, G.; Maestre, J.P.; Machado, V.C.; Gamisans, X.; Gabriel, D. 2009. Long-term ammonia removal in a coconut fiber-packed biofilter: analysis of N fractionation and reactor performance under steady-state and transient conditions. *Water Res.* 43: 2293-2301

Chen, Y.X.; Yin, J.; Wang, K.X.; Fang, S. 2004. Effects of periods of nonuse and fluctuating ammonia concentration on biofilter performance. *J. Environ. Sci. Heal. A.* 39: 2447-2463

Chen, Y.X.; Yin, J.; Wang, K.X. 2005. Long-term operation of biofilters for biological removal of ammonia. *Chemosphere* 58: 1023-1030

Devinny, J.S.; Deshusses, M.A.; Webster, T.S. 1999. Biofiltration for air pollution control. Ed. Lewis Publishers, Boca Raton. Florida, EEUU

Estévez, E.; Veiga, M.C.; Kennes, C. 2005. Biofiltration of waste gases with the fungi *Exophiala oligosperma* and *Paecilomyces variotii*. Appl. Microbiol. Biot. 67: 563-568

Gabriel, D.; Deshusses, M.A. 2003. Performance of a Full-Scale Biotrickling filter treating H₂S at a gas contact time of 1.6 to 2.2 seconds. Environ. Prog. 22: 111-118

Gabriel, D.; Maestre, J.P.; Martín, L.; Gamisans, X.; Lafuente, J. 2007. Characterisation and performance of coconut fiber as packing material in the removal of ammonia in gas-phase biofilters. Biosyst. Eng. 97: 481-490

Gallastegui, G.; Muñoz, R.; Barona, A.; Ibarra-Berastegi, G.; Rojo, N.; Elías, A. 2011. Evaluating the impact of water supply strategies on p-xylene biodegradation performance in an organic media-based biofilter. J. Hazard. Mater. 185: 1019-1026

Gracian, C.; Malhautier, L.; Fanlo, J.L.; Le Cloirec, P. 2002. Biofiltration of air loaded with ammonia by granulated sludge. Environ. Prog. 21: 237-245

Jubany, I.; Carrera, J.; Lafuente, J.; Baeza, J.A. 2008. Start-up of a nitrification system with automatic control to treat highly concentrated ammonium wastewater: experimental results and modelling. Chem. Eng. J. 144: 407-419

Jun, Y.; Wenfeng, X. 2009. Ammonia biofiltration and community analysis of ammonia-oxidizing bacteria in biofilters. Bioresource Technol. 100: 3869-3876

Kim, N.; Hirai, M.; Shoda, M. 2000. Comparison of organic and inorganic packing materials in the removal of ammonia gas in biofilters. J. Hazard. Mater. 72: 77-99

Kim, J.H.; Rene, E.R.; Park, H.S. 2007. Performance of an immobilized cell biofilter for ammonia removal from contaminated air stream. Chemosphere 68: 274-280

Komilis, D.P.; Ham, R.K.; Park, J.K. 2004. Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid waste. Water Res. 38: 1707-1714

Liang, Y.; Quan, X.; Chen, J.; Chung, J.S.; Sung, J.Y.; Chen, S.; Xue, D.; Zhao, Y. 2000. Long-term results of ammonia removal and transformation by biofiltration. J. Hazard. Mater. 80: 259-269

Lomans, B.P.; van der Drift, C.; Pol, A.; Op den Camp, H.J.M. 2002. Microbial cycling of volatile organic sulfur compounds. Cell. Mol. Life Sci. 59: 575-588

Malhautier, L.; Gracian, C.; Roux, J.C.; Fanlo, J.L.; Le Cloirec, P. 2003. Biological treatment process of air loaded with an ammonia and hydrogen sulfide mixture. *Chemosphere* 50: 145-153

Martin, G.; Lemasle, M.; Taha, S. 1996. The control of gaseous nitrogen pollutant removal in a fixed peat bed reactor. *J. Biotechnol.* 46: 15-21

Ortiz, I.; Garcia-Peña, I.; Christen, P.; Revah, S. 2008. Effects of inoculum type, packing material and operating conditions on pentane biofiltration. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 22: 179-184

Pagans, E.; Font, X.; Sánchez, A. 2006. Emission of volatile organic compounds from composting of different solid wastes: abatement by biofiltration. *J. Hazard. Mater.* 131: 179-186

Prado, Ó.J.; Veiga, M.C.; Kennes, C. 2005. Treatment of gas-phase methanol in conventional biofilters packed with lava rock. *Water Res.* 39: 2385-2393

Prado, Ó.J.; Veiga, M.C.; Kennes, C. 2006. Effect of key parameters on the removal of formaldehyde and methanol in gas-phase biotrickling filters. *J. Hazard. Mater.* 138: 543-548

Prado, Ó.J.; Gabriel, D.; Lafuente, J. 2009. Economical assessment of the design, construction and operation of open-bed biofilters for waste gas treatment. *J. Environ. Manage.* 90: 2515-2523

Ranasinghe, M.A.; Gostomski, P.A. 2003. A novel reactor for exploring the effect of water content on biofilter degradation rates. *Environmental progress.* 22: 103-109

Sakuma, T.; Jinsiriwanit, S.; Hattori, T.; Deshusses, M.A. 2008. Removal of ammonia from contaminated air in a biotrickling filter – Denitrifying bioreactor combination system. *Water Res.* 42: 4507-4513

Van Langenhove, H.; Wuyts, E.; Schamp, N. 1986. Elimination of hydrogen sulfide from odorous air by a wood bark biofilter. *Water Res.* 20: 1471-1476

Capítol 5

**Avaluació de Dos Materials Orgànics en
el Tractament d'una Mescla d' NH_3 , H_2S ,
Etilmercaptà i Àcid Butíric en
Biofiltres Percoladors**

5 AVALUACIÓ DE DOS MATERIALS ORGÀNICS EN EL TRACTAMENT D'UNA MESCLA D'NH₃, H₂S, ETILMERCAPTÀ I ÀCID BUTÍRIC EN BIOFILTRERS PERCOLADORS

5.1 Resum

En el capítol 3, on es van avaluar algunes de les propietats més rellevants dels materials emprats en aquesta tesi, es van observar diferències significatives en els diferents materials de rebliment estudiats. Amb l'objectiu d'avaluar el comportament de dues varietats de fustes com a material de rebliment en biofiltració, es va realitzar un estudi de tractament d'olors amb fusta de pi i fusta d'àlber. L'ús de diversos tipus de fusta, majoritàriament escorça, és força habitual a nivell industrial i a escala pilot (Weckhuysen i col., 1994; du Plessis i col., 2003; Shareefdeen i col., 2003; Jones i col., 2004; Luo i Lindsey, 2006; Dumont i col., 2008; Gaudin i col., 2008). Tot i així, escorça i fusta s'utilitzen més habitualment com agents estructurants (Wani i col., 1999; Li i col., 2003; Jones i col., 2004). D'entre les avantatges de l'ús de fusta com a material de rebliment es poden destacar la capacitat de constituir un reservori d'aigua, que podria atenuar les fluctuacions del contingut en aigua d'un bioreactor en casos d'excessiva generació de calor o entrades de fluxos d'aire amb percentatges d'humitat baixos, a més de prevenir la compactació del llit (Devinny i col., 1999). Dels diferents tipus de fustes es va escollir la fusta d'àlber, ja que ha estat empleada en diverses aplicacions industrials i també a escala laboratori (Andreoni i col., 1997) per ser un material àmpliament disponible i relativament econòmic (9-12 € any⁻¹ m⁻³, apartat 3.4), mentre que la fusta de pi es va escollir com a alternativa per ser un material utilitzat en altres sectors com el forestal, la jardineria, etc., i per tenir també un cost econòmic (10-16 € any⁻¹ m⁻³, apartat 3.4).

En el present capítol es va estudiar el funcionament de dos biofiltres percoladors reblits amb fusta de pi i fusta d'àlber, respectivament, tractant una mescla composta per etilmercaptà (EM), àcid butíric, NH₃ i H₂S. Aquests compostos són típicament emesos en plantes de tractament d'aigües residuals i especialment problemàtics pel seu baix llindar de detecció olfatiu. Són escassos els estudis amb biofiltres percoladors reblits amb fusta (Chou i Huang, 1997); per aquest motiu, va sorgir l'interès d'una empresa en avaluar la fusta d'àlber, per ser el material que comercialitzen, front la fusta de pi com a exemple de material orgànic habitualment utilitzat en aplicacions industrials. D'aquesta manera es pretén avaluar la viabilitat de la fusta de pi i la fusta d'àlber tractant una mescla complexa durant un període d'operació de gairebé 100 dies en termes d'eficàcia, estabilitat i pèrdua de càrrega. D'altra banda, tenint en compte que els biofiltres a nivell

industrial estan exposats a variacions en les condicions d'operació (Cox i Deshusses, 2002), es van dur a terme estudis sota condicions transitòries com la parada en l'aport d'EM durant dos dies i l'efecte d'una parada de set dies en l'alimentació dels contaminants, de l'aire i de l'aigua de renovació sobre l'eficàcia d'eliminació (EE) de cada contaminant. A més, es va estudiar l'efecte del temps de residència en el llit buit (33 - 12 s) sobre l'eliminació dels contaminants.

Els resultats no van mostrar diferències significatives d'operació entre la fusta de pi i la d'álber, demostrant que les diferències observades en el capítol 3 no tenen un efecte clar sobre el funcionament de biofiltres percoladors reblits amb aquests materials. En ambdós casos, es va aconseguir biodegradar els quatre contaminants amb alts valors d'EE durant la major part del període experimental tot i que les capacitats d'eliminació (CE) van ser baixes. Els bioreactors van mostrar una bona capacitat de recuperació durant la parada operacional de 7 dies i durant la parada en l'aport d'EM. D'altra banda, la sensibilitat d'alguns processos, especialment el procés de nitrificació, front a la variació del pH, ha posat de manifest la conveniència d'instal·lar un sistema de control d'aquest paràmetre als bioreactors.

5.2 Condicions d'operació

Es va treballar en paral·lel amb dos biofiltres idèntics (apartat 2.1.2, Figura 2.4) reblits amb materials de rebliment diferents. En la Taula 5.1 es mostren les característiques més rellevants dels biofiltres percoladors, així com les concentracions i càrregues alimentades dels quatre contaminants durant els 98 dies d'operació.

Taula 5.1 Característiques generals dels biofiltres percoladors (BFP1-BFP2) durant el període experimental

Paràmetres	BFP1	BFP2
V (L)	2.9	
Alçada inicial de rebliment (cm)	50	
Material de rebliment	Fusta d'álber	Fusta de pi
Inòcul	Llots d'EDAR + biomassa amoni oxidant	
EBRT inicial (s)	33.7	
Cabal d'aire (L h ⁻¹)	310	
Humitat relativa (%)	70 - 80	
Cabal d'aport d'aigua (mL d ⁻¹)*	600 - 2520	
Cabal de recirculació (mL min ⁻¹)	130	
[NH ₃] (ppm _v)	48.5 ± 9.42	
CT d'N-NH ₃ (g m ⁻³ h ⁻¹)**	3.5 ± 0.98	
[H ₂ S] (ppm _v)	40.2 ± 3.07	
CT d'S-H ₂ S (g m ⁻³ h ⁻¹)**	6.5 ± 1.1	
[EM] (ppm _v)	11.7 ± 3.82	
CT d'EM (g m ⁻³ h ⁻¹)**	3.6 ± 1.2	
[Àcid butíric] (ppm _v)	13.3 ± 3.40	
CT d'àcid butíric (g m ⁻³ h ⁻¹)**	6.0 ± 2.1	

* periodicitat descrita a la Taula 5.2

** CT: càrrega de contaminant

5.3 Inoculació i posada en marxa

Els biofiltres percoladors presentats en l'apartat 2.1.2 (Figura 2.4) es van reblir amb 2.9 L de la fracció de fusta de pi i d'álber continguda en un rang entre 3.15 i 7.1 mm. La inoculació dels reactors (apartat 2.4.3) es va dur a terme recirculant l'inòcul, una mescla 1:1 (V:V) de llots d'EDAR i biomassa amoni oxidant (AOB) granular diluïda fins una concentració de sòlids en suspensió volàtils (SSV) de 1.5 g L⁻¹, durant 48 hores. Es va decidir inocular amb biomassa enriquida en microorganismes amoni oxidants per tal d'incrementar la seva proporció en l'inòcul final, ja que el percentatge d'AOB en els llots d'EDAR està per sota del 2% (Jubany i col., 2008). Els llots utilitzats contenen (mg L⁻¹): Cl⁻, 240.5; N-NO₂⁻, 2.3; N-NO₃⁻, 12.9; P-PO₄²⁻, <0.1; S-SO₄²⁻, 82.7; N-NH₄⁺, 2.8, i la concentració de SSV va ser de 10.2 g L⁻¹.

5.4 Funcionament dels reactors durant el període d'operació

En aquest apartat s'avalua el funcionament dels dos biofiltres percoladors al llarg del període operatiu. Aquesta valoració es fa en termes d'eliminació de cada un dels quatre contaminants i de l'evolució de determinats paràmetres d'operació com l'acumulació d'ions en el líquid de recirculació, el pH, la pèrdua de càrrega, etc. En la Taula 5.2 s'han resumit les accions i les incidències registrades al llarg del període operacional.

Taula 5.2 Accions i incidències als biofiltres percoladors durant el període operacional

Cas	Dia d'operació	BFP1	BFP2
A	13	Es redueix el temps de residència hidràulic: 1 dia → 11.4 hores	
B	18	Es redueix el temps de residència hidràulic: 11.4 hores → 5.7 hores	
C	18	Addició permanent de solució tampó a l'aigua de renovació ($1 \text{ g L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4$; $1 \text{ g L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$)	
D	27	Addició d'NaOH permanentment a l'aigua de renovació (0.09 g L^{-1})	
E	34	Reinoculació amb llots EDAR + AOB no granular	
F	37 – 38	Inundació	-
G	46	-	Inundació parcial
H	47	Increment de la concentració d'NaOH a l'aigua de renovació (0.14 g L^{-1})	
I	54	Increment de la concentració d'NaOH a l'aigua de renovació (0.18 g L^{-1})	
J	58	Inundació, fluïdització	-
K	64	Parada aport EM	
L	76	Estudis a diferents EBRT	
M	79	Inundació, fluïdització	-
N	88	Inici període de no alimentació de contaminants, aturada de l'aire i de l'aport de l'aigua de renovació	

Tot seguit es descriuen els tres tipus d'inundacions que apareixen a la Taula 5.2 (casos F, G, J i M). La inundació del cas F, que va afectar únicament al BFP1, consisteix en una inundació del llit deguda a la fallida de la bomba de purga. En aquest cas, el bioreactor s'inunda progressivament a mesura que s'alimenta l'aigua de renovació però sense arribar a fluïditzar. La inundació parcial del cas G, que només va afectar al BFP2, consisteix en la colmatació del biofiltre a una alçada determinada per acumulació excessiva de biomassa, subproductes com el sofre i per compactació. Aquesta obturació impedeix el drenatge de la fase líquida que s'està recirculant constantment amb la conseqüent inundació. A diferència del cas anterior, aquí l'aigua s'acumula principalment a la part superior del llit. Finalment, la inundació-fluïdització (casos J i M), que només van afectar al BFP1, consisteix en la inundació del llit pel mateix motiu que el cas F, però arribant a fluïditzar. El fet que el llit estigui en flotació i que s'alimenti aire constantment provoca una turbulència que desordena el material de rebliment i el posa en suspensió i en constant moviment.

Es va disminuir el temps de residència hidràulic en dues ocasions. En el primer canvi dut a terme el dia 13 d'operació, es va passar d'alimentar 600 mL d^{-1} , en aports de 100 mL cada 4 h , a alimentar 1260 mL d^{-1} en aports de 210 mL cada 4 h . La segona disminució, dia 18 d'operació, va consistir en tornar a doblar l'aport d'aigua de renovació de 1260 mL d^{-1} a 2520 mL d^{-1} , canviant la freqüència de reg i en comptes d'alimentar 210 mL cada 4 h es va passar a fer el mateix aport però cada 2 h .

D'altra banda, com es pot observar en la Taula 5.2, gran part de les accions es van realitzar amb l'objectiu de restablir els valors inicials de pH. En aquest punt cal dir que si no es va instal·lar un sistema de control de pH des de l'inici de l'estudi, va ser degut a

que la instal·lació industrial per a la que es va dur a terme l'estudi, no tenia control de pH i es van voler reproduir les mateixes condicions d'operació.

5.4.1 Eliminació d' NH_3

Tan aviat com es van posar en funcionament els biofiltres percoladors, ambdós bioreactors van mostrar tendències molt similars pel que fa a l'eliminació d' NH_3 . L'EE d' NH_3 en el BFP1 reblit amb fusta d'àlber va ser completa des de l'inici (Figura 5.1a), però gairebé el 100% d'aquest amoníac s'eliminava per absorció a NH_4^+ en la fase líquida (Figura 5.1b), com mostren les baixes concentracions d' N-NO_2^- i N-NO_3^- en els llixiviats. Simultàniament, durant les dues primeres setmanes d'operació es va observar un significatiu descens del pH des de valors al voltant de la neutralitat fins a valors per sota de 5 (Figura 5.1b). Aquesta acidificació del medi va ser deguda a l'increment progressiu de la producció d' S-SO_4^{2-} , procés en el que simultàniament es produeixen H^+ . Diversos estudis han posat de manifest que l'acidificació del medi pot afectar negativament el procés de nitrificació (Chung i col., 2001; Lee i col., 2002). Park i col. (2007) van comprovar que a pHs per sota de 6.5, la taxa màxima de nitrificació es podia reduir al 50% i Jiang i col. (2009a), operant amb un biofiltre horitzontal tractant una mescla d' H_2S i NH_3 , van comprovar que el percentatge d' N-NH_4^+ en el llixivat (entre un 50 i un 75%) era substancialment superior al de N-NO_2^- i N-NO_3^- a pHs inferiors i iguals a 6, i que probablement l'eliminació es duia a terme per absorció i parcialment per reacció química posterior a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. D'altra banda, l'acumulació d'amoni lliure (FA, NH_3) o d'àcid nítrós (FNA, HNO_2) pot inhibir l'activitat de la població amoni oxidant (Anthonisen i col., 1976). Durant els primers 15 dies d'operació no es van mesurar valors d'FA o FNA a la fase líquida per sobre de $1.3 \text{ mg N-FA L}^{-1}$ i $2 \cdot 10^{-5} \text{ mg N-FNA L}^{-1}$, respectivament. Considerant els valors inhibitoris de N-FA i N-FNA pels AOB reportats per Jubany i col. (2008) ($5.8 \text{ mg N-FA L}^{-1}$ i $0.16 \text{ mg N-FNA L}^{-1}$), és probable que aquestes inhibicions només poguessin existir a determinades zones del reactor, i per tant, no tinguessin un impacte significatiu sobre el procés de nitrificació. Tot i així, per tal de disminuir la concentració d'N-FA en el medi i augmentar el pH, es va disminuir el temps de residència hidràulic en dues ocasions (de 24 a 5.7 hores, Taula 5.2). A partir del dia 18 d'operació es va afegir una solució tampó a l'aigua de renovació permanentment ($1 \text{ g L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4$; $1 \text{ g L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$) per tal de mantenir el pH al voltant de la neutralitat. Es va aconseguir reduir la concentració d' N-NH_4^+ a la recirculació del bioreactor de valors al voltant de $200 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$ a valors per sota dels $55 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$ durant els següents 14 dies. Malgrat tot, el pH es va mantenir entorn a 6.5. Per aquest motiu, a partir del dia 27 d'operació, es va afegir NaOH permanentment a l'aigua de renovació per tal de restablir el pH inicial. Durant els primers 10 dies d'operació, en els que el pH va oscil·lar entre 7.5 i 6.0, la taxa de nitratació, calculada d'acord a l'apartat 4.6, va oscil·lar al voltant de $0.04 \text{ g N m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, posant de manifest certa activitat nitrificant al reactor. No obstant, aquesta baixa

producció de N-NO_3^- es va aturar quan el pH va disminuir a valors al voltant de 5 (dies 13-20).

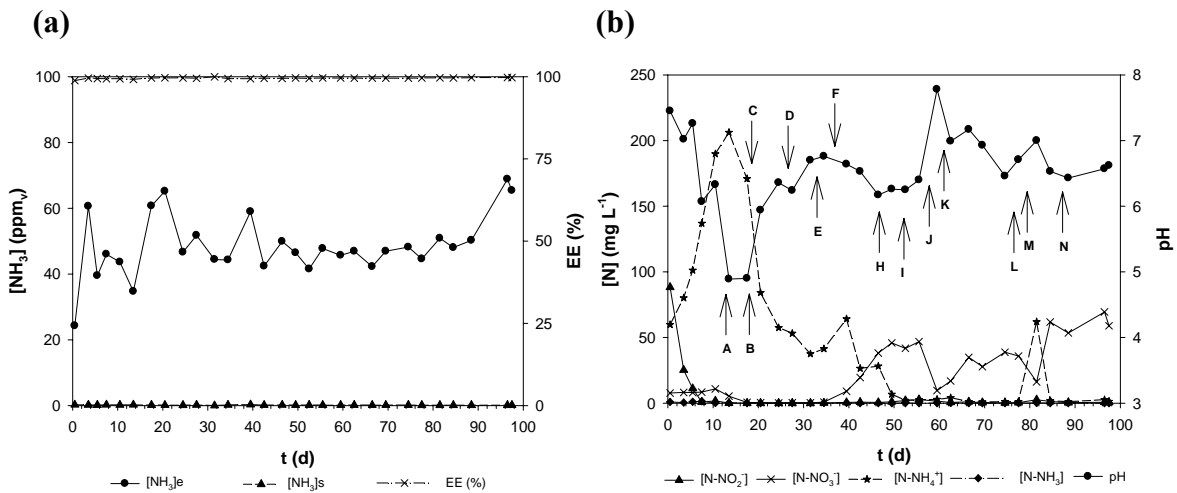


Figura 5.1 Evolució de les concentracions d'entrada i de sortida d' NH_3 en fase gas i de l'eficàcia d'eliminació (EE) en el BFP1 (a) i de les concentracions d'N-amoniac, N-amoni, N-nitrit i N-nitrat i el pH en els lixiviats del BFP1 (b). Les accions i incidències marcades amb fletxes es troben detallades a la Taula 5.2

Tot i establir el pH dels biofiltres a valors al voltant de 6.5, no es van observar indicis de recuperació de l'activitat nitrificant. Per aquets motiu, el dia 34 d'operació es van reinocular els dos bioreactors amb una mescla de llots d'EDAR i biomassa amoni oxidant en suspensió. Durant els següents dies, la concentració d' N-NO_3^- va augmentar progressivament i en aproximadament 15 dies es va aconseguir oxidar la major part de l' NH_3 alimentat ($3.5 \pm 0.98 \text{ g N-NH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$) a NO_3^- , arribant a valors al voltant de $50 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$. D'aquesta manera es prova l'impacte del pH sobre la nitrificació. Com es mostrarà més endavant, aquesta reinoculació no va afectar l'eliminació d' H_2S i d'àcid butíric, en canvi, l'EE de l'EM va variar significativament.

Pel que fa a la posada en marxa, en altres estudis es van observar períodes d'aclimatació del procés de nitrificació també de l'ordre de 15 dies (Liang i col., 2000; Baquerizo i col., 2005). Tot i així, Taghipour i col. (2008), operant a càrregues d' $1.8 \text{ g N-NH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ amb un biofiltre reblit amb una mescla de compost, llots espessos i un material plàstic, van requerir només 10 dies per oxidar l' NH_3 a NO_3^- . És probable que el fet de tractar càrregues d'entrada més baixes i inocular amb llots espessos permetés escurçar la durada de la posada en marxa. Prado i col. (2005), en un estudi amb biofiltres convencionals reblits amb un material inert tractant metanol, van comprovar que la concentració de biomassa a l'inòcul i la seva pre-adaptació tenien un efecte clau sobre la posada en marxa i el funcionament del bioreactor. D'altra banda, Chung i col. (2005) van estudiar l'eliminació d' NH_3 i H_2S en un biofiltre semi-percolador reblit amb carbó actiu granular inoculat amb cultius purs de bacteris amoni i sulfuro oxidants. Les

càrregues tractades van ser de $6.3 \text{ g S-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ ($6.5 \text{ g S-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ al present estudi) i $1.5 \text{ g N-NH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ ($3.5 \text{ g N-NH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ al present estudi). Tant en l'estudi de Chung i col. (2005) com en el present estudi, es van mesurar EE d' NH_3 del 100% immediatament després de la posada en marxa. No obstant, 7 dies després de la posada en marxa, Chung i col. (2005) van observar que l'EE de l' NH_3 va disminuir gradualment fins a valors del 62% per la saturació del carbó actiu i no va ser fins el dia 23 d'operació quan l'EE de l' NH_3 va augmentar fins a valors del 98%.

El fet de que en el present estudi s'hagin pogut mantenir EE del 100% durant tot el període experimental és probable que sigui degut a la periodicitat dels regs. Mentre que Chung i col. (2005) recirculaven la fase líquida de manera intermitent (10 L min^{-1} durant 6 min cada 4 h), en el present estudi la recirculació va ser continua a un cabal de 130 mL min^{-1} . Per tant, tenir una recirculació constant de la fase líquida afavoreix la capacitat d'esmoreir acumulacions d'ions com l' NH_4^+ o el NO_2^- que podrien inhibir el procés de nitrificació. Malgrat aquestes diferències operacionals, el període d'aclimatació en els estudis de Chung i col. (2005), pel que fa a la biodegradació de l' NH_3 , va ser també de 15 dies.

Durant el període operacional el BFP1 va patir tres inundacions per fallida del sistema de purga (Taula 5.2, casos F, J i M). La inundació del cas F (dies 37-38 d'operació), provocada per l'obturació de la bomba peristàltica de purga, no va ser greu i tret d'un puntual increment en la concentració d' N-NH_4^+ no va tenir una incidència significativa. En canvi, en els casos J i M (dies 58 i 79 d'operació, respectivament), la fallida del sistema de purga va du a la inundació i a la fluïdització del llit. En tots dos casos, la capacitat de nitrificació es va veure afectada. La producció d' N-NO_3^- en els casos J i M va disminuir al voltant d'un 80 i un 45%, respectivament, mentre que l'alçada del llit va disminuir 4 i 5 cm, respectivament. Mendoza i col. (2004) van dur a terme estudis comparatius de diferents tècniques de retirada de biomassa en biofiltres. En aquests estudis, una de les tècniques utilitzades consistia en alimentar un corrent d'aire durant 30 minuts a un biofiltre reblit amb un material inert inundat amb aigua. Operant a la mateixa velocitat de gas a la del present estudi, 53.4 m h^{-1} , van mesurar concentracions de biomassa despresada del material de rebliment al voltant dels 0.67 g L^{-1} material de rebliment. En el cas del present estudi no es va utilitzar aquesta tècnica amb aquest objectiu, sinó que va ser degut a la fallida del sistema de purga. Tenint en compte que el biofiltre va estar un nombre indeterminat d'hores amb l'aire circulant pel bioreactor inundat, és probable que es poguessin perdre quantitats de biomassa significatives. No obstant, es va observar una ràpida recuperació en pocs dies de la producció d' N-NO_3^- (Figura 5.1b). Per tant, és destacable la capacitat d'adhesió de biomassa d'aquest material orgànic (no mesurada) que, en aquest cas, va fer innecessària una nova reinoculació.

Pel que fa al BFP2, reblit amb fusta de pi, no es van observar diferències significatives respecte al BFP1 (Figura 5.2). La producció d' N-NO_3^- va ser molt similar i només certs problemes operacionals van provocar diferències notòries. La principal diferència a destacar va ser que a partir dels 25 primers dies d'operació es va observar un pH sistemàticament més baix en el BFP2, al voltant de mitja unitat. Tenint en compte que els dos biofiltres operaven sota condicions idèntiques, podria ser que aquesta diferència en el pH d'operació fos deguda a la major capacitat tampó de la fusta d'àlber front la fusta de pi, 51 i 35 $\text{mL SO}_4^{2-} \text{L}^{-1}$, respectivament. D'altra banda, l'obturgació parcial de la part superior del biofiltre (cas G, dia 46 d'operació), va fer que fos necessari desempacar 5 cm de la part superior del material de rebliment, rentar-los i retornar-los, ja que dificultava el drenatge de la fase líquida. Aquest incident no va afectar el procés de nitrificació.

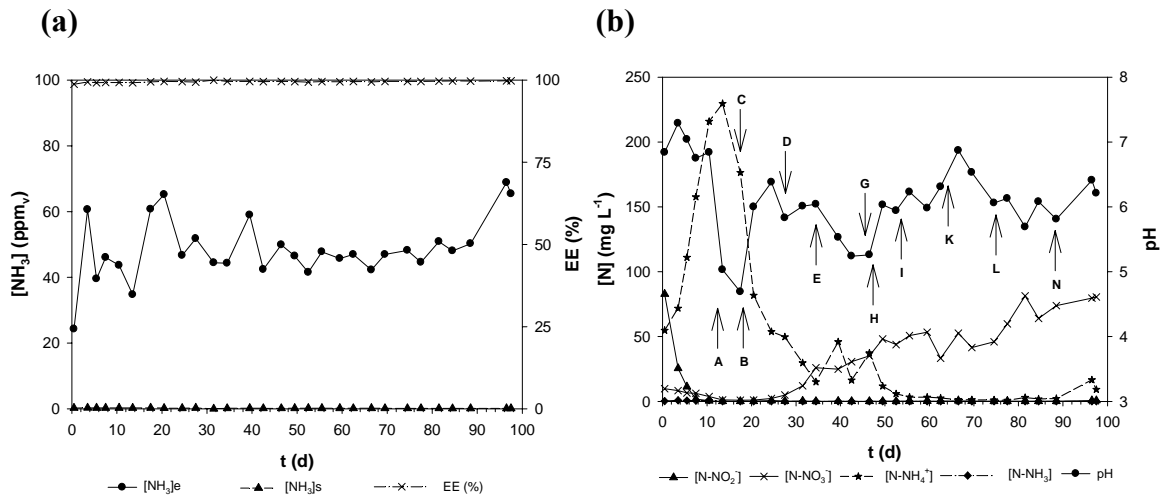


Figura 5.2 Evolució de les concentracions d'entrada i de sortida d' NH_3 en fase gas i de l'eficàcia d'eliminació (EE) en el BFP2 (a) i de les concentracions d' N -amoníac, N -amoni, N -nitrit i N -nitrat i el pH en els lixiviats del BFP2 (b). Les accions i incidències marcades amb fletxes es troben detallades a la Taula 5.2

En la Taula 5.3 es presenten dos estudis tractant mesclades similars a les del present estudi amb biofiltres percoladors reblits amb materials orgànics.

Taula 5.3 Comparativa d'eliminació d' NH_3 del present estudi amb altres estudis amb biofiltres percoladors

Ref.	Material de rebliment	Contaminants	CE d' N-NH_3 ($\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$)	EE (%)	EBRT (s)
Aquest estudi	Fusta d'àlber	NH_3 , H_2S , EM i	5.1	99.8	22.9
	Fusta de pi	àcid butíric	4.2	99.8	33.7
Jones i col. (2004)	50% estelles de fusta + 50% compost	NH_3 , H_2S	3.7	90.0	39.6
Jiang i col. (2009b)	Carbó reutilitzat	NH_3 , H_2S	107.8	96.0	8

Per poder dur a terme comparatives entre estudis diferents cal tenir en compte que la CE d' NH_3 està estretament lligada a la capacitat d'absorció degut a l'alta solubilitat de l' NH_3 . Per tant, és important analitzar la fase líquida (contingut en NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ i NH_3) per saber si l'eliminació de l' NH_3 és biològica o físico-química (veure apartat 5.4.6).

Comparant les CE dels treballs (Taula 5.3), es pot observar una gran diferència entre el present estudi i el de Jones i col. (2004), front el valor obtingut per Jiang i col. (2009b). No obstant, cal dir que els valors de la Taula 5.3 són resultats obtinguts en estat estacionari, però en el present estudi es va arribar a CE d' N-NH_3 de fins a 6.9 i 5.6 $\text{g N-NH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ en el BFP1 i BFP2, respectivament, amb EE per sobre del 99.5% en els estudis d'EBRT (apartat 5.4.5). Cal tenir en compte que tot i les diferències obtingudes entre les CE de BFP1 i BFP2, no es pot afirmar que el BFP1 tingui millors resultats, ja que estava treballant a un EBRT més alt degut a les dues compactacions patides durant el període operatiu. Aleshores, en el cas que s'incrementés l'EBRT al BFP1 de 23 a 34 s (un 32%), i considerant que l'EE es mantindria al 100%, la CE disminuiria un 32%, i per tant, la CE es reduiria de 5.1 a 3.4 $\text{g N-NH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, que es inferior al resultat obtingut pel BFP2. Jiang i col. (2009b), operant amb un biofiltre percolador horitzontal reblit amb carbó reutilitzat, van obtenir percentatges de biodegradació a NO_3^- per sobre del 80% durant gairebé tot el període operacional. En el present estudi les CE reportades es van aconseguir mantenint percentatges de conversió a NO_3^- per sobre del 85% en ambdós biofiltres. Com s'ha posat de manifest durant la posada en marxa, el procés de nitrificació tindrà èxit depenent en gran part de mantenir el pH dintre d'un rang determinat. Probablement, tant el present estudi com el de Jiang i col. (2009b) han aconseguit percentatges de biodegradació a NO_3^- per sobre del 80% per haver mantingut el pH als biofiltres en un rang òptim, que va permetre mantenir l'activitat dels microorganismes nitrificants. Tot i així, a diferència del present estudi, cal destacar l'estratègia d'inoculació de Jiang i col. (2009b), que va tenir èxit des de l'inici del període operacional per la suma de diversos factors. Primer de tot, el biofiltre es va inocular amb biomassa nitrificant, que es va mantenir recirculant durant 20 dies al bioreactor. Posteriorment, durant els primers 30 dies d'operació es va incrementar la

càrrega d' N-NH_3 de manera esglaonada de valors de $0.69 \text{ g N m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ fins a valors de $7.4 \text{ g N m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, el que va permetre una adaptació progressiva dels microorganismes a les diferents càrregues alimentades. El fet de treballar amb un material amb una elevada superfície específica, $6.15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, front els de la fusta d'álber i la fusta de pi, 1.21 i $0.99 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivament, va ajudar a esmorteir l'acumulació de diversos productes inhibitoris del procés de nitrificació com l'FA o l'FNA durant la posada en marxa. A més, el fet d'operar a velocitats de recirculació d' 1.2 L min^{-1} front als 130 mL min^{-1} del present estudi implica continguts en aigua superiors al llit i en conseqüència capacitats d'absorció majors. Finalment, la solució de renovació contenia nutrients que com s'ha vist en altres estudis (Song i col., 2003; Maestre i col., 2007), poden haver millorat el bon funcionament dels bioreactors.

Com s'ha vist en aquest apartat, treballant amb biofiltres percoladors és relativament habitual aconseguir EE d' NH_3 per sobre del 90%. No obstant, per tal d'aconseguir una eliminació biològica és clau tenir un control rigorós del pH degut a la sensibilitat del procés de nitrificació a pHs fora del rang òptim de treball, que es troba aproximadament entre 7 i 8.5. Per tant, operar fora d'aquest interval pot significar la inhibició total o parcial del procés de nitrificació, que en determinades situacions no es podrà redreçar i caldrà una nova inoculació.

5.4.2 Eliminació d' H_2S

Es va treballar a una concentració d'entrada d' H_2S de $40.2 \pm 3.07 \text{ ppm}_v$, corresponent a una càrrega d'entrada de $6.5 \pm 1.1 \text{ g S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, durant els 98 dies d'operació. A diferència de l' NH_3 , on l'EE des de l'inici de l'estudi es va mantenir per sobre del 99%, l'EE mitjana d' H_2S durant els primers 13 dies d'operació al BFP1 va ser de $59.9\% \pm 8.1$ (Figura 5.3a). Posteriorment, l'EE es va mantenir per sobre del 95% gairebé la resta del període operacional, sense veure's afectada significativament per cap de les accions/incidències presentades a la Taula 5.2.

Observant l'evolució de la concentració d' S-SO_4^{2-} als lixiviats del BFP1 (Figura 5.3b) es pot comprovar que existeix una tendència ascendent durant els primers 14 dies, fins a valors de gairebé $400 \text{ mg S-SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$. A diferència del procés de nitrificació, es va observar producció de SO_4^{2-} des del primer dia sense una inoculació selectiva. Aquest fet demostra que el baix percentatge d'espècies sulfuro oxidants presents als llocs d'EDAR, aproximadament 1.5% (Rovira i col., 2010), és suficient per biodegradar l' H_2S alimentat a SO_4^{2-} , com també van observar Fortuny i col. (2008) en un biofiltre percolador tractant altes càrregues d' H_2S . Tot i així, després de dues setmanes d'operació la concentració d' S-SO_4^{2-} continuava augmentant, indicant que la biomassa sulfuro oxidant, activa des de l'inici, incrementar la seva concentració, i en

conseqüència, la capacitat d'eliminar H_2S . Jiang i col. (2009b), en un biofiltre percolador horitzontal tractant una mescla d' NH_3 i H_2S , tot i inocular el biofiltre amb un consorci autòtrof nitrificant i sulfuro oxidant, també van necessitar un període d'aproximadament 10 dies per tal d'oxidar la major part de l' H_2S a SO_4^{2-} . En un altre estudi (Galera i col., 2008) amb un biofiltre convencional tractant una mescla d' NH_3 , H_2S i toluè amb càrregues inicials de $11.3 \text{ g S-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, no es van detectar concentracions d' $S-SO_4^{2-}$ significatives fins passats 5 dies de la posada en marxa. Galera i col. (2008) van inocular el biofiltre amb tres soques específiques, una per a cada contaminant, però durant els primers 5 dies d'operació van atribuir les EE d' H_2S mesurades per sobre del 95% a la capacitat d'adsorció del material de rebliment (una mescla de llana de roca, compost i carbó actiu). Una vegada es va saturar el material de rebliment van començar a mesurar SO_4^{2-} als lixiviats. Malgrat tot, es podria parlar d'un temps d'aclimatació d'uns 7-8 dies pel que fa al procés de sulfuro oxidació.

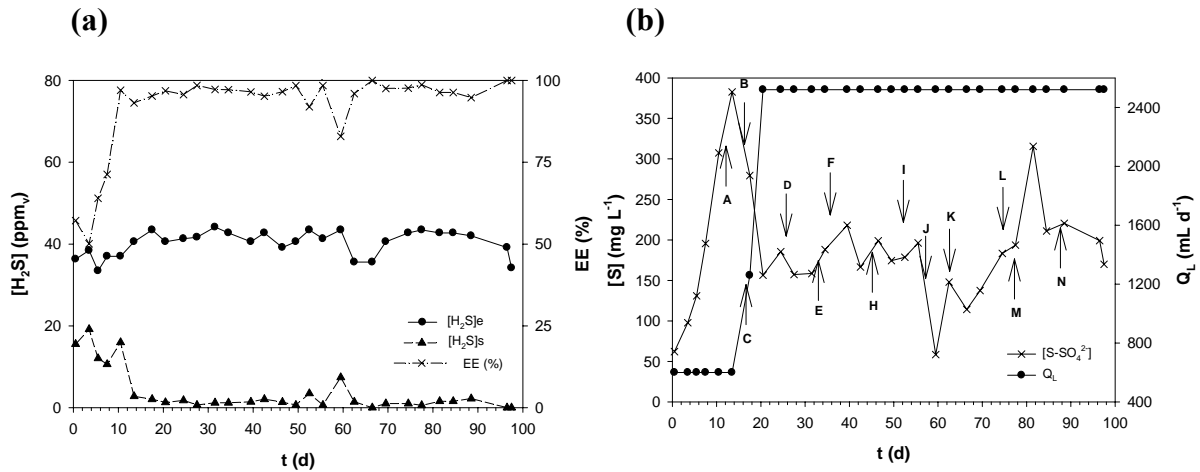


Figura 5.3 Evolució de les concentracions d'entrada i de sortida d' H_2S en fase gas i de l'eficàcia d'eliminació (EE) en el BFP1 (a) i de les concentracions en els lixiviats de S-sulfat i el cabal d'aport d'aigua de renovació del BFP1 (b). Les accions i incidències marcades amb fletxes es troben detallades a la Taula 5.2

Anàlogament al descens de l' $N-NH_4^+$ presentat a les Figures 5.1 i 5.2, la reducció del temps de residència hidràulic a 5.7 h va du a un descens de la concentració d' $S-SO_4^{2-}$ fins valors al voltant de $160 \text{ mg S-SO}_4^{2-} L^{-1}$. La capacitat de sulfuro oxidació dels bioreactors és va verificar mitjançant les taxes de producció d' $S-SO_4^{2-}$ (r_p). El càlcul de r_p es va dur a terme amb l'equació 5.1 pels dos bioreactors.

$$r_p = \frac{qm(S - SO_4^{2-})_s - qm(S - SO_4^{2-})_e}{V_{litr}} \quad \text{Eq. 5.1}$$

on $qm(S-SO_4^{2-})_s$ és el cabal màssic expressat en g d' $S-SO_4^{2-}$ recollits diàriament als lixiviats del bioreactor, $qm(S-SO_4^{2-})_e$ és el cabal màssic expressat en g d' $S-SO_4^{2-}$

alimentats diàriament a l'aigua de renovació i V_{lit} és el volum buit de llit de cada bioreactor. En la Figura 5.4 es presenta l'evolució de les r_p als dos bioreactors.

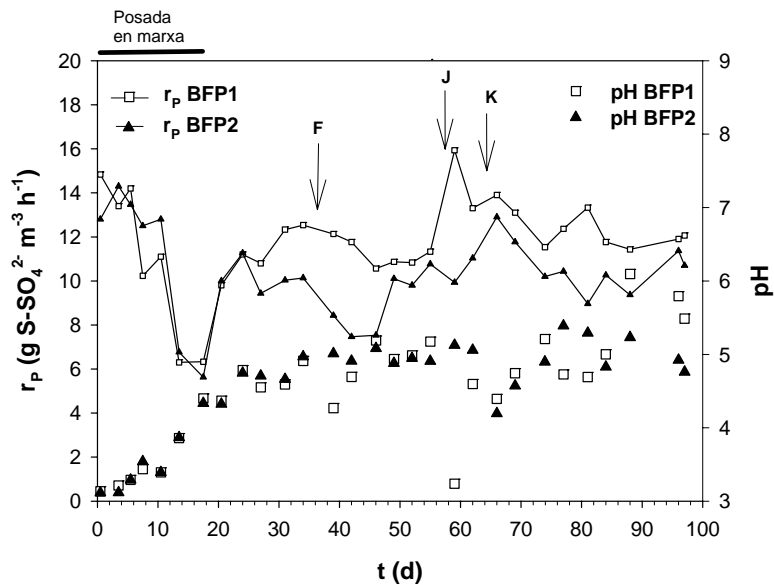


Figura 5.4 Evolució de la taxa de producció de S-sulfat i el pH amb el temps en els dos bioreactors

La Figura 5.4 mostra com la taxa de producció d' S-SO_4^{2-} (r_p) durant el dies en que es va reduir el temps de residència hidràulic encara no havia arribat al seu màxim. Com es pot observar en la Figura 5.4, r_p va augmentar al voltant d'un 30% entre els dies 9 i 18 d'operació.

Com es pot observar, durant la posada en marxa, el valor de r_p va anar augmentant progressivament fins el dia 24, on es va estabilitzar al voltant dels $6.5 \text{ g S-SO}_4^{2-} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. La caiguda de pH a valors al voltant de 5 als dos bioreactors, durant els primers dies d'operació, no va afectar significativament el valor la r_p . La r_p del BFP1 només es va veure afectada durant les inundacions dels dies 37 i 58 (casos F i J), on la r_p va patir davallades del 23 i 89%, respectivament. D'altra banda, l'estudi de la parada d'aport d'EM (apartat 5.4.4) el dia 64 (cas K), com era d'esperar, va provocar una caiguda de la r_p del 13 i 42% al BFP1 i BFP2, respectivament, degut al descens en la producció d' S-SO_4^{2-} .

Deixant de banda aquests incidents, amb el temps de residència hidràulic fixat a 5.7 h i el pH oscil·lant en un rang entre 5.9 i 7.7, la producció d' S-SO_4^{2-} als reactors no es va veure afectada. En aquest sentit, Jiang i col. (2009a) van estudiar l'efecte del pH sobre l'estabilitat de la sulfuro oxidació en un rang de pH entre 4 i 8.5. Van observar que sota tots els pH testats, més del 90% del producte final de degradació era SO_4^{2-} , demostrant la robustesa d'aquest procés. Cal destacar que s'han trobat espècies sulfuro oxidants

capaces de créixer des de pHs de 1 (com la bactèria *Acidithiobacillus caldus*) fins valors de 10 (com *Thioalcalivibrio* spp.) (Robertson i Kuenen, 2002).

El BFP2 va mostrar tendències molt similars al BFP1 (Figura 5.5) i l'únic problema operacional (cas G) no va afectar ni sobre la producció d'S-SO₄²⁻ ni sobre la r_p.

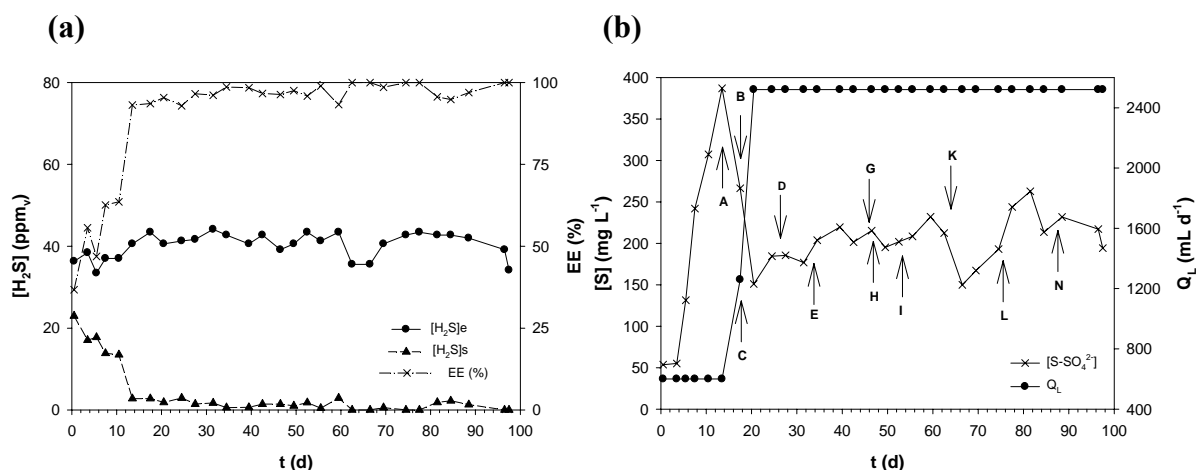


Figura 5.5 Evolució de les concentracions d'entrada i de sortida d'H₂S en fase gas i de l'eficàcia d'eliminació (EE) en el BFP2 (a) i de les concentracions en els lixiviats de S-sulfat i clorur i el cabal d'aport d'aigua de renovació del BFP2 (b). Les accions i incidències marcades amb fletxes es troben detallades a la Taula 5.2

En la Taula 5.4 es presenten alguns estudis tractant mescles similars a les del present estudi amb biofiltres percoladors reblits amb materials orgànics.

Taula 5.4 Comparativa d'eliminació d'H₂S del present estudi amb altres estudis amb biofiltres percoladors

Ref.	Material de rebliment	Contaminants	CE d'S-H ₂ S (g m ⁻³ h ⁻¹)	EE (%)	EBRT (s)
Aquest estudi	Fusta d'àlber	NH ₃ , H ₂ S, EM	8.2	96.3	23.6
	Fusta de pi	i àcid butíric	6.2	100	33.1
Jones i col. (2004)	50% Estelles de fusta + 50% compost	NH ₃ , H ₂ S	10.0	85.0	39.6
Jiang i col. (2009b)	Carbó reutilitzat	NH ₃ , H ₂ S	112.0	89	8

Comparant les CE de l'H₂S dels treballs presentats a la Taula 5.4, s'observa altra vegada una gran diferència entre les CE del present estudi i del de Jones i col. (2004), front els alts valors obtinguts per Jiang i col. (2009b). Cal dir que els valors de la Taula 5.4 són resultats obtinguts en estat estacionari. Durant els experiments de l'efecte de l'EBRT sobre l'EE es van arribar a CE d'S-H₂S de fins a 13.9 i 11.1 g S-H₂S m⁻³ h⁻¹, corresponent a EE del 88.0 i 86.2% en el BFP1 i BFP2, respectivament (apartat 5.4.5).

És probable que, com s'ha comentat en l'apartat anterior, el fet d'alimentar una solució nutritiva i haver inoculat amb un cultiu pre-adaptat, hagin contribuït a que Jiang i col. (2009b) poguessin arribar a valors tan elevats de CE i d'EE. D'altra banda, Jones i col. (2004), operant amb un biofiltre reblit amb una mescla d'estelles de fusta i compost, van obtenir CE per sobre de les del present estudi probablement pel fet d'haver treballat a EBRT més alts on probablement no es tingués limitació ni per transferència de massa ni per reacció (Taula 5.4). En l'estudi de Galera i col. (2008), on van operar amb un biofiltre convencional inoculat amb un cultiu pre-adaptat a EBRT de 25 s, van arribar a CE de fins a $36.2 \text{ g d'S-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ amb una EE del 68.1%. En aquest estudi, els 500 mL d^{-1} que s'aportaven no contenien nutrients, per tant, és probable que simplement el fet d'haver alimentat càrregues majors de contaminant hagi permès arribar a valors més alts de CE en comparació al nostre estudi. La Figura 5.6 mostra la influència de la càrrega d' H_2S aportada sobre la CE.

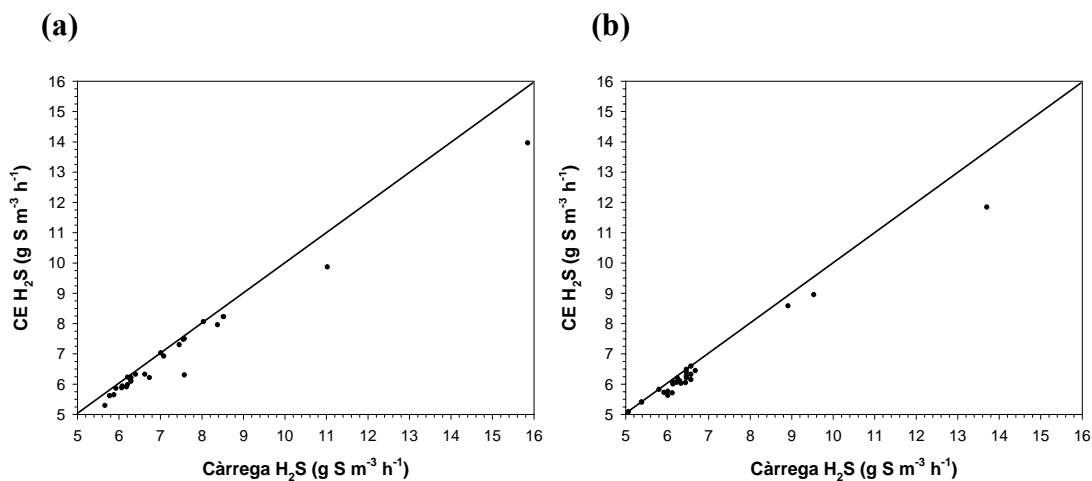


Figura 5.6 Evolució de la capacitat d'eliminació d' H_2S amb la càrrega del tòxic pel biofiltre BFP1 (a) i pel BFP2 (b)

D'altra banda, eliminar el contaminant de la fase gas no implica que aquesta eliminació sigui completa a SO_4^{2-} . L' H_2S sota condicions aeròbies pot biodegradar-se a sofre elemental o a SO_4^{2-} depenent de la disponibilitat d'oxigen al biofilm. Aquesta degradació és preferible que sigui a SO_4^{2-} , tenint en compte que el sofre elemental pot afectar negativament el procés de nitrificació (Jiang i col., 2009b) i pot contribuir a un augment de les pèrdues de càrrega. Els percentatges d'error sota condicions estacionàries en els balanços de sofre (apartat 5.4.6) van oscil·lar entre un 10-30%. És probable que els dipòsits blanquinosos que van aparèixer progressivament als reactors durant el període operacional fossin de sofre elemental, i contribuïssin a no recuperar el 100% del sofre alimentat en fase gas com a H_2S i EM. Jiang i col. (2009b) també va aconseguir oxidar majoritàriament tot l' H_2S a SO_4^{2-} , mentre que Jones i col. (2004) no van fer mesures als lixiviats. Malhautier i col. (2003), operant amb un biofiltre convencional reblit amb llots granulars tractant una mescla d' H_2S i NH_3 , van recuperar

només entre un 18-31% del sofre com a SO_4^{2-} , front un 68-81% recuperat com a sofre elemental. Està àmpliament demostrat que la formació de camins preferents als biofiltres contribueix a la proliferació de zones amb limitació d'oxigen, on l' H_2S s'oxida majoritàriament a sofre elemental. No obstant, hi ha estudis com el de Deshusses i Gabriel (2003b), operant amb un biofiltre percolador tractant H_2S , on no es va observar formació de sofre elemental i tot l' H_2S alimentat es degradava a SO_4^{2-} .

Els dos biofiltres percoladors han demostrat una bona capacitat d'eliminació de l' H_2S durant tot el període operacional. El procés de sulfuro oxidació ha resultat ser més estable que el de nitrificació front a canvis de pH. D'altra banda, s'ha aconseguit, des de l'inici de l'estudi, posar en marxa el procés de sulfuro oxidació sense cap tipus d'inoculació selectiva.

5.4.3 Eliminació de COVs

Es va treballar a una concentració d'entrada d'EM i d'àcid butíric d' 11.7 ± 3.8 i 13.3 ± 3.4 ppm_v, respectivament, corresponent a càrregues d'entrada de 3.6 ± 1.2 i 6.0 ± 2.1 g m⁻³ h⁻¹, respectivament, durant els 98 dies d'operació. Mentre que per l'àcid butíric sempre es van mesurar EE per sobre del 90%, l'EE de l'EM va ser molt variant i tant les diverses incidències enregistrades com els experiments duts a terme van influir sobre l'EE.

No es va aconseguir eliminar l'EM del BFP1 amb EE per sobre del 85% fins gairebé el dia 20 d'operació, mentre que l'àcid butíric des del primer dia d'operació es va aconseguir eliminar de manera pràcticament completa de la fase gas (Figura 5.7). És probable que la diferència de cinc ordres de magnitud en el valor de les constants de Henry de l'EM, $1.6 \cdot 10^{-1}$ (g aq⁻¹), front la de l'àcid butíric, $8.7 \cdot 10^{-6}$ (g aq⁻¹), afavorís l'absorció en la fase líquida d'aquest últim. D'altra banda, és probable que l'acidificació observada en la posada en marxa dels bioreactors afectés negativament l'absorció de l'EM, que s'ha comprovat que es veu afavorida a pHs marcadament alcalins (Arellano-García i col., 2010).

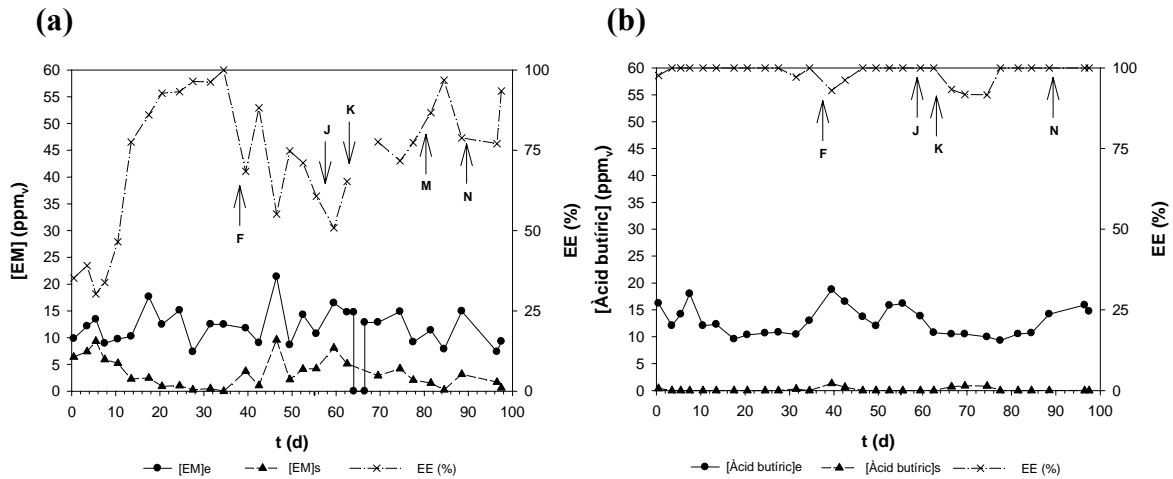


Figura 5.7 Evolució de les concentracions d'entrada i sortida en fase gas i de l'eficàcia d'eliminació (EE) per l'EM (a) i per l'àcid butíric (b) en el BFP1

Cal destacar la caiguda d'un 30% de l'EE de l'EM el dia 38 d'operació (cas F), on el BFP1 va patir una inundació. Els dies precedents a la inundació es pot observar una tendència ascendent de l'EE de l'EM que va arribar a valors del 100% d'EE. Posteriorment, no es van tornar a mesurar EE tant elevades fins gairebé el final del període operatiu. D'altra banda, les inundacions-fluïditzacions dels dies 58 i 79 (casos J i M), així com els experiments de parada d'aport d'EM i de no alimentació de contaminants (casos K i N) no van afectar de manera tant significativa com el cas F. Pel que fa a l'àcid butíric, cap de les incidències presentades a la Taula 5.2 van afectar significativament l'EE de l'àcid butíric, que es va mantenir durant els 98 dies d'operació per sobre del 90%.

Com es pot observar en la Figura 5.8, el BFP2 va mostrar un comportament molt similar al del BFP1. La inundació parcial del dia 46 (cas G), agreujada per un augment no desitjat de la concentració d'EM de 9 a 21 ppm_v, va repercutir clarament en la disminució puntual d'un 65% de l'EE de l'EM. No obstant, l'EE es va recuperar durant els posteriors dos dies d'operació.

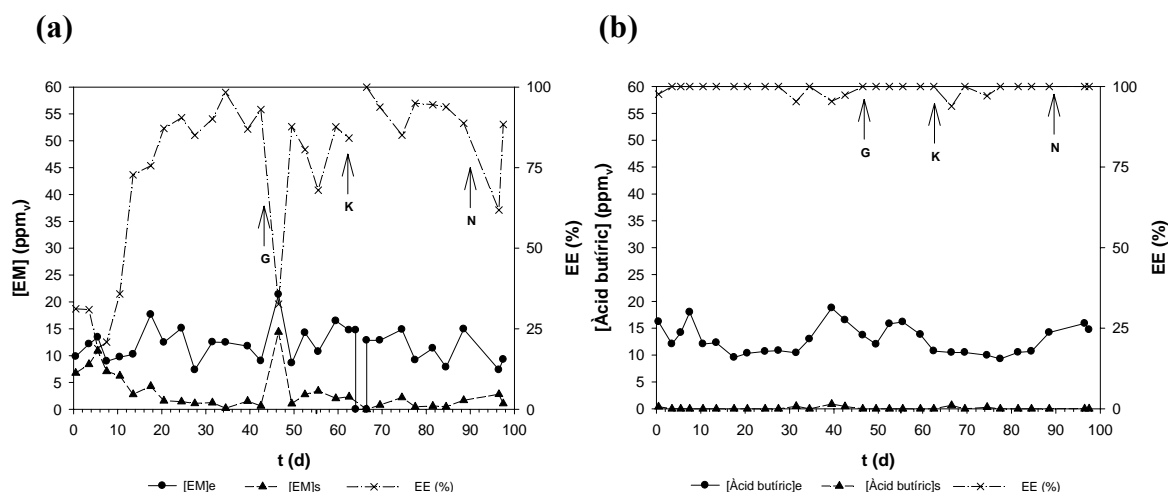


Figura 5.8 Evolució de les concentracions d'entrada i sortida en fase gas i de l'eficàcia d'eliminació (EE) per l'EM (a) i per l'àcid butíric (b) en el BFP2

L'escassetat d'estudis de biofiltració amb àcid butíric dificulta la comparativa del treball amb d'altres similars. En la Taula 5.5 es presenten dos estudis amb biofiltres tractant àcid butíric.

Taula 5.5 Comparativa d'eliminació d'àcid butíric del present estudi amb altres estudis amb diferents configuracions de biofiltre

Ref.	Material de Rebliment	Contaminants	CE d'àcid butíric ($\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$)	EE (%)	EBRT (s)
Aquest estudi	Fusta d'àlber	NH_3 , H_2S , EM i àcid butíric	9.0	100	22.9
	Fusta de pi		8.9	100	33.7
Tsang i col. (2008)	Material fibrós submergit	Mescla d'AGV	25.1	82.7	15-60
Otten i col. (2004)	Compost + perlita	Àcid butíric	14.9	100	21.7

Com mostra la Taula 5.5, s'han obtingut CE d'àcid butíric superiors en altres estudis (Otten i col. 2004; Tsang i col. 2008) en comparació a les del present estudi sota condicions estacionàries. No obstant, en el present estudi es van obtenir CE màximes durant els estudis d'EBRT (apartat 5.4.5) d'11.8 i 10.1 $\text{g d'àcid butíric m}^{-3} \text{h}^{-1}$ pel BFP1 i BFP2, respectivament, corresponent a EE de 89.9 i 94.6%, respectivament. Com s'ha fet anteriorment, cal recordar que el BFP1 i BFP2 van operar a EBRT diferents degut a dues compactacions patides durant l'estudi. Cal destacar que els tres estudis de la Taula 5.5 van operar amb configuracions dels bioreactors diferents, que tot seguit es detallen.

Tsang i col. (2008) van treballar amb una configuració poc habitual en biofiltració. Consistia en un biofiltre que durant la immobilització del cultiu pre-adaptat va operar com un biofiltre percolador però una vegada es va alimentar la mescla de contaminants, es va aturar la recirculació i es va mantenir el material de rebliment submergit. Es va utilitzar un material fibrós com a material de rebliment pel tractament d'una mescla d'àcids grassos volàtils (AGV: àcid butíric, acètic i propiònic). Es va comprovar que fins que la càrrega total d'entrada d'AGV no va arribar a valors de $22.4 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (corresponent a una càrrega d'àcid butíric al voltant de $6.0 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$) no s'acumulava cap dels tres AGV a la fase líquida del biofiltre. En el present estudi, treballant a càrregues d'entrada d'àcid butíric superiors, $9.0 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, no es van detectar concentracions d'àcid butíric a la fase líquida per sobre d' 1 mg L^{-1} després de la posada en marxa (dades no mostrades), mostrant una bona capacitat de biodegradació de l'àcid butíric amb els dos materials de rebliment orgànic sense inocular amb un cultiu pre-adaptat com Tsang i col. (2008). D'altra banda, el fet de treballar amb el material de rebliment submergit va demostrar ser inapropiat per períodes experimentals a llarg termini degut a la progressiva degeneració i colmatació del material de rebliment. A més, com s'ha comentat anteriorment, el fet d'alimentar un flux de gas a un llit inundat podria provocar la pèrdua de biomassa com van observar Mendoza i col. (2004), que podria disminuir la capacitat de tractament dels contaminants.

Otten i col. (2004) van treballar amb biofiltres convencionals reblits amb compost i mescles de compost i perlita. Van mesurar EE al voltant del 100% durant gairebé tot el període operatiu. Tot i que a priori semblaria més adient tractar contaminants tants solubles com l'àcid butíric amb biofiltres percoladors, Otten i col. (2004) van aconseguir obtenir CE d'àcid butíric de fins a $14.9 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ amb EE del 100% amb un biofiltre convencional amb regs diaris de 240 mL.

Pel que fa a l'EM, tot i ser un contaminant molt problemàtic pel seu baix llindar de detecció olfactiv, hi ha una manca notable d'estudis. La Taula 5.6 mostra dos estudis duts a terme amb EM en biofiltres percoladors. Cal destacar que a data d'avui i fins on arriba el nostre coneixement, el present estudi és l'únic tractant EM amb biofiltres percoladors reblits amb materials orgànics.

Taula 5.6 Comparativa d'eliminació d'EM del present estudi amb altres estudis amb biofiltres percoladors

Ref.	Material de Rebliment	Contaminants	CE d'EM ($\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$)	EE (%)	EBRT (s)
Aquest estudi	Fusta d'álber	NH_3 , H_2S , EM i àcid butíric	4.6	78.8	24
	Fusta de pi		4.0	87.7	33
An i col. (2010)	Partícules ceràmiques	EM	38.4	89.2	83
			28.8	57.1	83
Arellano-García i col. (2010)	Escuma de poliuretà	EM	3.7	50	30-120

Altra vegada cal destacar que les CE de la Taula 5.6 són sota condicions estacionàries. Cal recordar, altra vegada, que els dos bioreactors van operar a EBRT diferents, i que el BFP1 operant al mateix EBRT que el BFP2, veuria reduïda la CE de 4.6 a 3.1 $\text{g EM m}^{-3} \text{h}^{-1}$. D'altra banda, es van aconseguir CE màximes de fins a 5.0 $\text{g EM m}^{-3} \text{h}^{-1}$ durant els estudis d'EBRT pels dos biofiltres (apartat 5.4.5). La Figura 5.9 mostra la influència de la càrrega d'EM sobre la CE.

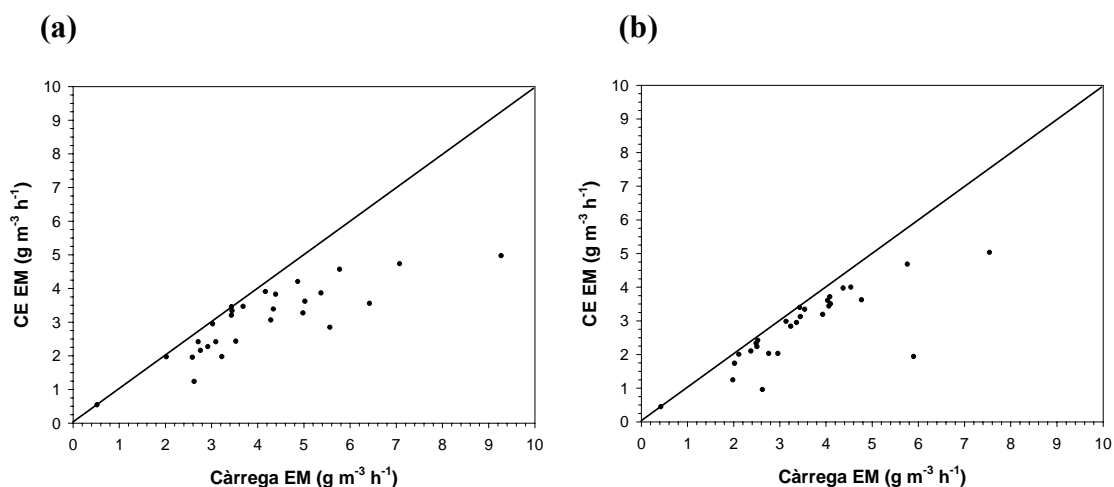


Figura 5.9 Evolució de la capacitat d'eliminació d'EM amb la càrrega del tòxic pel biofiltre BFP1 (a) i pel BFP2 (b)

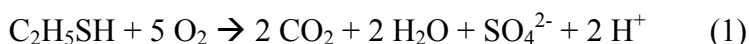
Estudis duts a terme per An i col. (2010), en els que van treballar amb dos biofiltres percoladors inoculats amb dues soques específiques diferents, van aconseguir els valors més elevats, a data d'avui, de CE d'EM en biofiltres percoladors. Aquests resultats els van aconseguir operant a temps de residència superiors als del present estudi. An i col. (2010) van escollir un EBRT de 110 s com l'òptim per la degradació de l'EM sota les condicions del seu estudi, considerant que operant a 110 s no tindrien limitació ni per oxigen, ni per transferència de massa ni per reacció, sinó per càrrega de contaminant aportada. No obstant, hi ha diversos factors addicionals que poden haver contribuït a

arribar a valors tant elevats de CE. Primerament, de les dues soques utilitzades, una era comercial mentre que l'altra consistia en una bactèria capaç d'utilitzar l'EM com a font de carboni i energia (Wan i col., 2010). En l'estudi d'An i col. (2010) es va comprovar que la utilització d'aquesta darrera soca escurçava la durada de la posada en marxa i permetia arribar a CE més altes front la comercial. El fet d'utilitzar un material ceràmic porós és probable que permetés una millor immobilització de la biomassa i potser concentracions de biomassa més altes que contribuïssin a aconseguir una capacitat de biodegradació superior. D'altra banda, en aquest estudi s'alimentava solució nutritiva, mentre que al present estudi l'aigua de renovació no duia nutrients extra. L'addició d'una solució nutritiva pot haver ajudat també a aconseguir millorar el funcionament dels bioreactors, com s'ha observat en diversos estudis (Song i col., 2003; Maestre i col., 2007). Tenint en compte que en el present estudi es va treballar a EBRT entre 20 i 35 s, és probable que la CE d'EM en els bioreactors estigués limitada per transferència de matèria. D'altra banda, un dels biofiltres percoladors empleats en l'estudi d'An i col. (2010) va requerir un període d'adaptació de només 10 dies front els aproximadament 20 dies del present estudi. Finalment, cal destacar que An i col. (2010) només van treballar amb EM com a únic contaminant, mentre que en el present estudi es va treballar amb una mescla de quatre contaminants. L'efecte creuat entre aquests quatre contaminants és probable que pugui tenir un efecte significatiu sobre la CE dels altres contaminants. En el capítol 6 es presenta un estudi dels efectes creuats entre NH_3 , H_2S i EM.

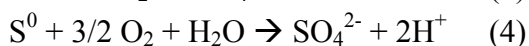
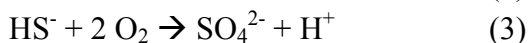
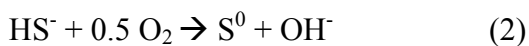
Arellano-García i col. (2010) van comprovar que la solubilitat de l'EM s'incrementava al voltant d'un 80% a pH 10.0 respecte pH 7.0. Sota aquestes condicions, operant amb un biofiltre reblit amb escuma de poliuretà, van obtenir CE de $3.7 \text{ g EM m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, inferiors a les del present estudi. Tenint en compte que al present estudi no es va operar a les condicions més favorables de solubilitat d'EM, és destacable el fet d'aconseguir mantenir EE per sobre del 75% en els dos biofiltres. Observant la influència del pH d'operació sobre la solubilitat de l'EM, es torna a posar de manifest la importància de tenir un control de pH per tal de fixar el setpoint òptim en el que els processos de biodegradació dels quatre contaminants es vegin afavorits. Arellano i col. (2010) van considerar que la baixa capacitat oxidativa dels microorganismes alcalòfils va impedir arribar a valors de CE superiors. Cal destacar que, com en el present estudi, l'aigua de renovació no duia nutrients.

5.4.4 Efecte de la parada d'aport d'etilmercaptà

Com s'ha exposat anteriorment, la biodegradació d'EM en condicions aeròbiques produeix sulfat (Wan i col., 2010). A continuació es presenta la reacció de biodegradació per l'EM assumint que no es té limitació d'oxigen (An i col., 2010).



La oxidació d'EM segueix el mateix camí oxidatiu que altres mercaptans, que passa per la degradació de l'H₂S (Lomans i col., 2002) una vegada l'enllaç S-C s'ha trencat, seguit de les següents reaccions catalitzades per bacteries sulfuro oxidants:



Amb l'objectiu d'avaluar la producció d'S-SO₄²⁻ associada a la degradació d'EM i d'H₂S, així com la recuperació de l'EE d'EM en els dos biofiltres percoladors, es va parar l'aport d'EM durant dos dies (dies 64 i 65) i es va analitzar l'evolució de la concentració d'S-SO₄²⁻ als lixiviats i l'EE d'EM, quan es va reprendre l'alimentació de l'EM als bioreactors. A la Taula 5.7 es presenten els resultats d'aquest estudi pel BFP2. Tot i que l'aturada d'aport d'EM es va dur a terme als dos bioreactors, es va considerar que les incidències enregistrades al BFP1 durant els dies previs a l'experiment podrien afectar sobre els resultats. Per aquest motiu només es presenten els resultats obtinguts pel BFP2.

Taula 5.7 Experiment de la parada d'aport d'EM al BFP2

Cas	Dia	CE d'S-H ₂ S (g m ⁻³ h ⁻¹)	CE d'S-EM (g m ⁻³ h ⁻¹)	S-SO ₄ ²⁻ produït exp. (mg L ⁻¹)	S-SO ₄ ²⁻ produït teòric d'H ₂ S (mg L ⁻¹)	S-SO ₄ ²⁻ produït teòric d'EM (mg L ⁻¹)	Error (%)
Amb EM	62	5.1	1.8	214	157	56	1
Sense EM	66	5.1	-	127.5	157	-	20

Per ambdós casos, amb i sense EM, es presenten les CE d'H₂S i d'EM, la concentració d'S-SO₄²⁻ produïda experimentalment determinada als lixiviats, les produccions teòriques d'S-SO₄²⁻ calculades en base a l'estequiometria de les reaccions associades a la biodegradació d'H₂S i l'EM i el percentatge d'error entre les mesures d'S-SO₄²⁻ experimentals i les calculades estequiomètricament en el moment dels mostreigs del dies 62 i 66.

El descens de la concentració d'S-SO₄²⁻ produït confirma que l'EM en condicions aeròbiques produeix SO₄²⁻. Sota aquestes condicions operacionals, la contribució de l'H₂S sobre la producció d'S-SO₄²⁻ és del 74%. En el cas d'alimentació simultània d'EM i H₂S, el balanç de sofre presenta un percentatge d'error de l'1%. D'altra banda, en el cas sense EM, on només es va alimentar H₂S, aquest error va arribar fins a valors del -20%,

indicant que s'estava mesurant menys SO_4^{2-} del que s'hauria de produir teòricament. Tot i l'augment del percentatge d'error, es poden considerar errors acceptables tenint en compte que als balanços de sofre que es mostraran a l'apartat 5.4.6, els percentatges d'error oscil·len entre 1 i 30%. Cal destacar que el fet de tenir percentatges d'error d'un 1% i d'un -20% provenen que sota les condicions dels dies 62 i 66, la producció de sofre elemental era insignificant o molt baixa. En cas contrari, no s'hagués recuperat tot el sofre alimentat i els percentatges d'error haguessin estat positius i superiors.

D'altra banda, la parada d'aport d'EM no va afectar negativament l'EE del mercaptà després de la restauració de l'aport. Al contrari, tan aviat com es va tornar aportar l'EM, es va observar un lleuger increment de l'EE de l'EM en els dos biofiltres percoladors, possiblement per la sorció del contaminant sobre el material de rebliment. És probable que el fet de tenir un consorci microbià ampli entre les poblacions degradadores d' H_2S i EM, hagi contribuït a no perdre l'EE de l'EM. D'altra banda, el procés de nitrificació i l'EE de l'àcid butíric no es van veure afectats en cap moment per l'aturada en l'alimentació d'EM. La producció d' N-NO_3^- es va mantenir al voltant dels $50 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$, mentre que l'EE de l'àcid butíric es va mantenir per sobre del 90%.

5.4.5 Efecte del temps de residència del gas (EBRT) sobre l'eliminació dels contaminants

Es va estudiar l'efecte de la variació del EBRT sobre l'eliminació dels quatre contaminants (Figura 5.10), per tal d'avaluar el valor crític en el que l'eficàcia del bioreactor es veu afectada. Els valors dels EBRT estudiats van oscil·lar entre 33 i 12 s. Aquests experiments es van dur a terme incrementant el cabal de gas però mantenint la mateixa concentració dels contaminants a l'entrada del biofiltre.

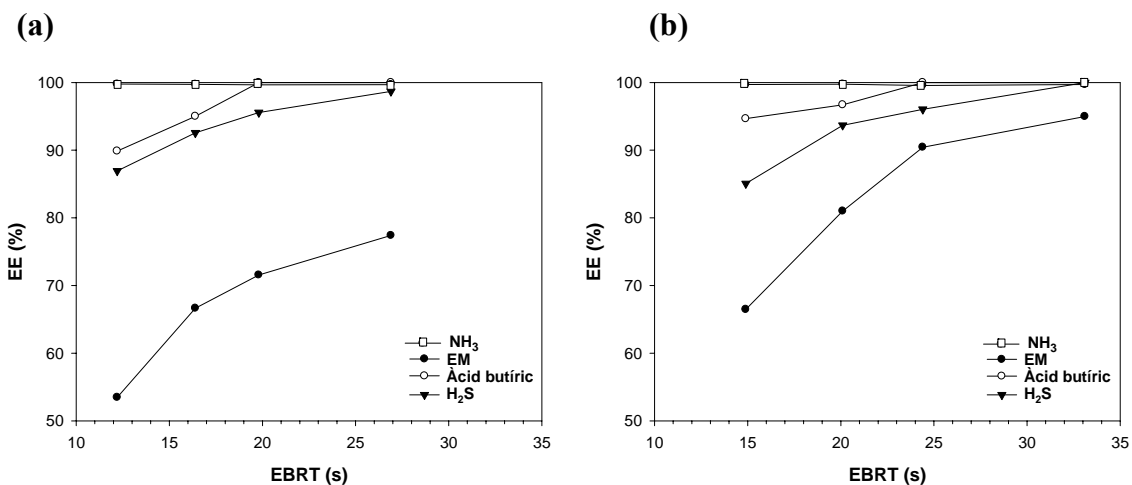


Figura 5.10 Efecte del EBRT sobre les eficàcies d'eliminació (EE) de l'EM, l'àcid butíric i l' H_2S pel biofiltre BFP1 (a) i pel BFP2 (b)

Per ambdós bioreactors l'ordre decreixent pel que fa a l'EE dels quatre contaminants va ser el següent: $\text{NH}_3 > \text{àcid butíric} > \text{H}_2\text{S} > \text{EM}$. Comparant els valors de les constants de Henry (H , adimensional a 25 °C, g aq^{-1}) dels compostos: $8.7 \cdot 10^{-6}$ (àcid butíric), $7.2 \cdot 10^{-4}$ (NH_3), $4.1 \cdot 10^{-1}$ (H_2S) i $1.6 \cdot 10^{-1}$ (EM) es pot comprovar que els compostos més solubles (NH_3 i àcid butíric) són els que han presentat els valors d'EE més alts en l'estudi respecte l'EM i l' H_2S que van patir una davallada més significativa als EBRT més baixos. Estudis com el de Chung i col. (2007) han corroborat que l'eliminació d' H_2S és més sensible que la d' NH_3 a EBRT més baixos.

L'EE de l' NH_3 no es va veure afectada per la disminució de l'EBRT i es va mantenir per sobre del 99.5% en els dos biofiltres. Als EBRT més baixos, es van arribar a eliminar càrregues de fins a 6.9 i 5.6 $\text{g N-NH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ mantenint una EE per sobre del 99.5% en BFP1 i BFP2, respectivament. Ramírez i col. (2009), tractant càrregues de 6.6 $\text{g N-NH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ en un biofiltre percolador reblit amb el mateix material de rebliment que el BFP2 (escuma de poliuretà), van realitzar estudis a EBRT entre 5 i 150 s, en els que l'EE de l' NH_3 es va mantenir per sobre del 100% durant tot l'estudi. A priori podria semblar que el fet de que Ramírez i col. (2009) operessin a una velocitat superficial del líquid de 8.6 m h^{-1} , superior a la del present estudi (1.3 m h^{-1}) podria afavorir l'absorció de l' NH_3 . No obstant, tant Ramírez i col. (2009) com Chou i Wang (2007) van comprovar que el fet de treballar a velocitats de recirculació de la fase líquida entre 1.6 i 8.6 m h^{-1} i entre 0 i 2.9 m h^{-1} , respectivament, no tenia repercussió sobre l'EE de l' NH_3 . Per tant, tenint en compte que operant sota aquests rangs d'EBRT l'EE de l' NH_3 no disminueix, s'hauria de treballar a EBRT inferiors per tal de limitar el sistema. Operant amb biofiltres percoladors tractant compostos amb solubilitats elevades es minimitzen els problemes de transferència de matèria de la fase gas a la líquida i per aquest motiu, estudis d'EBRT no tindran un efecte significatiu sobre l'EE sinó s'opera a valors d'EBRT molt baixos. En canvi, estudis amb biofiltres convencionals, l'efecte de la disminució de l'EBRT tindrà efectes significatius sobre l'EE (Chung i col., 1997), probablement a EBRT més alts, en comparació amb els biofiltres percoladors.

Les EE de la resta de contaminants van disminuir durant els estudis d'EBRT. El BFP2 va mostrar EE superiors respecte el BFP1 pel cas de l'EM. Possiblement el BFP1 va partir d'EE més baixes degut a les incidències que va patir abans de dur a terme aquests estudis, on el llit es va compactar.

Malgrat les diferències entre les EE en els biofiltres, operar al EBRT més baix (12.2 i 14.9 s a BFP1 i BFP2, respectivament) va suposar una caiguda del 30% de l'EE de l'EM pels dos biofiltres respecte als EBRT inicials (26.9 i 33.1 s a BFP1 i BFP2, respectivament). Ambdós biofiltres van obtenir el mateix valor de CE màxima que va ser de 5.0 $\text{g EM m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, corresponent a EE del 53 i 66% pel BFP1 i BFP2, respectivament (Figura 5.10).

An i col. (2010) van estudiar l'efecte de l'EBRT sobre dos biofiltres percoladors inoculats amb dues soques diferents, una comercial i una altra pre-adaptada a l'EM. Aquest estudi el van dur a terme a cinc EBRT diferents (66, 83, 110, 166 i 332 s) mantenint una concentració constant d'EM d'entrada d' 1.05 mg L^{-1} . Van observar que per la soca pre-adaptada es van mantenir EE del 100% operant a EBRT de 332, 166 i 110 s, però la disminució de l'EBRT a 83 i 66 s va originar una disminució de l'EE de l'EM a valors del 89 i 71%, respectivament. Pel que fa a la soca comercial, l'EE va caure del 100% més prematurament, i es van observar EE del 73, 57 i 47%, a EBRT de 110, 83 i 66 s, respectivament. Tenint en compte els resultats, és probable que a EBRT per sota de 110 s la soca comercial, i 83 s la pre-adaptada, els bioreactors estiguessin limitats per transferència de matèria.

Pel que fa a l'àcid butíric, aquesta diferència en els valors de les EE no va ser tant accentuada, i mentre que la disminució de l'EE pel BFP1 va ser del 10%, la del BFP2 va ser només del 5%. Tsang i col. (2008), operant amb un biofiltre percolador tractant una mescla d'AGV composta per àcid butíric i àcid pentanoic, no van observar cap efecte del EBRT (entre 30 i 90 s) sobre l'EE, que es va mantenir per sobre del 99% durant tot l'estudi. No obstant, van observar acumulació d'AGV a la fase líquida en molts dels casos (no especificat per l'àcid butíric). En el present estudi es va arribar a CE de 11.8 i $10.1 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, corresponent a EE del 90 i 95% pels biofiltres BFP1 i BFP2, respectivament, sense detectar concentracions d'àcid butíric per sobre d' 1 mg L^{-1} en la fase líquida. Otten i col. (2004) van observar una disminució de l'EE a valors oscil·lant entre 40 i 60% operant amb un biofiltre convencional tractant càrregues de $44.8 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ a un EBRT de 14.4 s. En aquest cas, és més probable que la disminució de l'EE estigui més relacionada amb el volum d'aigua aportat diàriament (60 mL) en comptes de la disminució del EBRT.

Finalment, observant la variació de l'EE de l' H_2S es pot comprovar que, al EBRT més baix, la disminució en l'EE de l' H_2S dels dos biofiltres va ser molt similar, al voltant d'un 14%. Sota aquestes condicions es va arribar a CE de 13.9 i $11.8 \text{ g S-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, pel BFP1 i BFP2, corresponent a EE del 88 i 86%, respectivament (Figura 5.10). Jin i col. (2005), operant amb un biofiltre percolador pel tractament d' H_2S , van observar que en un rang de EBRT entre 28-84 s l'EE es va mantenir per sobre del 99%, però a EBRT de 14 s, aquesta va disminuir a valors del 73%, amb una càrrega crítica de $21.2 \text{ g S-H}_2\text{S m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Jin i col. (2005) van atribuir aquesta disminució del percentatge de l'EE a la lenta difusió de l' H_2S de la fase gas a la líquida. En el present estudi es va observar una recuperació gairebé instantània de l'EE de l' H_2S una vegada es va restablir l'EBRT inicial, per tant, és probable que la disminució de l'EBRT provoqués una limitació per transferència de matèria als biofiltres. Fortuny (2009), operant amb un biofiltre percolador tractant altes càrregues d' H_2S va observar el mateix comportament durant estudis d'EBRT. D'altra banda, Gabriel i Deshusses (2003a), operant amb un biofiltre percolador industrial reblit amb escuma de poliuretà, van aconseguir EE per sobre del

90%, corresponent a una CE d'H₂S de 80.5 g S-H₂S m⁻³ h⁻¹ a EBRT de 1.6 s. És probable que l'estructura de porus obert de l'escuma de poliuretà permetés capturar més quantitat de biomassa que juntament amb una bona transferència de matèria causada per l'increment de la velocitat del gas contribuïssin a arribar a CE tant elevades.

5.4.6 Balanços de nitrogen i sofre en estat estacionari

Amb l'objectiu de quantificar els percentatges dels productes de biodegradació de l'NH₃ i de l'H₂S es van calcular els percentatges d'error del balanç de nitrogen (EBN) i de sofre (EBS). L'EBN es va calcular amb l'equació 5.2 als dos biofiltres percoladors (Figura 5.11).

$$EBN = \left(\frac{mN_e - mN_s}{mN_e} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. 5.2}$$

on mN_e és la massa de nitrogen alimentada en fase gas com a NH₃ més la massa de nitrogen aportada en l'aigua de renovació en forma de NO₂⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ i NH₃, i mN_s és la massa de nitrogen en fase gas en forma d'NH₃ a la sortida del bioreactor més la massa de nitrogen en la purga en forma de NO₂⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ i NH₃.

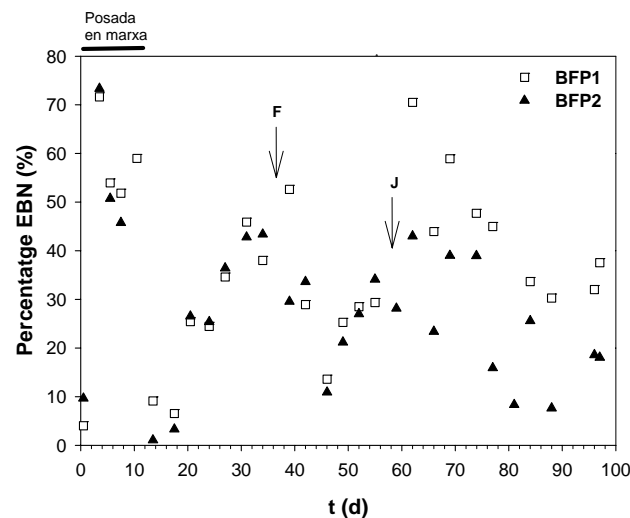


Figura 5.11 Percentatge d'error del balanç de nitrogen als dos biofiltres al llarg del període operacional

En el present estudi, deixant de banda la posada en marxa i els dies on van haver problemes operacionals, es van calcular percentatges d'EBN de 36% ± 11 i 27% ± 10 pel BFP1 i BFP2, respectivament (Figura 5.11). Tret d'aquests dies, durant els 98 dies d'operació el procés predominant d'eliminació d'NH₃ no va ser l'absorció com en altres treballs (Liang i col., 2000; Baquerizo i col., 2009) sinó que es va aconseguir oxidar gairebé tot l'NH₃ a NO₃⁻. Com es va veure en el capítol 4, percentatges d'error en els

balanços de nitrogen al voltant del 30-40% s'han determinat en diversos estudis similars al present (Martin i col., 1996; Malhautier i col., 2003; Chen i col., 2005; Sakuma i col., 2008). Els valors calculats van ser sempre positius, el que mostra que existeix una part del nitrogen que no es recupera. Generalment es tendeix a atribuir aquestes desviacions positives en els balanços de nitrogen a processos com el de desnitrificació o creixement de biomassa.

Els percentatges d'EBN es van veure clarament afectats durant alguns dels episodis en els que els bioreactors van patir algun tipus de desestabilització (posada en marxa i casos F i J, Taula 5.2). Com es pot observar en la Figura 5.11, durant la posada en marxa, el fet de tenir variacions en la concentració de les espècies nitrogenades als lixiviats, provocades pels processos d'adsorció, i en menor contribució el creixement i potser la desnitrificació, va fer que els balanços de nitrogen es desestabilitzessin arribant a percentatges d'EBN de fins al 70%. D'altra banda, les inundacions del dies 37 i 58 al BFP1, casos F i J, respectivament, van provocar un augment en el percentatge d'EBN dels dies posteriors, especialment elevat en el cas J, on es van tornar a observar EBN del 70%.

La Figura 5.12 mostra l'especiació de les espècies nitrogenades mesurades en els lixiviats del BFP1 i BFP2 durant dos períodes en els que l'entrada d' NH_3 es va mantenir constant i no va haver cap tipus de canvi en l'operació dels bioreactors. L'especiació pel BFP1 es presenta pels dies 49-55, mentre que pel BFP2 es va dur a terme durant els dies 49-59. Com es pot observar, entre un 90 i un 93% del nitrogen es va recuperar com a N-NO_3^- , mentre que la resta d'espècies nitrogenades van presentar percentatges en rangs de 1-5%, 4-7 % i 0-1% per N-NO_2^- , N-NH_4^+ i N-NH_3 , respectivament. Durant aquesta fase, entre d'altres, no va haver cap tipus d'inhibició i la major part de l' NH_3 alimentat es va aconseguir degradar a NO_3^- .

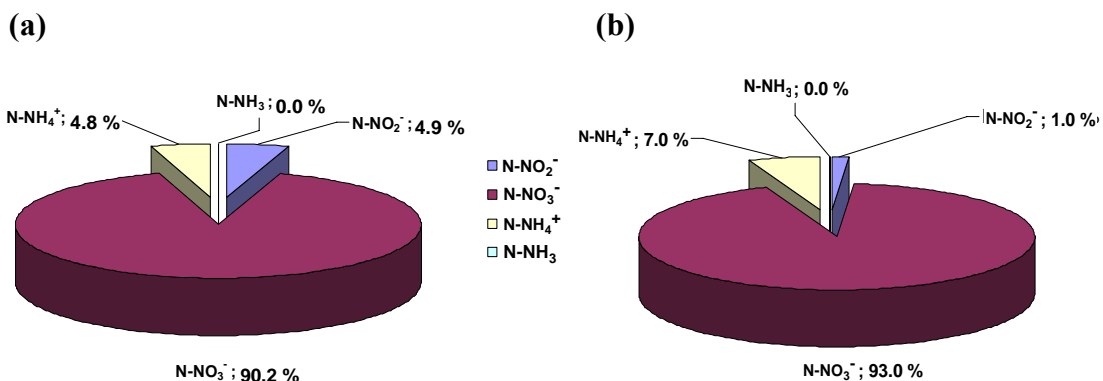


Figura 5.12 Especiación del nitrogen als lixiviats del BFP1 (a) i del BFP2 (b)

Malhautier i col. (2003), operant amb dos biofiltres convencionals tractant una mescla d' NH_3 i H_2S , van obtenir percentatges de NO_3^- per sota del 9% en els dos biofiltres. Entorn a un 34% del nitrogen es recuperava en els lixiviats en forma d' NH_4^+ . Tenint en compte que la falta d'humitat al medi es podria descartar degut al reg diari als dos biofiltres de 600 mL d'aigua, és probable que el fet de no controlar el pH provoqués aquestes produccions de NO_3^- tant baixes en comparació al present estudi. D'altra banda, Jones i col. (2004) no van dur a terme l'anàlisi de les espècies nitrogenades a la fase líquida, així com altres estudis on també es va avaluar l'eliminació de l' NH_3 basant-se en l'EE en la fase gas (Park i col., 2008; Hort i col., 2009).

D'altra banda, es va dur a terme també el càlcul del percentatge d'error del balanç de sofre (EBS) (Figura 5.13) amb l'equació 5.3.

$$EBS = \left(\frac{mS_e - mS_s}{mS_e} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. 5.3}$$

on mS_e és la massa de sofre alimentada en fase gas com a H_2S i EM més la massa de sofre aportada en l'aigua de renovació en forma de SO_4^{2-} o S_2O_3^- , i mS_s és la massa de sofre en fase gas en forma d' H_2S i EM a la sortida del bioreactor més la massa de sofre en la purga en forma de SO_4^{2-} o S_2O_3^- .

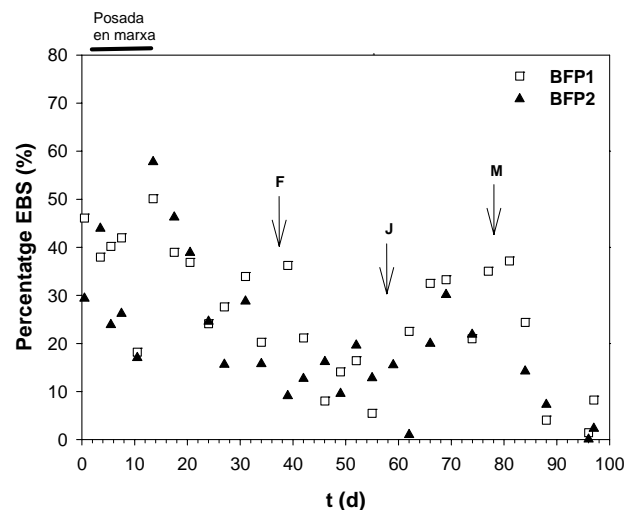


Figura 5.13 Percentatge d'error del balanç de sofre als dos biofiltres al llarg del període operacional

Els percentatges d'EBS són inferiors en comparació als EBN. Considerant només fases estacionàries o pseudo estacionàries es van calcular percentatges d'EBS del $21\% \pm 11$ i $13\% \pm 9$ per BFP1 i BFP2, respectivament. Observant la Figura 5.13 es pot comprovar que durant la posada en marxa es van obtenir els percentatges d'EBS més alts degut a la variació de la concentració d' S-SO_4^{2-} als lixiviats. Altra vegada, la inundació del BFP1 del dia 38 va afectar l'EBS, que va augmentar fins a valors per sobre del 30%. Durant

els següents dies va haver una tendència decreixent en el percentatge d'EBS fins el dia 58, on el BFP1 es va tornar a inundar. A partir d'aquest dia els valors dels percentatges d'EBS pel BFP1 van augmentar per sobre del 30%, que es van mantenir fins el dia 85 d'operació. Durant aquests dies, la inundació del dia 79 va contribuir a mantenir els alts valors del percentatge d'EBS. Posteriorment, el percentatge d'EBS va disminuir als dos bioreactors fins valors per sota del 10%. Pel que fa al BFP2, després de la posada en marxa, tot i patir una inundació el dia 46, el percentatge d'EBS no es va veure afectat i els valors mesurats van estar al voltant del 20% fins el final del període operatiu. Cal destacar que en determinades zones dels biofiltres es van observar dipòsits blancs, probablement sofre elemental. Per tant, és possible que aquestes desviacions respecte al 100% de recuperació del sofre poguessin ser degudes a la formació de sofre elemental en zones on hi hagués limitació d'oxigen. Malhautier i col. (2003) van mesurar percentatges d'error al balanç de sofre de fins a 8%, dintre del rang dels errors calculats en el present estudi.

5.4.7 Efecte d'una parada de curta durada sobre l'eficàcia d'eliminació dels contaminants

Amb l'objectiu d'avaluar la capacitat de recuperació dels biofiltres front a un període de no alimentació de contaminant, es va mantenir la planta durant set dies (entre els dies 88 i 95 d'operació) amb l'aport de contaminant, d'aire i d'aigua de renovació aturats. Només es va mantenir la recirculació de la fase líquida activa ja, que en un estudi previ es va observar una millor recuperació de l'EE de l' H_2S sota aquestes condicions (Fortuny, 2009). Passats els set dies, la planta es va tornar a posar en marxa sota condicions semblants a les mantingudes abans de l'aturada ($6.2 \text{ g N-NH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, $8.0 \text{ g S-H}_2\text{S} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, $2.9 \text{ g EM} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ i $8.5 \text{ g àcid butíric} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$).

Com es pot observar en les Figures 5.1 i 5.2, a les 12 hores del retorn a les condicions normals (dia 96 d'operació), la concentració de les espècies nitrogenades va ser molt similar a la mesurada abans de fer la parada, mentre que l'EE de l' NH_3 es va mantenir al 100%. En el BFP2 es va observar una lleugera acumulació d' N-NH_4^+ que en cap cas va superar concentracions de més de $16 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$. Per tant, es pot dir que la biomassa nitrificant no es va veure significativament afectada en cap dels dos bioreactors per l'aturada en l'aport d' NH_3 , i només mantenint les condicions d'humitat en el llit amb la recirculació activa, va mantenir la capacitat nitrificant com confirmen les produccions d' N-NO_3^- dels dos bioreactors. Jiang i col. (2009a), en un estudi de no alimentació de contaminant durant dos dies en el que van mantenir l'entrada d'aire en marxa, tampoc van patir una disminució de l'EE d' NH_3 . En canvi, en el mateix estudi, en un altre experiment anàleg però d'una durada d'11 dies, van observar un descens de l'EE d' NH_3 al voltant de tan sols un 2%, que es va recuperar durant les posteriors 12 hores a l'aturada. Cal destacar que en aquest darrer experiment van observar que el fet

d'alimentar aire en la fase gas durant l'aturada va provocar un augment de la concentració d'S-SO₄²⁻ i N-NO₃⁻. En el cas del N-NO₃⁻, aquest augment de concentració va durar dos dies i la concentració va augmentar al voltant d'un 9%, mentre que la concentració d'S-SO₄²⁻ va augmentar al voltant d'un 8% el primer dia i va seguir creixent molt lentament durant els següents 8 dies. Per tant, és probable que en el present estudi amb l'oxigen remanent en el biofiltre just després de l'aturada i el substrat no consumit fos suficient pel manteniment de l'activitat dels microorganismes durant els dos dies d'aturada.

D'altra banda, la sulfuro oxidació tampoc va patir cap tipus d'efecte negatiu i l'EE d'H₂S es va mantenir propera al 100%. La producció d'S-SO₄²⁻ es va mantenir també al voltant dels mateixos valors mesurats abans de l'aturada (Figures 5.3 i 5.5).

Pel que fa als COVs, l'EE de l'àcid butíric no es va veure afectada, mentre que l'EE de l'EM va disminuir al voltant d'un 20% i un 35% al BFP1 i BFP2, respectivament. No obstant, al cap de 24 hores van recuperar els mateixos valors d'EE mesurats abans de l'aturada (Figures 5.7 i 5.8). Cox i Deshusses (2002) van observar una disminució entre un 10 i un 50% de concentració de biomassa en un biofiltre tractant toluè durant un període de set dies en el que es va parar l'aport de contaminant. No obstant, en el mateix estudi van suggerir que el decreixement en l'EE del toluè just després del període de no alimentació estava més relacionat amb l'activitat de la biomassa remanent, i no tant a una limitació per la disminució en la concentració de biomassa. En el cas del present estudi, és probable que la pèrdua en l'EE de l'EM inicial fos deguda bàsicament a una pèrdua de l'activitat del consorci microbià. Cal destacar que una vegada s'ha trencat l'enllaç C-S els bacteris encarregats de degradar l'EM són els mateixos que els que degraden l'H₂S, per tant, quan es parla de disminució de l'activitat dels bacteris que degraden l'EM seria més correcte especificar, que aquesta pèrdua d'activitat seria de la fracció de biomassa heteròtrofa que dur a terme el trencament d'aquest enllaç.

En qualsevol cas, una aturada en l'aport de contaminant als biofiltres no va tenir una repercussió significativa sobre els processos de degradació de cap dels quatre contaminants.

5.4.8 Evolució de la pèrdua de càrrega als biofiltres

L'evolució de la pèrdua de càrrega als dos biofiltres percoladors es presenta en la Figura 5.14. Com es pot observar, la pèrdua de càrrega va oscil·lar entre 3 i 27 mm ca (columna d'aigua) m⁻¹ rebliment. Els casos que podrien influir en la variació de la pèrdua de càrrega s'han indicat amb fletxes.

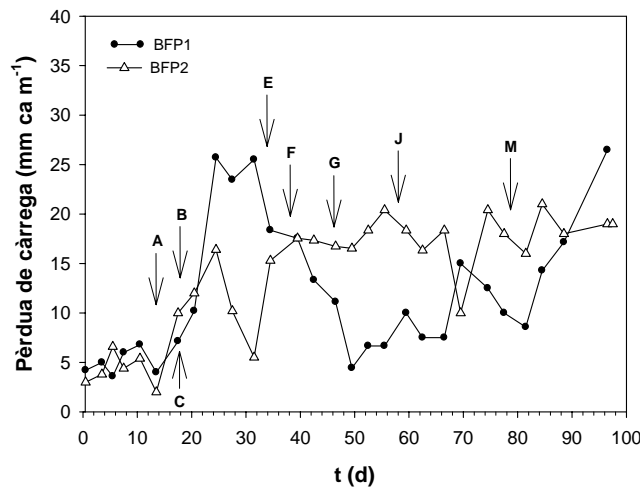


Figura 5.14 Evolució de la pèrdua de càrrega als BFP1 i BFP2

La Figura 5.14 mostra un increment progressiu de la pèrdua de càrrega a partir del dia 12 d'operació, coincidint amb la primera disminució del temps de residència hidràulic (cas A) i posteriorment, el dia 18 d'operació, amb la segona disminució (cas B) i l'aport de manera permanent de solució tampó (cas C). Tenint en compte que els nutrients necessaris pel creixement microbià en major quantitat són el nitrogen, el fòsfor i el potassi (Devinny i col., 1999), és probable que l'addició de la solució tampó contribuís a un augment en la proliferació de microorganismes com s'ha vist en estudis on s'ha aconseguit millorar el funcionament de biofiltres mitjançant l'addició de nutrients (Song i col., 2003; Maestre i col., 2007). D'altra banda, la reinoculació del dia 34 (cas E) no va afectar sobre la pèrdua de càrrega als bioreactors com a priori s'esperava i es va mantenir al voltant dels 19 mm ca m^{-1} rebliment.

Pel que fa al BFP1, la inundació del dia 37 (cas F) no va afectar significativament sobre el valor de pèrdua de càrrega del dia 39, no obstant, a partir d'aquell dia es va observar un progressiu descens de la pèrdua de càrrega fins a valors al voltant dels 5 mm ca m^{-1} rebliment. La inundació-fluïdització del dia 58 (cas J) tampoc va repercutir en un augment de la pèrdua de càrrega. Tot i que en aquest incident el material de rebliment es va reordenar aleatòriament, aquest reordenament conjuntament amb una probable retirada de biomassa (no determinada), no va tenir un impacte negatiu sobre la pèrdua de càrrega. En canvi, la inundació-fluïdització del dia 79 (cas M) va ser un punt d'inflexió en la pèrdua de càrrega, que va anar augmentant progressivament fins el final de període operatiu. En aquest cas, és probable que la reestructuració del material de rebliment, que es va compactar 5 cm, influís de manera directe sobre l'augment dels valors de la pèrdua de càrrega, que van arribar als 25 mm ca m^{-1} rebliment.

D'altra banda, en el BFP2, després de la reinoculació del dia 34, es van mesurar valors de pèrdua de càrrega oscil·lant al voltant de 18 mm ca m^{-1} rebliment fins el final de

l'estudi. Com es pot observar, la inundació parcial del dia 46 (cas G) no va desembocar en variacions significatives de la pèrdua de càrrega.

No existeix un rang típic de valors de pèrdua de càrrega definit d'operació. El flux alimentat té una gran influència sobre la mesura de la pèrdua de càrrega, com es va comprovar en els experiments del capítol 3. No obstant, generalment es considera que aquesta no deuria estar per sobre d'uns pocs cm de ca m^{-1} rebliment, que en els nostre cas no s'han superat. En referència a altres estudis, Jones i col. (2004) van mesurar valors de pèrdua de càrrega de fins a $117.5 \text{ mm H}_2\text{O m}^{-1}$ rebliment operant amb un biofiltre percolador reblit amb una mescla de compost i estelles de fusta tractant una mescla d' NH_3 i H_2S . D'altra banda, Jiang i Tay (2010) van mesurar valors de pèrdua de càrrega entre 3 i 12 mm ca m^{-1} rebliment, similars al del present treball, operant amb un biofiltre percolador horitzontal reblit amb carbó i tractant una mescla d' NH_3 i H_2S .

5.5 Conclusions

El co-tractament d'una mescla complexa (EM, àcid butíric, H_2S i NH_3) en biofiltres percoladors s'ha dut a terme satisfactòriament utilitzant com a material de rebliment fusta de pi i fusta d'àlber. No s'han observat diferències significatives en l'eliminació dels quatre contaminants, tret de les causades per diversos problemes operacionals.

Es va aconseguir nitrificar l' NH_3 de manera quasi total durant la major part del període experimental a una càrrega de $3.5 \pm 0.98 \text{ g N-NH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, en un rang d'EBRT entre 34-23 s. D'altra banda, l'acidificació del medi fins a valors al voltant de les 5 unitats de pH va resultar ser fatídica pel procés de nitrificació. Per tant, un sistema de control de pH es presenta com un requeriment indispensable.

Sota condicions estacionàries es van mantenir EE de l'EM per sobre del 80% als dos biofiltres treballant a EBRT relativament baixos pel tractament de mercaptans (entre 20 i 33 s). L'eliminació d'EM es va veure afectada significativament pels episodis d'inundacions i també per les variacions de pH en els dos reactors. Altra vegada, un sistema de control de pH ajudaria a mantenir el bon funcionament dels bioreactors.

A diferència de la sensibilitat observada pels processos de nitrificació i d'eliminació de l'EM, els processos de sulfuro oxidació i d'eliminació d'àcid butíric es van mostrar més estables i les EE dels dos contaminants es van mantenir per sobre del 90% durant gairebé tot el període operacional. Cal tenir en compte que aquesta sensibilitat comentada per l'EM fa referència al primer pas de degradació on es trenca l'enllaç C-S, que serà metabolitzat per microorganismes heteròtrofs, ja que els següents passos seran duts a terme pels mateixos microorganismes sulfuro oxidants que degraden l' H_2S .

Amb l'objectiu de comprovar la resistència dels dos biofiltres a variacions en les condicions d'operació, molt habituals a nivell industrial, es van dur a terme estudis com els de la parada d'aport d'EM durant dos dies o la parada d'alimentació durant set dies. Els dos biofiltres percoladors van mostrar capacitats de recuperació ràpides, molt interessants des del punt de vista industrial.

En resum, es pot parlar d'una alternativa eficaç i econòmica pel tractament de mescles complexes en biofiltres percoladors. No obstant, el fet de treballar amb materials orgànics en configuració de biofiltre percolador podria provocar alts valors de pèrdues de càrrega a llarg termini, desembocant en la colmatació del biofiltre. Per aquest fet, caldria dur a terme experiments de llarga duració per tal d'avaluar la durabilitat del material, així com estudis de biodegradabilitat d'aquests materials orgànics. Finalment, automatitzar un sistema de control de pH resulta indispensable per assegurar el bon funcionament dels bioreactors.

5.6 Nomenclatura

AGV: àcids grassos volàtils

AOB: biomassa amoni oxidant

BF: biofiltre convencional

BFP: biofiltre percolador

CT: càrrega de tòxic ($\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$)

ca: columna d'aigua (mm)

CE: capacitat d'eliminació ($\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$)

COV: compost orgànic volàtil

COVS: compost orgànic volàtil de sofre

EBRT: temps de residència en el llit buit (s)

EDAR: estació depuradora d'aigües residuals

EE: eficàcia d'eliminació (%)

EM: etilmercaptà

FA: amoníac (NH_3)

FNA: àcid nítrós (HNO_2)

EBN: percentatge d'error en el balanç de nitrogen (%)

EBS: percentatge d'error en el balanç de sofre (%)

$q_{m_{e,s}}$: cabal màssic d'entrada o sortida d' S-SO_4^{2-} ($\text{g S-SO}_4^{2-} \text{h}^{-1}$)

$m_{N_{e,s}}$: massa de nitrogen d'entrada o sortida als bioreactors (g N)

$m_{S_{e,s}}$: massa de sofre d'entrada o sortida als bioreactors (g S)

Q_L : cabal d'aport d'aigua de renovació (mL d^{-1})

r_p : velocitat de producció d' S-SO_4^{2-} ($\text{g S-SO}_4^{2-} \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$)

SSV: sòlids en suspensió volàtils (g L^{-1})

V_{llit} : volum buit de llit (m^3)

5.7 Referències

An, T.; Wan, S.; Li, G.; Sun, L.; Guo, B. 2010. Comparison of the removal of ethanethiol in twin-biotrickling filters inoculated with strain RG-1 and B350 mixed microorganisms. *J. Hazard. Mater.* 183: 372-380

Andreoni, V.; Origgi, G.; Colombo, M.; Calcaterra, E.; Colombi, A. 1996. Characterization of a biofilter treating toluene contaminated air. *Biodegradation* 7: 397-404

Anthonisen, A.; Loehr, R.; Prakasan, T.; Srineth, E. 1976. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Water Pollut. Control Fed.* 48: 835-852

Arellano-García, L.; González-Sánchez, A.; Baquerizo, G.; Hernández-Jiménez, S.; Revah, S. 2010. Treatment of carbon disulfide and ethanethiol vapors in alkaline biotrickling filters using an alkaliphilic sulfo-oxidizing bacterial consortium. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85: 328-335

Baquerizo, G.; Maestre, J.P.; Sakuma, T.; Deshusses, M.A.; Gamisans, X.; Gabriel D.; Lafuente, J. 2005. A detailed model of a biofilter for ammonia removal: model parameters analysis and model validation. *Chem. Eng. J.* 113: 205-214

Baquerizo, G.; Maestre, J.P.; Machado, V.C.; Gamisans, X.; Gabriel, D. 2009. Long-term ammonia removal in a coconut fiber-packed biofilter: analysis of N fractionation and reactor performance under steady-state and transient conditions. *Water Res.* 43: 2293-2301

Chen, Y.X.; Yin, J.; Wang, K.X. 2005. Long-term operation of biofilters for biological removal of ammonia. *Chemosphere* 58: 1023-1030

Chou, M.S.; Huang, J.J. 1997. Treatment of methylethylketone in air stream by biotrickling filters. *J. Environ. Eng-ASCE* 123: 569-576

Chou, M.S.; Wang, C.H. 2007. Treatment of ammonia in air stream by biotrickling filter. *Aerosol Air Qual. Res.* 7: 17-32

Chung, Y.C.; Huang, C.; Tseng, C.P. 1997. Biotreatment of ammonia from air by an immobilized *Arthrobacter oxydans* CH8 biofilter. *Biotechnol. Progr.* 13: 794-798

Chung, Y.C.; Huang, C.; Tseng, C.P. 2001. Biological elimination of H_2S and NH_3 from waste gases by biofilter packed with immobilized heterotrophic bacteria. *Chemosphere* 43: 1043-1050

Chung, Y.C.; Lin, Y.Y.; Tseng, C.P. 2005. Removal of high concentration of NH_3 and coexistent H_2S by biological activated carbon (BAC) biotrickling filter. *Bioresource Technol.* 96: 1812-1820

Chung, Y.C.; Ho, K.L.; Tseng, C.P. 2007. Two-stage biofilter for effective NH_3 removal from waste gases containing high concentrations of H_2S . *J. Air Waste Manage.* 57: 337-347

Cox, H.H.J.; Deshusses, M.A. 2002. Effect of starvation on the performance and re-acclimation of biotrickling filters for air pollution control. *Environ. Sci. Technol.* 36: 3069-3073

Devinny, J.S.; Deshusses, M.A.; Webster, T.S. 1999. *Biofiltration for air pollution control*. Ed. Lewis Publishers, Boca Raton. Florida, EEUU

Dumont, E.; Andrès, Y.; Le Cloirec, P.; Gaudin, F. 2008. Evaluation of a new packing material for H_2S removed by biofiltration. *Biochem. Eng. J.* 42: 120-127

Du Plessis, C.A.; Strauss, J.M.; Sebalalo, E.M.T.; Riedel, K.H.J. 2003. Empirical model for methane oxidation using a composted pine bark biofilter. *Fuel* 82: 1359-1365

Fortuny, M.; Baeza, J.A.; Gamisans, X.; Casas, C.; Lafuente, J.; Deshusses, M.A.; Gabriel, D. 2008. Biological sweetening of energy gases mimics in biotrickling filters. *Chemosphere* 71: 10-17

Fortuny, M. 2009. Expanding the application range of conventional biological gas treatment techniques: Development of a biotechnological reactor for energy-rich gases desulfurization. *Tesi doctoral*. Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, Espanya

Gabriel, D.; Deshusses, M.A. 2003a. Performance of a full-scale biotrickling filter treating H_2S at a gas contact time of 1.6-2.2 s. *Environ. Prog.* 22: 111-118

Gabriel, D.; Deshusses, M.A. 2003b. Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H_2S emission control. *Proc. Natl. Acad. Sci. EEUU.* 100: 6308-6312

- Galera, M.M.; Cho, E.; Tuuguu, E.; Park, S.J.; Lee, C.; Chung, W.J. 2008. Effects of pollutant concentration ratio on the simultaneous removal of NH₃, H₂S and toluene gases using rock wool-compost biofilter. *J. Hazard. Mater.* 152: 624-631
- Gaudin, F.; Andres, Y.; Le Cloirec, P. 2008. Packing material formulation for odorous emission biofiltration. *Chemosphere* 70: 958-966
- Hort, C.; Gracy, S.; Platel, V.; Moynault, L. 2009. Evaluation of sewage sludge and yard waste compost as a biofilter media for the removal of ammonia and volatile organic sulfur compounds (VOSCs). *Chem. Eng. J.* 152: 44-53
- Jiang, X.; Yan, R.; Tay, J.H. 2009a. Transient-state biodegradation behavior of a horizontal biotrickling filter in co-treating gaseous H₂S and NH₃. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 81: 969-975
- Jiang, X.; Yan, R.; Tay, J.H. 2009b. Simultaneous autotrophic biodegradation of H₂S and NH₃ in a biotrickling filter. *Chemosphere* 75: 1350-1355
- Jiang, X.; Tay, J.H. 2010. Operational characteristics of efficient co-removal of H₂S and NH₃ in a horizontal biotrickling filter using exhausted carbon. *J. Hazard. Mater.* 176: 638-643
- Jin, Y.M.; Veiga, M.C.; Kennes, C. 2005. Autotrophic deodorization of hydrogen sulfide in a biotrickling filter. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80: 998-1004
- Jones, K.D.; Martinez, A.; Maroo, K.; Deshpande, S.; Boswell, J. 2004. Kinetic evaluation of H₂S and NH₃ biofiltration for two media used for wastewater lift station emissions. *J. Air Waste Manage.* 54: 24-35
- Jubany, I.; Carrera, J.; Lafuente, J.; Baeza, J.A. 2008. Start-up of a nitrification system with automatic control to treat highly concentrated ammonium wastewater: experimental results and modelling. *Chem. Eng. J.* 144: 407-419
- Li, H.; Mihelcic, J.R.; Crittenden, J.C.; Anderson, K.A. 2003. Field measurements and modeling of two-stage biofilter that treats odorous sulfur air emissions. *J. Environ. Eng-ASCE* 129: 684-692
- Liang, Y.; Quan, X.; Chen, J.; Chung, J.S.; Sung, J.Y.; Chen, S.; Xue, D.; Zhao, Y. 2000. Long-term results of ammonia removal and transformation by biofiltration. *J. Hazard. Mater.* 80: 259-269

Lee, E.Y.; Cho, K.S.; Han, H.D.; Ryu, H.W. 2002. Hydrogen sulfide effects on ammonia removal by a biofilter seeded with earthworm casts. *J. Environ. Qual.* 31: 1782-1788

Lomans, B.P.; van der Drift, C.; Pol, A.; Op den Camp, H.J.M. 2002. Microbial cycling of volatile organic sulfur compounds. *Cell. Mol. Life Sci.* 59: 575-588

Luo, J.; Lindsey, S. 2006. The use of pine bark and natural zeolite as biofilter media to remove animal rendering process odours. *Bioresource Technol.* 97: 1461-1469

Maestre, J.P.; Gamisans, X.; Gabriel, D.; Lafuente, J. 2007. Fungal biofilters for toluene biofiltration: Evaluation of the performance with four packing materials under different operating conditions. *Chemosphere* 67: 684-692

Malhautier, L.; Gracian, C.; Roux, J.C.; Fanlo, J.L.; Le Cloirec, P. 2003. Biological treatment process of air loaded with an ammonia and hydrogen sulfide mixture. *Chemosphere* 50: 145-153

Martin, G.; Lemasle, M.; Taha, S. 1996. The control of gaseous nitrogen pollutant removal in a fixed peat bed reactor. *J. Biotechnol.* 46: 15-21

Mendoza, J.A.; Prado, Ó.J.; Veiga, M.C.; Kennes, C. 2004. Hydrodynamic behaviour and comparison of technologies for the removal of excess biomass in gas-phase biofilters. *Water Res.* 38: 404-413

Otten, L.; Afzala, M.T.; Mainville, D.M. 2004. Biofiltration of odours: laboratory studies using butyric acid. *Adv. Environ. Res.* 8: 397-409

Park, S.; Bae, W.; Chung, J.; Baek, S.C. 2007. Empirical model of the pH dependence of the maximum specific nitrification rate. *Process Biochem.* 42: 1671-1676

Park, B.G.; Shin, W.S.; Chung, J.S. 2008. Simultaneous biofiltration of H_2S , NH_3 and toluene using an inorganic/polymeric composite carrier. *Environ. Eng. Res.* 13: 19-27

Prado, Ó.J.; Veiga, M.C.; Kennes, C. 2005. Treatment of gas-phase methanol in conventional biofilters packed with lava rock. *Water Res.* 39: 2385-2393

Ramírez, M.; Gómez, J.M.; Aroca, G.; Cantero, D. 2009. Removal of ammonia by immobilized *Nitrosomonas europaea* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. *Chemosphere* 74: 1385-1390

Robertson, L.A.; Kuenen, J.G. 2002. The Genus Thiobacillus. A: "The Prokaryotes: An Evolving Electronic Resource for the Microbiological Community". Dworkin, M. Springer, Verlag. New York, EEUU

Rovira, R.; Montebello, A.M.; Valle, A.; Gómez, J.M.; Llagostera, M.; Lafuente, J.; Campoy, S.; Gabriel, D. 2010. Advanced tools in microbial characterization and gene expression of a biotrickling filter treating high loads of H₂S. A: "Proceedings of conference on biofiltration for air pollution control". Washington, EEUU

Sakuma, T.; Jinsiriwanit, S.; Hattori, T.; Deshusses, M.A. 2008. Removal of ammonia from contaminated air in a biotrickling filter – Denitrifying bioreactor combination system. Water Res. 42: 4507-4513

Shareefdeen, Z.; Herner, B.; Webb, D.; Wilson, S. 2003. Biofiltration eliminates nuisance chemical odors from industrial air streams. J. Ind. Microbiol Biot. 30: 168-174

Song, J.; Ramirez, J.; Kinney, K.A. 2003. Nitrogen utilization in a vapor-phase biofilter. Water Res. 37: 4497-4505

Taghipour, H.; Shahmansoury, M.R.; Bina, B.; Movahdian, H. 2008. Operational parameters in biofiltration of ammonia-contaminated air streams using compost-pieces of hard plastics filter media. Chem. Eng. J. 137: 198-204

Tsang, Y.F.; Chua, H.; Sin, S.N.; Chan, S.Y. 2008. Treatment of odorous volatile fatty acids using a biotrickling filter. Bioresource Technol. 99: 589-595

Wan, S.; Li, G.; An, T.; Guo, B.; Sun, L.; Zu, L.; Ren, A. 2010. Biodegradation of ethanethiol in aqueous medium by a new *Lysinibacillus sphaericus* strain RG-1 isolated from activated sludge. Biodegradation 21: 1057-1066

Wani, A.H.; Lau, A.K.; Branion, R.M.R. 1999. Biofiltration control of pulping odors - hydrogen sulfide: performance, macrokinetics and coexistence effects of organo-sulfur species. J. Chem. Technol. Biot. 74: 9-16

Weckhuysen, B.; Vriens, L.; Verachtert, H. 1994. Biotreatment of ammonia- and butanal- containing waste gases. Appl. Microbiol. Biotechnol. 42: 147-152

Capítol 6

**Tractament d'una Mescla d'Etilmercaptà,
NH₃ i H₂S en Biofiltres Percoladors amb
Materials de Rebliment de
Diferent Naturalesa**

6 TRACTAMENT D'UNA MESCLA D'ETILMERCAPTÀ, NH₃ I H₂S EN BIOFILTRES PERCOLADORS AMB MATERIALS DE REBLIMENT DE DIFERENT NATURALES

6.1 Resum

Diversos estudis han posat de manifest que la presència de certes espècies químiques pot tenir un efecte negatiu en l'eliminació d'altres contaminants en bioreactors (Lee i col., 2002; Galera i col., 2008; Jiang i col., 2009a). Aquests efectes creuats es poden donar per un efecte inhibitori d'un compost sobre el metabolisme de certes espècies microbianes, per la variació en les condicions d'operació del reactor degudes a la presència d'un compost determinat com el cas, per exemple, de la caiguda de pH per la dissolució i/o oxidació de baixes càrregues d'H₂S, etc. Sigui quin sigui el motiu, aquests efectes segueixen sent relativament desconeguts ja que la major part dels estudis es segueix enfocant al tractament d'una única espècie.

Amb l'objectiu d'avaluar els possibles efectes creuats entre tres contaminants (dos CIVs, H₂S i NH₃, i un COV, etilmercaptà, EM) en l'eficàcia d'eliminació (EE) d'una mescla dels tres, s'ha realitzat un estudi específic en dos biofiltres percoladors reblits amb dos materials de rebliment de diferent naturalesa, escuma de poliuretà i fusta d'àlber. Tot i que la fusta d'àlber i la fusta de pi van mostrar comportaments similars en operació durant els experiments del capítol 5, es va escollir la fusta d'àlber per tenir un cost anual més baix (apartat 3.4). D'altra banda, l'escuma de poliuretà és un material inorgànic àmpliament estudiat i amb eficàcia demostrada (Gabriel i Deshusses, 2003; Ramírez i col., 2009a).

L'estudi d'aquestes interaccions es va dur a terme mitjançant el seguiment de la concentració de compostos nitrogenats (NH₄⁺, NO₂⁻ i NO₃⁻) i compostos de sofre (SO₄²⁻ i S²⁻) a la fase líquida dels biofiltres percoladors i de l'impacte de cadascun sobre l'eliminació dels tres contaminants. En resum, el biofiltre reblit amb fusta d'àlber només va patir una disminució del percentatge de nitrificació i de l'EE de l'EM per NH₄⁺ i SO₄²⁻, respectivament. Per contra, en el biofiltre reblit amb escuma de poliuretà, el SO₄²⁻, el NO₃⁻ i el NO₂⁻ van afectar significativament sobre l'EE de l'EM, mentre que el S²⁻, el NO₂⁻ i l'NH₄⁺ van tenir un efecte negatiu sobre la nitrificació. D'altra banda, l'EE de l'H₂S només es va veure afectada per NO₂⁻.

Tenint en compte la importància cabdal de mantenir el pH controlat observada en el capítol 5, es va instal·lar un sistema de control de pH al muntatge experimental. El fet

de que cada grup microbià tingui un rang òptim determinat d'activitat fa que sigui indispensable el control d'un valor de compromís de pH en el que tots els microorganismes puguin sobreviure i biodegradar els contaminants. L'estudi es va centrar en l'eliminació d'NH₃, H₂S i EM, per ser un del compostos orgànics volàtils de sofre més problemàtics (Cheng et al., 2005; Hort i col., 2009).

Adicionalment, es van dur a terme estudis poblacionals mitjançant la tècnica FISH (fluorescence *in situ* hybridization) al biofiltre reblit amb escuma de poliuretà. Es va fer un seguiment de l'evolució temporal i longitudinal d'espècies sulfuro oxidants i nitrificants. No obstant, no es van observar diferències significatives. Pel que fa a les espècies sulfuro oxidants, *Thiomonas intermedia* va ser l'espècie que va obtenir els percentatges més elevats en comparació a la resta, mentre que per les espècies nitrificants, es van determinar sistemàticament percentatges de biomassa amoni oxidant superiors a les de la biomassa nitrit oxidant.

Finalment, es van dur a terme estudis a diferents EBRTs sobre l'eliminació dels tres contaminants, així com perfils d'eliminació dels contaminants a diferents alçades dels dos bioreactors.

6.2 Condicions d'operació

Es va treballar amb el mateix muntatge experimental empleat en els estudis del capítol 5 (apartat 2.1.2, Figures 2.2 i 2.5) amb la introducció de modificacions significatives, on destaquen els sistemes de control de pH i del nivell de líquid a la columna d'humidificació. Aquest muntatge consta de dos biofiltres idèntics en paral·lel reblits amb materials de rebliment de diferent naturalesa. En la Taula 6.1 es mostren les característiques més rellevants dels biofiltres percoladors.

Taula 6.1 Característiques generals dels biofiltres percoladors (BFP1-BFP2) durant el període experimental

Paràmetres	BFP1	BFP2
V (L)		2.9
Alçada inicial de rebliment (cm)		50
Material de rebliment	Fusta d'álber	Escuma de poliuretà
Inòcul	Llots d'EDAR + biomassa amoni oxidant	
EBRT inicial (s)		31 - 34
Cabal d'aire (L h ⁻¹)		310
Humitat relativa (%)		70 - 80
Cabal d'aport d'aigua (mL d ⁻¹)		1100 - 1260
Cabal de recirculació (mL min ⁻¹)		130
Rang d'operació del sistema de control pH		7 - 7.5

El període experimental (483 dies) es va dividir en tres fases (Taula 6.2). Com es pot observar l'EM es va alimentar durant els primers 284 dies d'operació. Durant aquests dies, la concentració d'entrada d'EM mitjana es va mantenir a valors de 12.8 ± 3.4 ppm_v EM, corresponent a una càrrega d'entrada mitjana de 3.7 ± 1.2 g EM m⁻³ h⁻¹.

Taula 6.2 Concentracions i càrregues d'entrada d'NH₃, H₂S i EM alimentades a cada biofiltre durant el període experimental

Fase	Dies	[NH ₃] (ppm _v)	Càrrega N-NH ₃ (g m ⁻³ h ⁻¹)	[H ₂ S] (ppm _v)	Càrrega S-H ₂ S (g m ⁻³ h ⁻¹)	[EM] (ppm _v)	Càrrega EM (g m ⁻³ h ⁻¹)
I	0-70	135.6 ± 13.93	8.8 ± 1.0	39.3 ± 3.24	5.9 ± 0.55	10.2 ± 4.57	2.9 ± 1.4
II	70-284	89.3 ± 6.58	5.9 ± 0.48	101.8 ± 3.800	15.4 ± 0.540	13.5 ± 3.36	3.9 ± 1.1
III	284-483	100.7 ± 9.532	6.8 ± 0.67	100.8 ± 1.301	15.3 ± 0.402	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0

6.3 Inoculació i posada en marxa

Els biofiltres percoladors presentats en l'apartat 2.1.2 (Figura 2.5), es van reblir amb la fracció de fusta d'álber continguda en un rang entre 3.15 i 7.1 mm (BFP1) (apartat 2.2.1) o amb cubs d'escuma de poliuretà d'1 cm³ (apartat 2.2.2) (BFP2). La inoculació dels reactors, detallada als apartats 2.4.3 i 2.4.4, es va dur a terme recirculant l'inòcul, una mescla 1:3 (v:v) de llots d'EDAR i biomassa amoni oxidant en suspensió, diluïda fins una concentració de sòlids en suspensió volàtils (SSV) de 1.5 g L⁻¹, durant 24 hores. Els llots utilitzats contenien (mg L⁻¹): Cl⁻, 260.3; N-NO₂⁻, 1.7; N-NO₃⁻, 9.5; P-PO₄²⁻, <0.1; S-SO₄²⁻, 67.7; N-NH₄⁺, 1.9. La concentració de SSV dels llots va ser de 10.7 g L⁻¹. D'altra banda, la biomassa amoni oxidant es va diluir prèviament per tal d'evitar inocular amb concentracions d'N-NO₂⁻ que pogués inhibir qualsevol dels tres processos d'oxidació dels contaminants.

6.4 Efecte d'un sistema de control de pH sobre la posada en marxa

Malgrat que les condicions d'operació d'un reactor biològic són generalment restrictives, des d'un punt de vista industrial interessa escurçar al màxim la duració de la posada en marxa. En el cas de l'eliminació simultània d'una mescla d'NH₃, H₂S i de COVs habituals en indústries de tractament d'olors, on la seva concentració generalment és baixa, sovint s'aconsegueixen EE d'NH₃ del 100% en biofiltres percoladors immediatament després de la posada en marxa, independentment de l'existència d'un sistema de control de pH, degut a l'alta solubilitat de l'NH₃. D'altra banda, és probable que per aconseguir el 100% d'eliminació dels mercaptans i l'H₂S es requereixin períodes de temps més llargs. Pel cas de l'H₂S, tot i que les condicions d'operació de cada sistema repercutiran en el funcionament dels bioreactors, s'han reportat durades de la posada en marxa entre 7 i 10 dies (Gabriel i Deshusses, 2003; Galera i col., 2008; Jiang i col., 2009c). Pel que fa als mercaptans, els períodes d'adaptació solen ser superiors (Gabriel i Deshusses, 2003). S'han reportat períodes d'aclimatació des de 10 dies (An i col., 2010), 20 dies (capítol 5) fins a un mes de durada pel fet d'alimentar baixes càrregues de mercaptans (Gabriel i Deshusses, 2003).

En el present apartat s'avalua la posada en marxa de dos biofiltres percoladors reblits amb el mateix material de rebliment orgànic, fusta d'álber, però en els que un d'ells té un sistema de control de pH. Al bioreactor amb control de pH es van alimentar concentracions de 135 ± 13.9 ppm_v NH₃, 39 ± 3.2 ppm_v H₂S i 10 ± 4.6 ppm_v EM, corresponent a càrregues de 8.8 ± 1.0 g N-NH₃ m⁻³ h⁻¹, 5.9 ± 0.5 g S-H₂S m⁻³ h⁻¹ i 2.9 ± 1.4 g EM m⁻³ h⁻¹, respectivament. D'altra banda, al bioreactor sense control de pH, operació del qual es va descriure al capítol 5, es van alimentar concentracions de 49 ± 9.5 ppm_v NH₃, 40 ± 3.1 ppm_v H₂S i 12 ± 3.8 ppm_v EM, corresponent a càrregues de 3.5 ± 0.98 g N-NH₃ m⁻³ h⁻¹, 6.5 ± 1.1 g S-H₂S m⁻³ h⁻¹ i 3.6 ± 1.2 g EM m⁻³ h⁻¹, respectivament.

Com es pot observar en la Figura 6.5a i 6.6a, no hi ha diferències significatives en termes d'EE de l'NH₃, tot i la diferència substancial en la càrrega aportada. En el cas de l'H₂S i l'EM, el biofiltre sense control de pH va necessitar el doble de temps per arribar a EE per sobre del 95%. No obstant, el 100% d'EE en la fase gas es correspon al període d'operació en el que l'absorció és el fenomen d'eliminació predominant amb un activitat biològica escassa. La distribució de les espècies de S i N a la fase líquida als dos biofiltres va ser diferent (Figura 6.1b i Figura 6.2b).

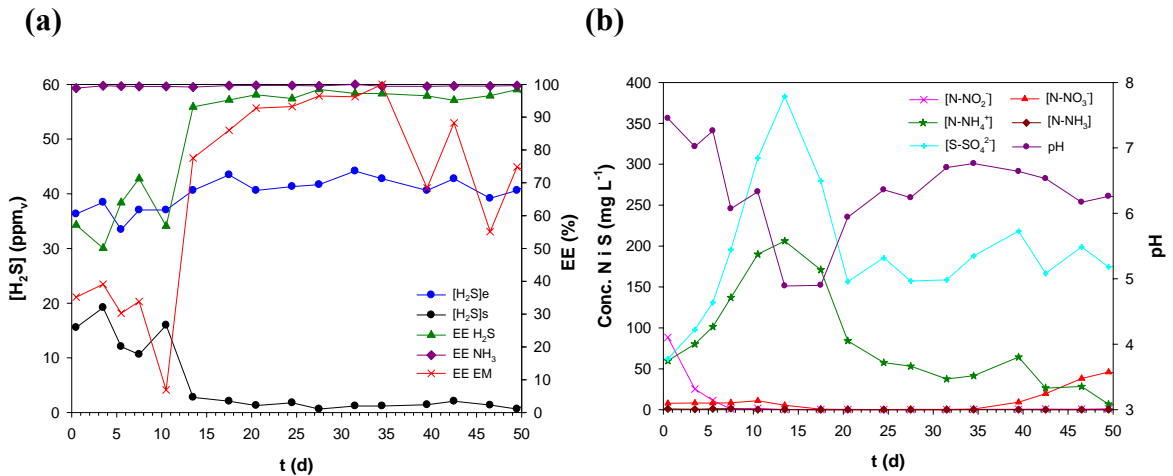


Figura 6.1 Evolució de la concentració d'entrada i sortida d' H_2S en fase gas i de l'eficàcia d'eliminació (EE) d' H_2S , EM i NH_3 (a) i de la concentració d'N-amoniac, N-amoni, N-nitrit, N-nitrat, S-sulfat i el pH en els llixiviats (b) del biofiltre percolador reblit amb fusta d'àlber sense control de pH

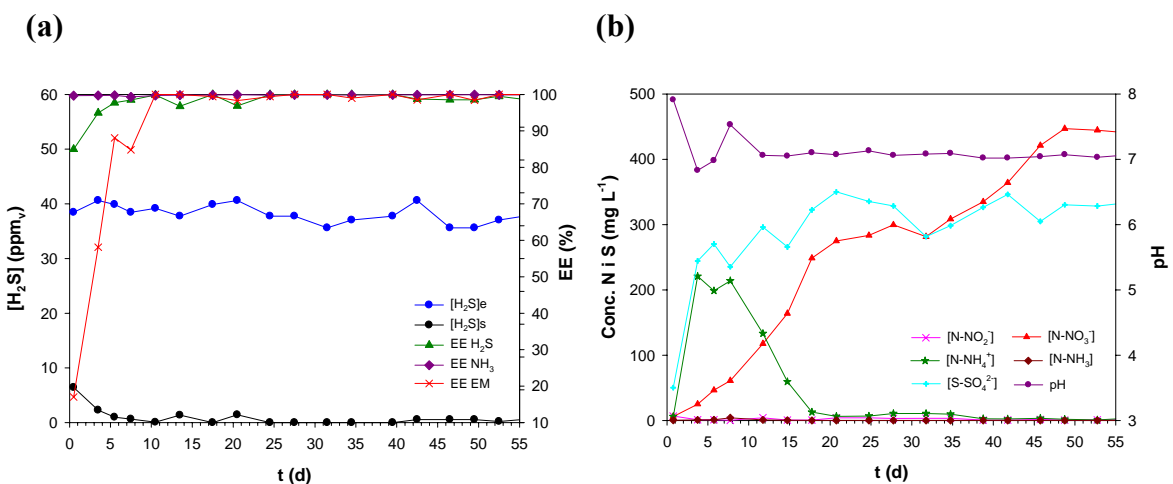


Figura 6.2 Evolució de la concentració d'entrada i sortida d' H_2S en fase gas i de l'eficàcia d'eliminació (EE) d' H_2S , EM i NH_3 (a) i de la concentració d'N-amoniac, N-amoni, N-nitrit, N-nitrat, S-sulfat i el pH en els llixiviats (b) del biofiltre percolador reblit amb fusta d'àlber amb control de pH

Com es va exposar en el capítol anterior, el biofiltre percolador sense control de pH va mostrar una disminució progressiva del pH durant les dues primeres setmanes, majoritàriament per la dissolució i oxidació de l' H_2S i de l'EM (Figura 6.1b). Cal destacar que la producció d' $S-SO_4^{2-}$ i la caiguda del pH van ser deguts primordialment a l'eliminació de l' H_2S , ja que només el 23% de la càrrega total de S d'entrada corresponia a S associat a la càrrega d'EM alimentada. Considerant un rang òptim de pH entre 6.0 i 8.0 per les bacteries nitrificants (Jiang i col., 2009b), tan aviat com el pH va caure per sota de 6, l'activitat nitrificant es va veure interrompuda. En conseqüència, el biofiltre percolador es va comportar com una columna d'absorció pel que fa a

l'eliminació d' NH_3 . El dia 13 d'operació es va doblar l'aport de l'aigua de renovació per tal de minimitzar la caiguda de pH (de 600 mL d^{-1} a 1260 mL d^{-1}). Aquesta actuació va incrementar la capacitat d'absorció de l' H_2S i de l'EM. No obstant, es va tornar a doblar l'aport de l'aigua de renovació el dia 18 d'operació (de 1260 mL d^{-1} a 2520 mL d^{-1}), fet que va ajudar a l'estabilització progressiva de la concentració d' N-NH_4^+ i S-SO_4^{2-} , així com a la recuperació del pH. El dia 27 d'operació es va afegir permanentment NaOH a l'aigua de renovació. L'estabilització del pH i la reinoculació duta a terme el dia 35 van aconseguir activar el procés de nitrificació. El dia 50 d'operació es van aconseguir les condicions d'operació buscades, on tot l' NH_3 alimentat s'oxidava a NO_3^- .

D'altra banda, el biofiltre percolador amb control de pH i un aport de l'aigua de renovació inicial de 1260 mL d^{-1} va mostrar un comportament molt més estable (Figura 6.2) amb una acumulació inicial d' N-NH_4^+ , probablement inevitable, conjuntament amb una activitat nitrificant, que es va mantenir des del principi del període operacional, i que va ajudar a reduir la durada de la posada en marxa. Cal destacar que sumat a l'escurçament de la posada en marxa del reactor amb control de pH, l'entrada d' NH_3 alimentada va ser al voltant de tres vegades superior a la del biofiltre sense control de pH. El dia 20 d'operació es va aconseguir nitrificació i sulfuro oxidació complertes. Addicionalment, entre els dies 27-32 d'operació es va incrementar la càrrega d' NH_3 de valors entorn als $9 \text{ g N-NH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ fins a valors al voltant dels $10 \text{ g N-NH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ sense un impacte significatiu sobre el funcionament del biofiltre percolador.

Els beneficis d'una posada en marxa amb control de pH són clars en termes d'evitar la inactivació del procés de nitrificació com a conseqüència del baix pH. No obstant, es pot trobar un altre benefici addicional relacionat amb el tractament de càrregues altes i variants d' NH_3 , que consisteix en minimitzar l'efecte de l'acumulació de productes de degradació inhibitoris del procés de nitrificació mitjançant la selecció d'un valor de la consigna de pH adequat per reduir la concentració d'aquestes espècies inhibitories. A mode d'exemple, Juhler i col. (2009) van observar que diversos biofiltres percoladors pel tractament d' NH_3 emès en granges de porcs a Dinamarca s'operen de tal manera que l'aigua acumulada en l'espai de recollida de líquid i en la recirculació és controlada de manera discontinua fixant un valor límit de conductivitat, sense control de pH al reactor. D'aquesta manera, l'acumulació d'altres concentracions d' NH_4^+ i NO_2^- a la fase líquida van portar a la inhibició parcial dels processos de nitrificació. El fet que les concentracions d'FA o FNA depenguin del pH, permetrà que el control de pH es pugui utilitzar com a estratègia per minimitzar l'impacte de possibles inhibicions al sistema, independentment del control d'aport de l'aigua de renovació.

6.5 Comparativa de la posada en marxa de biofiltres percoladors reblits amb materials de rebliment de diferent naturalesa

En aquest apartat s'avalua la posada en marxa de dos biofiltres percoladors reblits amb fusta d'alber i escuma de poliuretà, ambdós amb control de pH. Jiang i col. (2009b) van suggerir treballar a un pH entre 6 i 8 per poblacions sulfuro oxidants (SOB) i amoni oxidants (AOB). En aquest mateix estudi van comprovar que l'activitat dels SOB era relativament baixa a pHs inferiors a 4 i superiors a 8.5, mentre que l'activitat dels AOB es veia significativament afectada a pHs per sota de 6. Ramírez i col. (2009b), tractant càrregues d' N-NH_3 de $6.1 \text{ g N-NH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ en un biofiltre percolador reblit amb escuma de poliuretà, van observar que treballant a pHs entre 6.5 i 7.0 l'eficàcia d'eliminació biològica era més baixa que a pHs entre 7.5 i 7.6, i que era nul·la a pHs per sota de 6.5. En un altre estudi anàleg de Ramírez i col., (2009a), treballant amb un biofiltre percolador reblit amb escuma de poliuretà tractant H_2S , van observar una acumulació d' HS^- a la fase líquida quan el pH d'operació era superior a 7.5. A més, van observar una disminució progressiva de l'EE d' H_2S a mesura que s'incrementava el pH. Les EE van ser de 88 ± 2.0 , 76 ± 1.4 , 72 ± 1.8 i 61 ± 2.1 per pHs de 7.5, 8.2, 8.5 i 9.0, respectivament. D'altra banda, el pH d'operació d'un biofiltre percolador també pot influir en gran mesura sobre l'eliminació de l'EM. Wan i col. (2010) van estudiar l'efecte del pH sobre l'EE de concentracions de 4 mg L^{-1} d'EM a 30°C sobre una soca identificada com a *Lysinibacillus sphaericus*. Aquest bacteri utilitza l'EM com a font de carboni i energia. En experiments en discontinu van observar que l'EE augmentava gradualment de 70 a 96% amb l'increment del pH de valors de 3.0 a 7.0, i que disminuïa a 72% a pH de 8.0. L'EE més alta es va aconseguir a pH 7.0, degut a que la reacció de biodegradació de l'EM es veu significativament afectada per ambients marcadament alcalins o àcids per l'activitat inhibidora d'un enzim intracel·lular de la bactèria. Tenint en compte els rangs de pH reportats en aquests estudis, es va decidir fixar un rang de pH d'operació entre 7 i 7.5 per tal d'afavorir la degradació dels tres contaminants. Aquest control de pH es va dur a terme amb un sistema de control ON/OFF constituït per dues bombes que dosificaven HCl i NaOH 0.5 M.

Com es pot observar en les Figures 6.2a (biofiltre percolador amb el que s'ha fet la comparativa en l'apartat anterior) i 6.3a, no hi ha diferències significatives en l'EE de l' NH_3 , que es va mantenir per sobre del 99% durant tot el període operacional. No obstant, l'evolució de les espècies nitrogenades va ser diferent. Com s'ha comentat anteriorment, el BFP1 va nitrificar des de l'inici del període operacional i durant els primers 20 dies es va observar una tendència en augment de la concentració d' N-NO_3^- , al mateix temps que la concentració d' N-NH_4^+ disminuïa (Figura 6.2b). En canvi, en el BFP2 no es van detectar indicis significatius d'activitat nitrificant durant les dues primeres setmanes, probablement causades per inhibició per acumulació d'FA sobre els AOB, que en alguns dies de la posada en marxa va arribar a valors entorn als 8 mg N-FA L^{-1} . Per aquest motiu es va decidir reinocular el bioreactor el dia 20 d'operació

(marcat amb una fletxa a la Figura 6.3), però aquesta vegada es va mantenir l'inòcul en recirculació durant 48 h. Aquesta reinoculació es va dur a terme mesclant biomassa amoni oxidant (apartat 2.3.3) i el líquid del propi biofiltre en proporció 4:1 (v:v). A partir d'aquest dia es va observar un augment progressiu de la concentració d' N-NO_2^- fins a valors de $128 \text{ mg N-NO}_2^- \text{ L}^{-1}$ el dia 41 d'operació. Simultàniament, la concentració d' N-NH_4^+ va anar disminuint fins valors al voltant de $220 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$ el mateix dia 41. Aquestes mesures corresponen a valors de $0.09 \text{ mg N-FNA L}^{-1}$ i $1.64 \text{ mg N-FA L}^{-1}$, respectivament. Tenint en compte que Jubany i col. (2008) van reportar constants d'inhibició de $5.8 \text{ mg N-FA L}^{-1}$ pels AOB, $0.16 \text{ mg N-FNA L}^{-1}$ pels AOB, $0.78 \text{ mg N-FA L}^{-1}$ per la biomassa nitrit oxidant (NOB) i $0.02 \text{ mg N-FNA L}^{-1}$ pels NOB, és probable que la biomassa nitrificant estigués inhibida per ambdós compostos, FA i FNA, durant els primers 20 dies posteriors a la reinoculació. No obstant, els límits d'inhibició obtinguts en cada estudi són orientatius i en el present estudi la biomassa nitrificant va ser capaç de començar a nitrificar a partir del dia 35 en endavant, tot i tenir concentracions d' N-FA i N-FNA per sobre dels límits d'inhibició reportats per Jubany i col. (2008). És probable que la instal·lació d'un sistema de control de pH afavorís l'acceleració del procés de nitrificació.

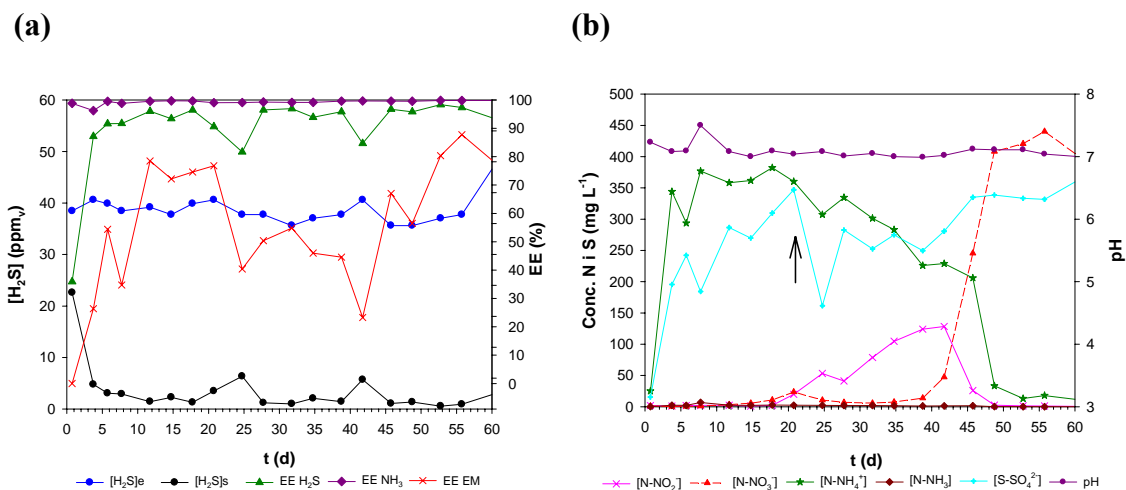


Figura 6.3 Evolució de la concentració d'entrada i sortida d'H₂S en fase gas i de l'eficàcia d'eliminació (EE) d'H₂S, EM i NH₃ (a) i de la concentració d'N-amoniac, N-amoni, N-nitrit, N-nitrat, S-sulfat i el pH en els lixiviats (b) del biofiltre percolador rebllit amb escuma de poliuretà amb control de pH.

Per tant, tal i com es va comprovar en el capítol 4, inocular amb un cultiu pre-adaptat contribueix a escurçar la duració de la posada en marxa. Ramírez i col. (2009b) van accelerar la posada en marxa d'un biofiltre percolador que tractava NH₃, degut al fet d'inocular amb un cultiu pur de *Nitrosomonas europaea* pre-adaptat. D'altra banda, en el mateix estudi de Ramírez i col. (2009b) es va comprovar que aconseguir una bona immobilització de la biomassa és de vital importància per assegurar el bon funcionament dels bioreactors. En aquest sentit, mantenir l'inòcul recirculant 24 h al

biofiltre percolador reblit amb escuma de poliuretà, no va ser suficient per aconseguir posar en marxa el procés de nitrificació, i es va requerir una nova reinoculació. Aquesta vegada l'estratègia d'inoculació va consistir en mantenir l'inòcul recirculant el doble de temps per assegurar una millor retenció de la biomassa al material de rebliment.

En el cas de l' H_2S , es van obtenir EE inicials pel BFP1 per sobre del 83%, que van augmentar a valors per sobre del 94% a partir del quart dia d'operació. En canvi, no es van mesurar EE de l' H_2S en el BFP2 per sobre del 90% fins el sisè dia d'operació. Probablement la major capacitat d'adsorció de la fusta d'àlber front a l'escuma de poliuretà (apartat 3.3.2) va contribuir a que el BFP1 pogués operar a EE de l' H_2S més elevades des del primer dia d'operació. A diferència del procés de nitrificació o de la oxidació d'EM, es va observar una estabilitat superior del procés d'oxidació d' H_2S . No obstant, el pH d'operació pot afectar negativament sobre l'EE d' H_2S , com s'ha explicat a l'inici del present apartat. Ramírez i col. (2009a), treballant amb un biofiltre percolador reblit amb escuma de poliuretà tractant H_2S , també van obtenir EE d' H_2S per sobre del 90% des de l'inici del període experimental. És probable que el fet d'inocular el bioreactor amb un cultiu de *Thiobacillus thioparus* escurés la durada de la posada en marxa. Tot i així, els bioreactors del present estudi, sense la utilització d'un cultiu pre-adaptat, van obtenir EE de l' H_2S per sobre del 90% el quart dia d'operació. Es torna a posar de manifest, com es va comprovar en el capítol 5, que no es necessari invertir temps en la preparació d'un cultiu sulfuro oxidant, ja que el baix percentatge de SOB presents als llots d'EDAR és suficient per posar en marxa el procés de sulfuro oxidació.

D'altra banda, pel que fa a l'eliminació de l'EM, es va observar un període d'aclimatació de 10 dies pels dos bioreactors. No obstant, mentre que el BFP1 va arribar a EE del 100%, en el BFP2 no es van superar EE per sobre del 80%. En comparació amb el resultats del capítol anterior, s'ha aconseguit escurçar el temps de posada en marxa a la meitat. Tenint en compte que An i col. (2010) van requerir un període d'adaptació de també 10 dies, inoculant amb un cultiu pre-adaptat, aquests resultats adquireixen encara més valor. Probablement, el fet de tenir un control de pH als bioreactors hagi contribuït a reduir la durada de la posada en marxa.

Passats els 10 dies de la posada en marxa, el BFP1 va mantenir EE de l'EM per sobre del 95%, en canvi, l'EE de l'EM del BFP2 va patir variacions significatives. Es va observar una caiguda de l'EE de l'EM el dia 20 d'operació. La reinoculació del dia 20 va afectar l'EE de l'EM, que va caure al voltant d'un 50% el dia 24. Es pot comprovar que l'EE de l'EM no va recuperar els valors obtinguts durant els dies 10-20 d'operació, coincidint amb l'augment de la concentració d' N-NO_2^- . Posteriorment, tan aviat com la concentració d' N-NO_2^- va disminuir (dia 45 d'operació), l'EE de l'EM es va recuperar gradualment fins arribar altra vegada a EE similars a les obtingudes després del període d'aclimatació. Per tant, és probable que el NO_2^- tingui algun tipus d'efecte inhibitori

sobre l'eliminació de l'EM. Aquest fet es confirmarà més endavant en els estudis d'efectes creuats (apartat 6.10.4.2).

En resum, tenir un bon sistema de control de pH contribueix en gran part a reduir les posades en marxa i millora el funcionament dels bioreactors. No obstant, l'estratègia d'inoculació també és un factor clau a tenir en compte, que tindrà una notable repercussió sobre processos, especialment sensibles, com el de nitrificació.

6.6 Estudi del funcionament dels biofiltres percoladors durant períodes llargs d'operació

En el present apartat es presenta el funcionament dels dos bioreactors durant tot el període experimental. La Taula 6.3 mostra els resultats de les capacitats i eficàcies d'eliminació dels tres contaminants per cada un dels bioreactors al llarg de les tres fases d'estudi. Cal dir que els resultats que es presenten són els valors obtinguts en estat estacionari (no s'han considerat posades en marxa ni els estudis d'efectes creuats).

Taula 6.3 Funcionament dels biofiltres percoladors durant el període experimental (valors promig ± desviacions estàndard)

Fase	Paràmetre	BFP1	BFP2
I	CE N-NH ₃ (g m ⁻³ h ⁻¹)	8.8 ± 1.1	9.4 ± 1.2
	EE NH ₃ (%)	99.8 ± 0.120	99.4 ± 0.742
	CE S-H ₂ S (g m ⁻³ h ⁻¹)	5.8 ± 0.62	5.9 ± 0.62
	EE H ₂ S (%)	98.3 ± 2.71	94.5 ± 4.03
	CE EM (g m ⁻³ h ⁻¹)	2.9 ± 1.4	2.7 ± 1.3
	EE EM (%)	98.1 ± 4.16	79.2 ± 4.95
II	CE N-NH ₃ (g m ⁻³ h ⁻¹)	5.4 ± 1.3	5.9 ± 1.5
	EE NH ₃ (%)	99.8 ± 0.220	99.8 ± 0.141
	CE S-H ₂ S (g m ⁻³ h ⁻¹)	15.1 ± 0.886	16.4 ± 1.80
	EE H ₂ S (%)	99.5 ± 0.623	97.7 ± 1.65
	CE EM (g m ⁻³ h ⁻¹)	3.0 ± 0.62	2.2 ± 0.70
	EE EM (%)	94.2 ± 7.43	63.4 ± 11.6
III	CE N-NH ₃ (g m ⁻³ h ⁻¹)	6.7 ± 0.60	6.4 ± 0.71
	EE NH ₃ (%)	99.7 ± 0.121	99.8 ± 0.230
	CE S-H ₂ S (g m ⁻³ h ⁻¹)	15.3 ± 0.251	14.6 ± 0.452
	EE H ₂ S (%)	99.7 ± 0.171	99.4 ± 0.160
	CE EM (g m ⁻³ h ⁻¹)	-	-
	EE EM (%)	-	-

A continuació es mostren les concentracions d'entrada i les EE dels tres contaminants al llarg del període experimental (Figura 6.4).

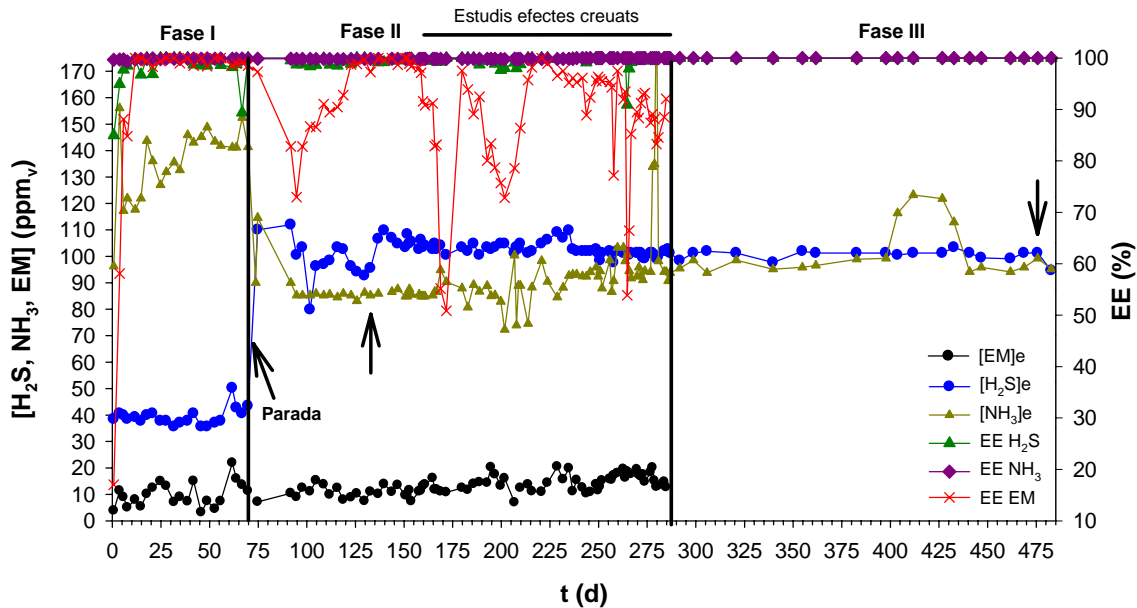


Figura 6.4 Evolució de les concentracions d'entrada d'H₂S, d'NH₃ i EM en fase gas i de l'eficàcia d'eliminació (EE) d'H₂S, NH₃ i EM al BFP1

Es poden diferenciar clarament les tres fases d'operació detallades a la Taula 6.3. Com es pot observar les EE de l'H₂S i de l'NH₃ es va mantenir per sobre del 90% durant gairebé els 483 dies d'operació. En canvi, l'EE de l'EM va augmentar progressivament durant la posada en marxa fins EE per sobre del 90% durant els primers 10 dies d'operació. El dia 71, marcat amb una fletxa a la Figura 6.4, es va aturar la planta durant 3-4 dies per tal de dur a terme millores en el muntatge (canvi de connexions de ferro per acer inoxidable, es van fer dos ports de mostreig a dues alçades, etc.). Després de l'aturada es va iniciar la fase II, en la que es van modificar les concentracions alimentades d'H₂S i NH₃. Com es pot observar, aquest canvi va afectar significativament l'activitat dels microorganismes que degradaven l'EM, disminuint l'EE al voltant d'un 20% el dia 91 d'operació. Progressivament es va recuperar l'EE de l'EM fins arribar a valors per sobre del 90% al voltant del dia 120. Cal dir que entre els dies 70 i 90 d'operació es van enregistrar problemes de funcionament de la sonda de pH, que van afectar l'EE de l'EM. Smet i col. (1996) van observar que el pH tenia una influència significativa sobre l'EE de COVS (compostos orgànics volàtils de sofre) com el dimetilsulfur (DMS) o el dimetildisulfur (DMDS), per tant, tenint en compte la similitud de l'EM amb aquests dos COVS, és probable que el pH pugui tenir un impacte significatiu sobre l'eliminació d'EM. D'altra banda, durant aquests dies (70-90) es va alimentar solució nutritiva sense els micronutrients habituals. És probable que aquest fet contribuís a accentuar la disminució de l'EE de l'EM observada, ja que diversos estudis han posat de manifest que l'addició de nutrients pot millorar el funcionament dels bioreactors (Prado i col., 2002; Song i col., 2003; Maestre i col., 2007). Els posteriors canvis en les EE d'H₂S i d'EM van ser deguts principalment als diversos experiments d'efectes creuats realitzats entre els dies 157 i 280 d'operació (apartat 6.10).

D'altra banda, el BFP1 va patir dues inundacions els dies 133 i 469 d'operació per colmatació del llit (marcades amb fletxes a la Figura 6.5). Durant les inundacions l'aport de contaminants es va mantenir actiu, mentre que la recirculació es va aturar. Per aquest motiu no es va tenir un control del pH ja que la fase líquida no es recirculava. Cal destacar que després de les dues inundacions, el material de rebliment es va desempacar, rentar parcialment i reempacar al bioreactor, i en el cas de la primera inundació, es va afegir nou material de rebliment (10% en pes) sense inocular per tal de mantenir un EBRT similar a l'inicial. Malgrat tot, les inundacions no van repercutir en una disminució de l'EE de cap dels tres contaminants. La Figura 6.5 mostra la incidència d'aquestes inundacions sobre la concentració de les espècies nitrogenades i de sofre mesurades a la fase líquida del BFP1.

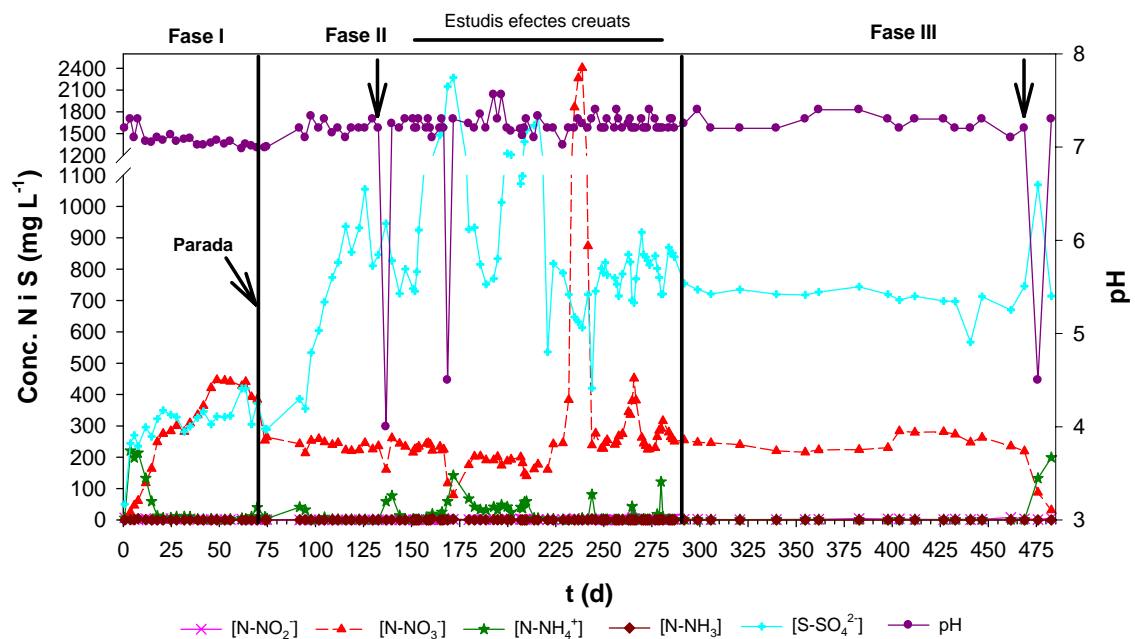


Figura 6.5 Evolució de la concentració d'N-amoniac, N-amoni, N-nitrit, N-nitrat, S-sulfat i el pH en els lixiviats del BFP1

A la Figura 6.5 es pot observar que les dues inundacions (dies 133 i 469) van provocar una disminució de la producció d' N-NO_3^- amb la conseqüent acumulació d' N-NH_4^+ . Pel que fa al procés de sulfuro oxidació es pot observar que la producció d' S-SO_4^{2-} va augmentar lleugerament, al voltant de $100 \text{ mg S-SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$, després de la inundació del dia 133, i es va observar un augment més significatiu fins a concentracions per sobre dels $1000 \text{ mg S-SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$ a la inundació del dia 469. Aquests increments van ser causats pel fet de no aturar l'aport d' H_2S durant els dies en que la recirculació dels lixiviats no va estar activa. Tan aviat com es va activar la recirculació, es va observar una acumulació d' S-SO_4^{2-} degut a l'oxidació d' H_2S , que va provocar una disminució del pH. Aquesta acumulació va ser molt més pronunciada després de la inundació del dia 469 degut als tres dies durant els quals el reactor va estar operant sense la recirculació activa.

D'altra banda, el BFP2, reblit amb escuma de poliuretà, va mostrar un comportament més sensible front als diversos incidents indicats amb fletxa a la Figura 6.6 (reinoculació el dia 20, parada de la planta el dia 70 i obturació de la bomba de recirculació el dia 136). Com es pot observar, les EE mesurades per l'EM van ser sistemàticament inferiors en comparació al BFP1. Durant la posada en marxa, com s'ha discutit amb anterioritat, és probable que la diferència de capacitats d'adsorció dels dos materials tingués un efecte directe sobre la diferència en les EE de l'EM. Posteriorment, durant l'operació normal dels dos bioreactors, és possible que la diferència en el hold-up (contingut en aigua), no mesurada, marqués aquesta diferència sobre les EE de l'EM obtingudes. És probable que el reactor reblit amb fusta d'àlber tingués un contingut en aigua superior en comparació al reactor reblit amb escuma de poliuretà, que implicaria també tenir una capacitat d'absorció superior. D'altra banda, es va descartar que la disminució de l'EE de l'EM el dia 90 d'operació fos deguda a l'augment de la concentració d'H₂S al reactor ja que, com es veurà en un apartat posterior (6.10.3.2), l'acumulació de sulfur no va causar efectes significatius sobre l'EE de l'EM. Per tant, és més probable, com s'ha comentat anteriorment, que aquesta disminució en l'EE de l'EM fos deguda al fet d'alimentar solució nutritiva sense micronutrients.

Les EE d'H₂S pel que fa al BFP2, tot i mantenir-se gairebé sempre per sobre del 90%, també van ser lleugerament inferiors a les mesures en el BFP1, probablement pels mateixos motius comentats amb anterioritat. En canvi, l'alta solubilitat de l'NH₃ va fer possible mantenir EE de l'NH₃ properes al 100% durant tot el període experimental (Taula 6.3).

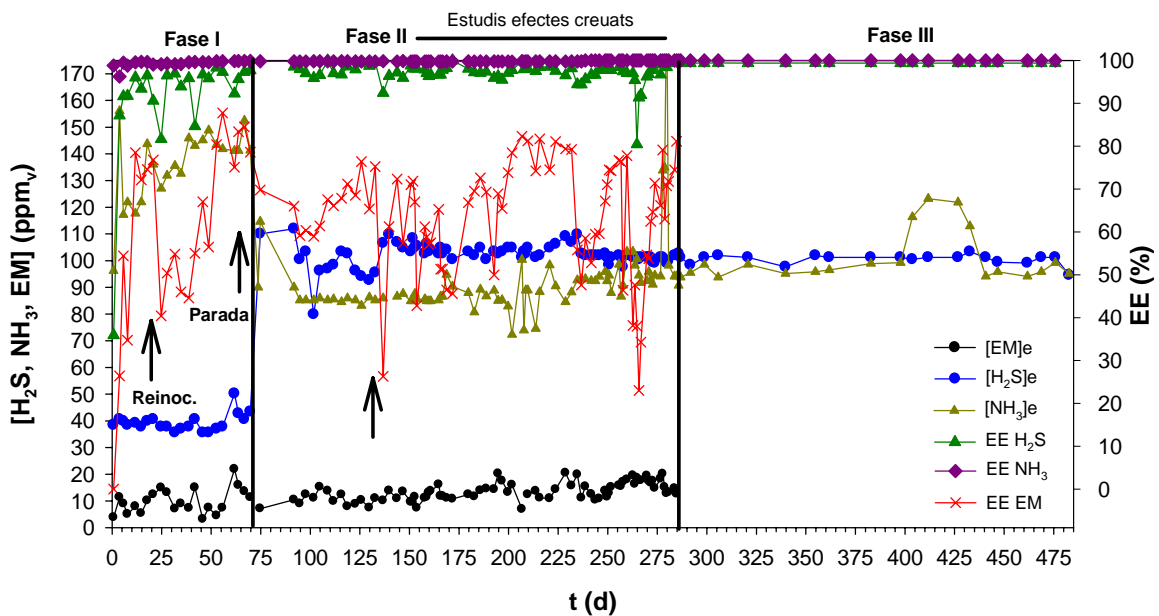


Figura 6.6 Evolució de les concentracions d'entrada d'H₂S, d'NH₃ i EM en fase gas i de l'eficàcia d'eliminació (EE) d'H₂S, NH₃ i EM al BFP2

Pel que fa a la nitrificació, es va observar un comportament del BFP2 completament diferent en comparació al BFP1 (Figura 6.7). El dia 20 d'operació (marcat amb una fletxa a la Figura 6.7) es va decidir reinocular el BFP2 degut a la gairebé inexistent activitat nitrificant. És probable, com s'ha discutit en l'apartat anterior, que no es recirculés l'inòcul el temps suficient per tal d'aconseguir adherir la biomassa sobre el material de reblliment. Es va observar una progressiva acumulació d' N-NO_2^- durant els posteriors 20 dies a la reinoculació. No obstant, a partir del dia 45 d'operació es van mesurar concentracions de N-NO_3^- similars en els dos bioreactors.

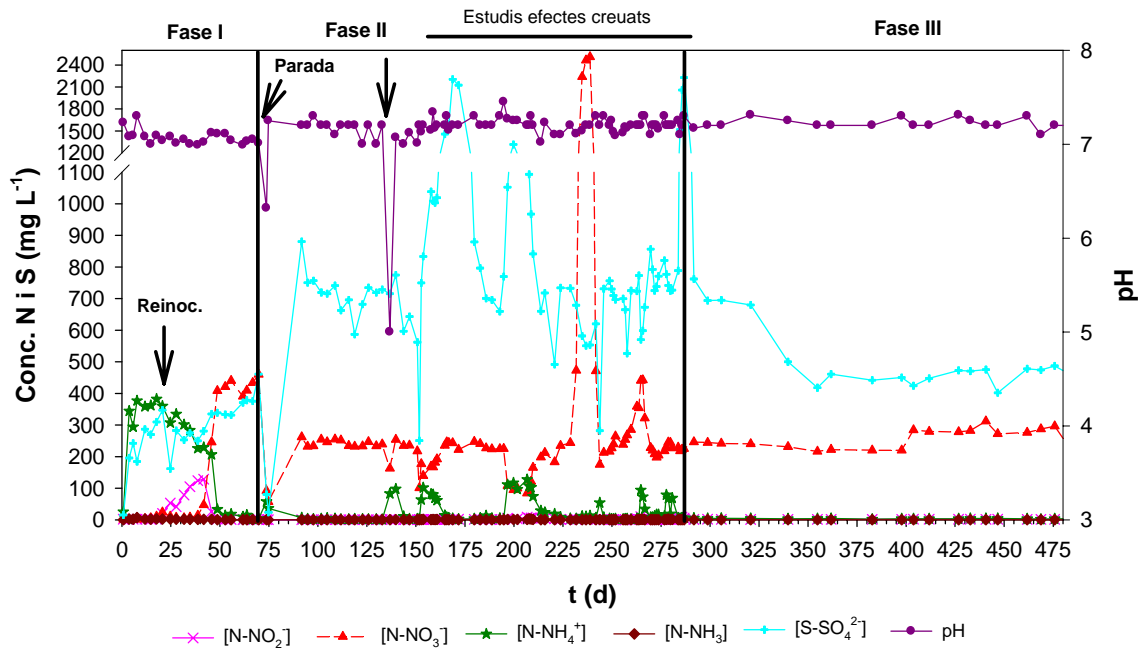


Figura 6.7 Evolució de la concentració d'N-amoni, N-nitrit, N-nitrat, S-sulfat i el pH en els lixiviats del BFP2

La parada de la planta del dia 70 va afectar greument la capacitat de nitrificació i sulfuro oxidació del BFP2. Com s'ha comentat amb anterioritat, la naturalesa inorgànica de l'escuma de poliuretà la fa més propensa a patir davallades importants sobre l'activitat dels diferents microorganismes durant els diversos incidents que pateixi el bioreactor. El contingut en aigua del reactor, per exemple, es veurà significativament afectat en incidents com ara la fallida de la bomba de recirculació, on el material de reblliment patiria un assecament molt més ràpid en comparació a d'altres materials degut a la baixa retentivitat d'aigua (apartat 3.2), que afectaria notablement sobre l'activitat dels microorganismes. A mode d'exemple, el dia 135 d'operació, la bomba de recirculació del BFP2 es va obturar i durant 10 hores la recirculació va romandre inactiva. Aquest incident va tenir un impacte sobre la concentració d' N-NO_3^- , que va disminuir un 24%. En canvi, durant la inundació del BFP1 el dia 133, on el biofiltre va estar gairebé 48 hores amb la recirculació inactiva i es va haver de desempacar, rentar i afegir material de reblliment nou sense inocular, es va observar una davallada de la concentració d' N-NO_3^- d'un 30%, similar a la del BFP2.

Pel que fa a la pèrdua de càrrega, el BFP2 no va superar valors de pèrdua de càrrega per sobre dels 3 mm ca m⁻¹ de material de rebliment durant tot l'estudi. En canvi, pel BFP1 es van mesurar pèrdues de càrrega mitjanes entre 2 i 6 mm ca m⁻¹ de material de rebliment durant tot el període operacional, tret dels dies previs a les dues inundacions patides els dies 133 i 469, on es va observar un increment progressiu de la pèrdua de càrrega fins a valors de 23 i 28 mm ca m⁻¹ el dia abans de la inundació, respectivament.

Com s'ha comprovat en aquest apartat, els biofiltres percoladors són una bona opció pel tractament de mescles complexes. No obstant, pel que fa a l'estabilitat del material de rebliment a llarg termini, la fusta d'àlber pot causar més problemes operacionals que l'escuma de poliuretà degut a la seva naturalesa orgànica. La progressiva biodegradació del propi material pot provocar, com s'ha observat en aquest estudi, la compactació del llit, que pot dur a la fallida del sistema. D'altra banda, la baixa retentivitat mesurada per l'escuma de poliuretà en el capítol 3, podria ser la causant de la mesura sistemàtica d'EE d'EM més baixes d'aquest bioreactor en comparació al biofiltre reblit amb fusta d'àlber. Podria ser que el bioreactor reblit amb el material inorgànic no estigués ben regat i/o que la taxa de recirculació fos massa baixa. En canvi, l'eliminació d'H₂S i d'NH₃ a ambdós bioreactors va ser similar i, tret d'incidències puntuals, sota condicions estacionàries es van observar produccions de NO₃⁻ i SO₄²⁻ molt similars.

6.7 Influència del EBRT sobre el funcionament dels biofiltres

Es va estudiar l'efecte de la variació del EBRT sobre l'eliminació dels tres contaminants (Figura 6.8). Els valors dels EBRT estudiats van oscil·lar entre 31 i 5 s. Aquests experiments es van dur a terme incrementant el cabal de gas però mantenint la mateixa concentració dels contaminants a l'entrada del biofiltre.

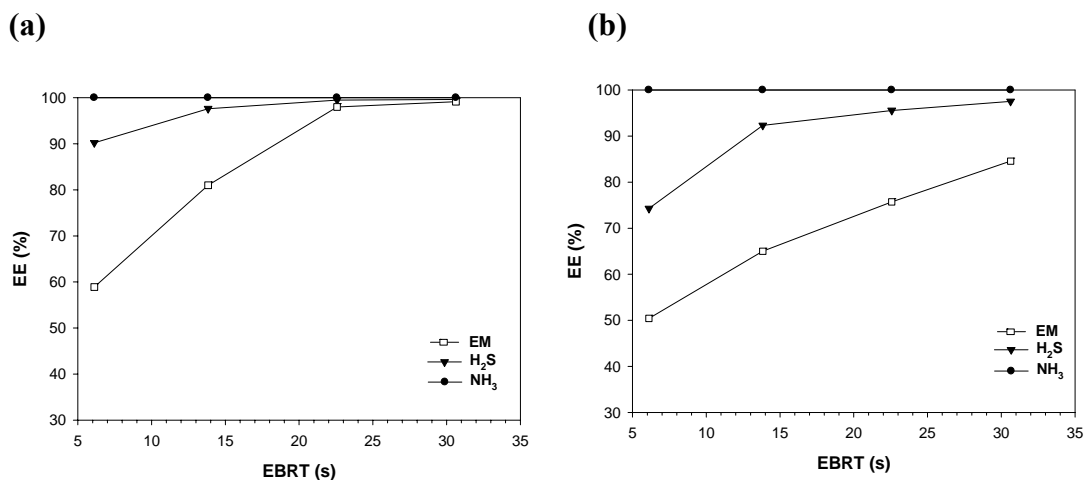


Figura 6.8 Efecte del EBRT sobre les eficàcies d'eliminació de l'EM i l'H₂S pel biofiltre BFP1 (a) i pel BFP2 (b)

Com es va observar en el capítol 5, l'EE de l'NH₃ no es va veure afectada per la disminució de l'EBRT i es va mantenir per sobre del 99% en els dos biofiltres. Als EBRT més baixos (6.1 i 5.6 s a BFP1 i BFP2, respectivament), es van arribar a eliminar càrregues de fins a 42.2 i 46.3 g N-NH₃ m⁻³ h⁻¹, mantenint una EE per sobre del 99% en BFP1 i BFP2, respectivament. El fet d'arribar a EBRT més baixos i de treballar a càrregues superiors a les del capítol 5 va permetre arribar a CE superiors. No obstant, sota aquestes condicions no es va avaluar si l'eliminació era físico-química o biològica. Tot i així, com s'ha discutit prèviament, l'eliminació de compostos tant solubles com l'NH₃ està relacionada directament amb la capacitat d'absorció del biofiltre. Aquesta capacitat ve marcada majoritàriament pel contingut en aigua en el llit i pel temps de residència hidràulic. Per tant, si en cap dels dos estudis (capítols 5 i 6) s'ha observat una disminució de l'EE de l'NH₃, és degut a que no s'ha arribat a superar la capacitat màxima d'absorció dels bioreactors. En aquest sentit, hi ha estudis en els que s'ha arribat a CE màximes superiors a les del present estudi; Jiang i col. (2009c), operant amb un biofiltre percolador tractant H₂S i NH₃ a un EBRT de 8 s, van obtenir CE màximes de fins a 107.8 g N-NH₃ m⁻³ h⁻¹, que corresponen a una EE del 96%. D'entre d'altres factors, el fet de treballar a cabals de recirculació 1 ordre de magnitud majors (1.2 L min⁻¹ front als 130 mL min⁻¹ del present estudi) implica continguts en aigua superiors al llit i en conseqüència capacitats d'absorció majors. No obstant, cal tenir en compte que Jiang i col. (2009c) operaven a un temps de residència hidràulic de 5 dies front als 0.5 dies del present estudi, que tot i ser 10 vegades superior no va tenir cap efecte negatiu sobre els processos de biodegradació dels contaminants.

En referència a l'H₂S i l'EM, la disminució de l'EBRT va afectar sobre les EE d'ambdós contaminants. Pel que fa a l'EM, tot i partir d'EE diferents, els dos bioreactors van patir una davallada entorn al 40% respecte la inicial, quan es va operar a l'EBRT més baix. Mentre que l'EE del BFP1 va caure del 99 al 59% disminuint l'EBRT de 30.6 a 6.1 s, l'EE del BFP2 va caure de valors del 85 al 50%, disminuint l'EBRT de 28.3 a 5.6 s. Aquests resultats corresponen a CE màximes de 8.1 g EM m⁻³ h⁻¹ i 7.6 g EM m⁻³ h⁻¹, pels BFP1 i BFP2, respectivament. A la Figura 6.9 es mostra la influència de la càrrega d'EM front les CE durant tot el període operacional pels dos bioreactors. Es pot observar que sistemàticament el BFP2 no va arribar a EE del 100%. No obstant, el valor màxim de CE obtingut durant els estudis d'EBRT va ser similar.

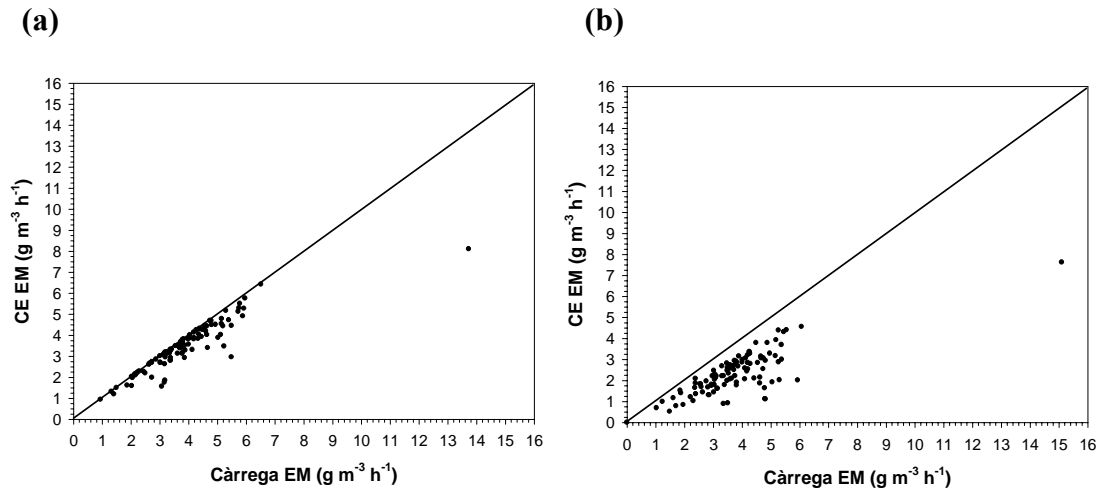


Figura 6.9 Representació de la càrregues d'EM front les CE durant tot el període operacional pel BFP1 (a) i pel BFP2 (b)

Si es comparen els resultats obtinguts per l'EM en el BFP1 amb els obtinguts per la fusta d'álber i la fusta de pi al capítol 5, es pot observar una millora significativa. Sota condicions molt similars de càrrega d'EM, mateixa velocitat de recirculació de la fase líquida i pHs estables al voltant de la neutralitat, es van mesurar EE de l'EM del 53 i 66% pels bioreactors reblits amb fusta d'álber i fusta de pi del capítol 5, respectivament, mentre que en el present estudi es va mesurar una EE del 81% pel BFP1 reblit amb fusta d'álber, operant a EBRT de 12.2, 14.9 i 13.8 s, respectivament. És probable que l'addició d'una solució nutritiva, el control de pH, una major activitat microbiana i l'estabilitat de la planta, que fins el moment dels estudis d'EBRT no va patir cap incident operacional, contribuïssin a obtenir EE d'EM superiors a les obtingudes en el capítol 5. No obstant, es segueix estant molt lluny de les altes CE aconseguïdes per An i col. (2010), on es van obtenir valors de fins a $38.4 \text{ g EM m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ operant a EBRT de 83 s. Com es va discutir en el capítol anterior, és probable que el fet de treballar a EBRT tan baixos limités la transferència de matèria. D'altra banda, cal tenir en compte que les emissions de COVS com l'EM habitualment no superen valors de concentració d'1 ppm_v. A mode d'exemple, Hort i col. (2009) van mesurar concentracions emeses en piles de compostatge de residus sòlids urbans entre 0 i 16 ppb_v d'EM. Aquests valors de concentració tan baixos no faciliten la seva eliminació, ja que l'escassa diferència entre les concentracions a la fase líquida i a la fase gas provoquen també problemes de transferència de matèria.

Pel que fa a l'H₂S, es pot observar en la Figura 6.8 una caiguda de l'EE d'H₂S, operant als EBRT més baixos, del 10 i 14% en els BFP1 i BFP2, respectivament. En el present estudi es va arribar a CE màximes de 29.7 i 26.9 g S-H₂S m⁻³ h⁻¹, pel BFP1 i BFP2, corresponent a EE del 90 i 74%, respectivament (Figura 6.8 i 6.10). Comparant els resultats del BFP1 amb el resultats obtinguts en el capítol 5 sota condicions d'operació similars, es pot observar que les EE de l'H₂S van ser de 98% pel BFP1 i 88 i 86% pels

biofiltres rebllits amb fusta d'àlber i fusta de pi del capítol 5, respectivament. Altra vegada s'han obtingut millors resultats en quant a l'EE del contaminant, probablement pels mateixos motius anteriorment esmentats.

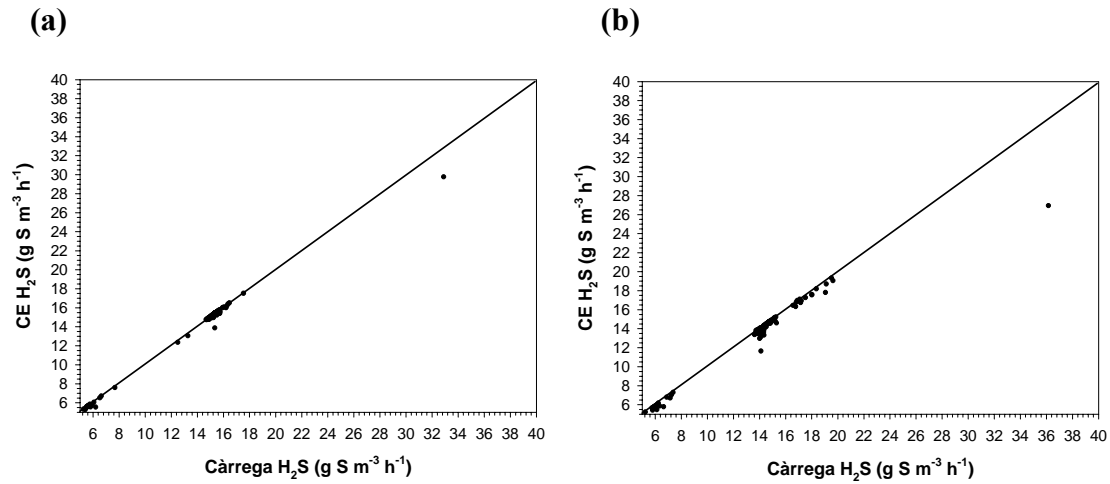


Figura 6.10 Representació de la càrregues d' H_2S front les CE durant tot el període operacional pel BFP1 (a) i pel BFP2 (b)

En diversos estudis s'ha emprat escuma de poliuretà pel tractament d' H_2S (Gabriel i Deshusses, 2003; Ramírez i col., 2009a). Gabriel i Deshusses (2003), operant amb un biofiltre percolador industrial rebllit amb escuma de poliuretà, van aconseguir CE d' H_2S de $80.5 \text{ g S-H}_2\text{S m}^{-3} \text{h}^{-1}$, corresponent a EE per sobre del 90%, operant a EBRT de 1.6 s. Es va arribar a eficàcies tant elevades d'eliminació probablement pel fet d'aconseguir elevades velocitats de transferència de massa degudes a l'alta àrea superficial del material de reblliment i a l'elevadíssima velocitat del gas (6480 m h^{-1}). Adicionalment, el fet de treballar sota condicions favorables d'operació (addició de nutrients, control de pH) és probable que contribuís a obtenir CE tant elevades. En el cas del present estudi, tot i treballar a fluxos de recirculació alts en comparació a l'estudi de Gabriel i Deshusses (2003), $1.34 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{h}^{-1}$ i $0.18 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{h}^{-1}$, respectivament, és probable que el fet d'operar a velocitats del gas molt menors (53.4 m h^{-1}) limités el sistema per transferència de massa. En aquest sentit, Kim i Deshusses (2005), van estudiar, entre d'altres paràmetres, l'efecte de la velocitat de recirculació de la fase líquida en un biofiltre percolador rebllit amb escuma de poliuretà. Es va comprovar que a velocitats baixes del gas (4000 m h^{-1}), la transferència de massa de la fase gas a la líquida era el factor limitant i la velocitat de recirculació no tenia cap efecte sobre les CE de l' H_2S . En canvi, a velocitats del gas elevades ($8000\text{-}9000 \text{ m h}^{-1}$), la limitació per transferència de massa de la fase gas a la líquida era negligible i la limitació venia marcada per la transferència del líquid al biofilm i l'increment de la velocitat de recirculació tenia un

efecte positiu sobre la CE d'el H_2S . D'acord a les dades de Kim i Deshusses (2005) es confirma que la limitació va ser per transferència de massa del gas al líquid.

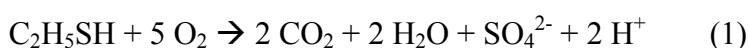
En aquests experiments d'EBRT s'ha comprovat que el sistema està limitat per transferència de matèria de la fase gas a la líquida. No obstant, cal tenir en compte que si durant un període de temps es disminueix progressivament l'EBRT, la major disponibilitat de substrat incrementaria progressivament la densitat microbiana al biofiltre, que acabaria repercutint en CE superiors a les aconseguides en aquest estudi. Per tant, es podria parlar d'una limitació biològica en bioreactors, que almenys durant els estudis d'EBRT no seria la primera explicació a les limitacions observades.

6.8 Producció de CO_2

La producció de CO_2 en un biofiltre permet avaluar l'activitat biològica existent, ja que la biodegradació de COVs, sota condicions aeròbies, porta associada una producció de CO_2 . En casos on s'utilitzen materials orgànics com a material de rebliment serà necessari treballar a concentracions de contaminant relativament altes (Lu i col., 2004; Álvarez-Hornos i col., 2007) per tal de poder discernir si els canvis en la producció de CO_2 són deguts a la biodegradació d'algun compost orgànic o a la biodegradació del propi material de rebliment. Estudis com el de Jones i col. (2004) van utilitzar aquesta mesura com a eina d'avaluació de la degradació del medi. Ponsá i col. (en premsa, 2011) van comprovar que, d'entre 10 materials orgànics, les restes de poda (mescla de fustes de diferents arbres) van ser el material amb el contingut en carboni orgànic biodegradable més baix, i en conseqüència el material més lentament biodegradable. És per això que s'utilitza com agent estructurant. No obstant, en el present estudi, el fet de recircular una solució líquida constantment va contribuir a la biodegradació del material, evidenciada per les altes produccions de CO_2 .

En el present estudi es va fer un seguiment de la concentració de CO_2 als biofiltres. El fet de treballar amb un material orgànic en el BFP1 i amb càrregues d'entrada d'EM baixes va dificultar l'avaluació de l'activitat biològica al biofiltre amb la mesura del CO_2 . En canvi, pel BFP2, reblit amb un material inorgànic, les mesures es van relacionar majoritàriament a la biodegradació de l'EM.

A continuació es presenta la reacció de biodegradació per l'EM assumint que no es té limitació d'oxigen (An i col., 2010).



La concentració d'entrada d'EM es va mantenir a valors de 12.8 ± 3.4 ppm_v EM, corresponent a una càrrega d'entrada de 3.7 ± 1.2 g EM m⁻³ h⁻¹. Si es considera que tot l'EM es degrada biològicament, es generarien concentracions mitjanes de CO₂ de 46.1 mg m⁻³ (4.9 g m⁻³ h⁻¹). En la Figura 6.11 es mostra la producció de CO₂ durant tot el període operacional. Com es pot observar, el BFP1 va mostrar produccions sistemàticament superiors a les del BFP2 pel fet d'operar amb un material de rebliment orgànic. Deixant de banda la posada en marxa, on es van mesurar les produccions de CO₂ més elevades, la resta del període operatiu es van obtenir produccions de CO₂ de 148 ± 49 mg m⁻³. En el BFP2, sense considerar el valors negatius, aquests valors de producció de CO₂ van ser de 22 ± 14 mg m⁻³. Primer de tot, es confirma l'eliminació biològica de l'EM en BFP2, ja que en cas contrari, no s'haguessin obtinguts produccions de CO₂ positives. D'altra banda, cal tenir en compte que les altes desviacions obtingudes en les mesures van ser degudes principalment al fet de no poder realitzar les mesures de CO₂ simultàniament degut a que només es disposava d'un sensor, per tant, les variacions en la concentració de CO₂ a l'entrada podien afectar significativament sobre el càlcul de la producció. D'altra banda, cal destacar que la contribució del CO₂ mesurat en la fase líquida com a carboni inorgànic total no va tenir un pes significatiu en els balanços de carboni, ja que les concentracions van romandre per sota de 2 mg L⁻¹ durant tot el període operatiu.

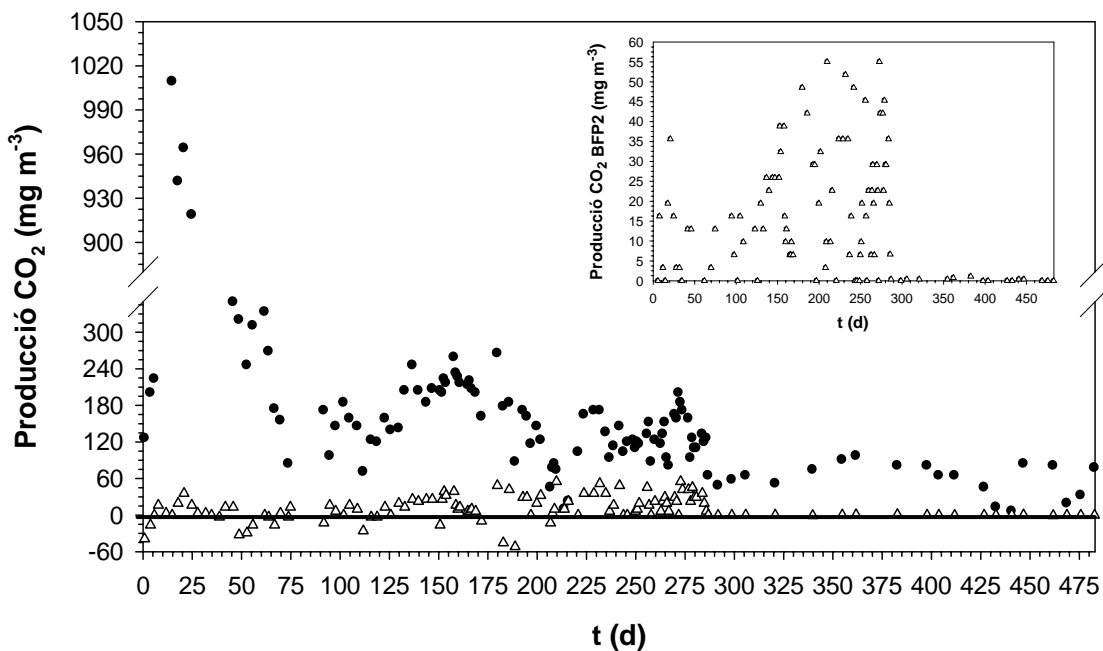


Figura 6.11 Producció de CO₂ (mg m⁻³) a BFP1(●) i BFP2 (Δ)

Tot i les limitacions d'aquestes dades, com s'observa en l'ampliació de la producció de CO₂ al BFP2 en la Figura 6.11, la caiguda de la producció el dia 284 d'operació, que coincideix amb l'aturada en l'aport d'EM, confirmen que l'eliminació d'EM era

biològica i no físico-química davant la impossibilitat de mesurar l'EM en la fase líquida.

6.9 Perfils d'eliminació dels contaminants als bioreactors

Amb l'objectiu d'avaluar la contribució de cada secció dels biofiltres en l'eliminació de cada contaminant, es va mesurar la concentració d' NH_3 , H_2S i EM a diferents alçades dels dos bioreactors. La Figura 6.12 mostra els perfils d'eliminació dels tres contaminants obtingut el dia 153 d'operació. Els punts de mostreig estaven a 15 (sector 1), 30 (sector 2) i 50 cm (sector 3) de l'entrada de gas als bioreactors. Com era d'esperar, es va comprovar que el primer sector dels dos bioreactors era el més actiu en quan a l'eliminació d' NH_3 i H_2S , indicant que el biofiltre podria tractar càrregues més altes de les que s'estaven alimentant sota aquestes condicions. A priori, aquest comportament era previsible ja que a l'entrada dels bioreactors hi ha una disponibilitat major de substrat i en conseqüència molt probablement més creixement. Malhautier i col. (2003) van observar perfils de concentració similars en un biofiltre tractant una mescla d' NH_3 i H_2S , on el primer sector dels bioreactors eliminava més del 70% dels dos contaminants.

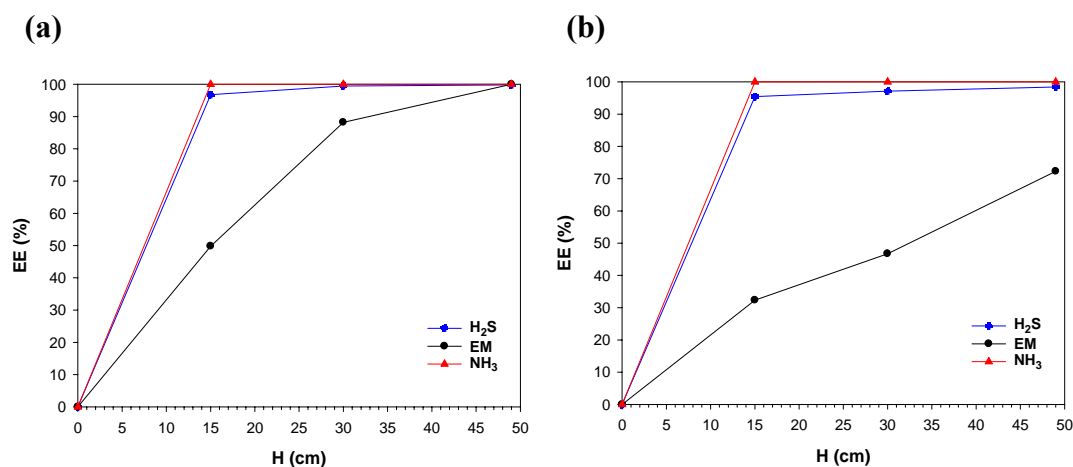


Figura 6.12 Evolució de l'eficàcia d'eliminació (EE) d' NH_3 , H_2S i EM al llarg dels bioreactors pel BFP1 (a) i pel BFP2 (b)

Pel que fa a l'EM, el primer sector de BFP1 i BFP2 va contribuir en un 49 i un 44% en l'eliminació de l'EM, respectivament, mentre que els altres dos sectors van jugar un paper significatiu en quan a l'EE global (càlculs de les contribucions realitzats respecte a l'EE total aconseguida per cada reactor). Els percentatges d'eliminació d'EM al BFP1 van ser de 49, 39 i 12% en els sectors 1, 2 i 3, respectivament. En canvi, en el BFP2, la contribució de cada sector va ser del 44, 19 i 37%, respectivament. Com es pot observar, els sectors 2 i 3 dels dos bioreactors contribueixen en més d'un 50% de

l'eliminació total de l'EM. Aquest resultat tenen coherència amb el que s'ha observat en diversos estudis on s'ha comprovat que l'H₂S es degrada preferencialment per sobre d'altres compostos orgànics de sofre (Cho i col., 1992; Wani i col., 1999) degut a que el procés d'oxidació de l'H₂S és més productiu a nivell energètic (Smet i col., 1998). A més, Cho i col. (1991) i Smet i col. (1998), van comprovar que la velocitat de degradació decreixia en ordre H₂S > Metantiol (MT) > DMDS > DMS, i tenint en compte l'estructura atòmica de l'EM és similar a la del MT, amb la diferència de presentar un grup etil en comptes d'un metil, té sentit que no s'elimini el 100% de l'EM en el primer sector. En un estudi de Galera i col. (2008), on es tractava una mescla d'NH₃, H₂S i toluè, es va observar també que l'eliminació del toluè no es duia única o principalment en el primer sector, sinó que la resta de sectors contribuïen de manera significativa.

En la Figura 6.13 es mostra la producció de CO₂ als diferents sectors dels dos bioreactors. Cal dir primerament que el BFP1 està reblit amb un material de rebliment d'origen orgànic que, per tant, no ajuda a discernir entre la producció de CO₂ associada a l'eliminació biològica d'EM o a la degradació del material. En tot cas, en el BFP2, reblit amb un material inorgànic, la producció de CO₂, estarà majoritàriament relacionada a la biodegradació de l'EM. Com es pot observar, aquesta producció va ser significativa principalment al sector 2, on es va mesurar el 67% de la producció total de CO₂ al bioreactor, mentre que els sectors 1 i 3 van contribuir en un 24 i 9%, respectivament. El fet que l'H₂S i l'NH₃ s'eliminïn al primer sector porta associat una disminució del pH en aquest primer sector, que probablement no afavoreixi l'activitat d'una fracció de la biomassa degradadora d'EM. Per aquest motiu aquest consorci microbià es probable que s'hagi desenvolupat primordialment al sector 2, on el pH és probablement més proper a la neutralitat. No obstant, si ens fixem en la Figura 6.12, el sector 2 és el que té una contribució més baixa pel que fa a l'eliminació d'EM. Per tant, calen futures investigacions per tal d'aportar més informació sobre l'estratificació als bioreactors amb l'objectiu de relacionar-la amb l'eliminació dels contaminants. Dels resultats obtinguts en aquest estudi es pot parlar de tendències similars pel BFP2 entre l'eliminació d'EM i la producció de CO₂ i de la confirmació de que els dos bioreactors estan limitats per transferència de matèria, com s'observa a la Figura 6.12, mentre que l'eliminació d'H₂S i NH₃ està limitada biològicament o per reacció.

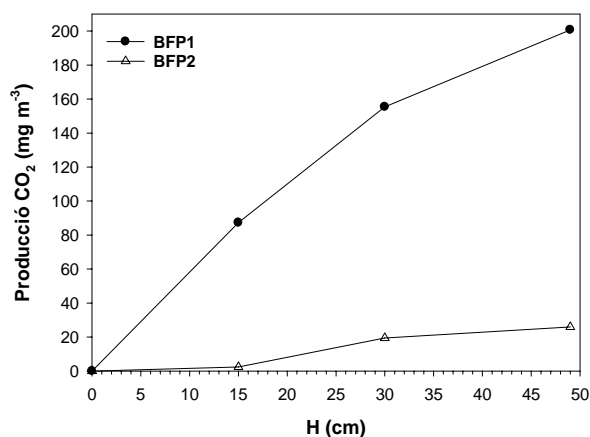


Figura 6.13 Perfils de producció de CO₂ pel BFP1 i pel BFP2

6.10 Estudis d'efectes creuats entre els 3 contaminants sobre el seu tractament

Com és sabut, les poblacions SOB, AOB i NOB poden inhibir-se per substrat, així com per algun tipus d'inhibicions creuada per altres subproductes com el SO₄²⁻ sobre SOB (Yang i Allen, 1994; Jin i col., 2005) o FA o FNA sobre AOB o NOB (Baquerizo i col., 2005). Per aquest motiu, l'estudi en profunditat dels possibles efectes creuats existents amb cada espècie permetrà avaluar el seu impacte sobre l'eliminació dels altres contaminants.

6.10.1 Disseny experimental

A partir del dia 70 en endavant es van alimentar les següents concentracions en la fase gas durant la resta del període experimental: 90.0 ± 6.5 ppm_v d'NH₃, 102.5 ± 2.4 ppm_v d'H₂S i 14.3 ± 3.3 ppm_v d'EM, que corresponen a càrregues d'entrada de 5.9 ± 0.5 g N-NH₃ m⁻³ h⁻¹, 15.4 ± 0.3 g S-H₂S m⁻³ h⁻¹ i 4.2 ± 1.0 g EM m⁻³ h⁻¹. Els estudis creuats es van dur a terme als biofiltres entre els dies 155 i 280 d'operació, incrementant de forma esglaonada la concentració en l'aigua de renovació de les 5 espècies estudiades (S²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻ i NH₄⁺), per tal de tenir un control més acurat de les concentracions en la fase líquida. A la Taula 6.4 es mostren les concentracions de les espècies de N i S a la fase líquida a l'inici i al final de cada esglaó de concentració. Pel que fa als estudis amb S, durant els experiments A-C, la concentració d'S-SO₄²⁻ es va incrementar en tres esglaons de 367, 1011 i 1696 mg S L⁻¹, mentre que els experiments D i E, la concentració de S²⁻ es va incrementar en una rampa de concentració de 468 i 841 mg S L⁻¹.

Anàlogament, es van dur a terme tres sèries d'experiments incrementant les concentracions d' NO_3^- , NO_2^- i NH_4^+ en l'aigua de renovació. Es van fer dos esglaons d' N-NO_3^- de concentracions de 610 i 2490 mg N L^{-1} en els experiments F i G, mentre que es van dur a terme quatre esglaons d' N-NO_2^- de concentracions de 25, 75, 160 i 310 mg N L^{-1} en els experiments H-K. Finalment, durant els experiments L i M, dos esglaons de concentracions de 100 i 300 mg N L^{-1} van ser suficients per tal d'avaluar l'impacte d' NH_4^+ sobre l'eliminació dels contaminants.

Els valors de concentració màxima provats en aquests experiments es van escollir tenint en compte que operant a baixes càrregues de contaminants i tenint un bon control de purga no s'haurien de superar concentracions per sobre de les màximes testades.

Taula 6.4 Concentracions de les espècies de S i N en els biofiltres percoladors sota condicions estacionàries durant els experiments d'efectes creuats. (Inic. indica la concentració inicial abans de començar els esglaons de concentració)

Exp.	Dies	Concentració de les espècies a l'aigua de renovació (mg S L ⁻¹ , mg N L ⁻¹)					Concentració de les espècies dins dels reactors sota condicions estacionàries (mg S L ⁻¹ , mg N L ⁻¹)									
		SO ₄ ²⁻	S ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻		S ²⁻		NO ₃ ⁻		NO ₂ ⁻		NH ₄ ⁺	
							BFP1	BFP2	BFP1	BFP2	BFP1	BFP2	BFP1	BFP2	BFP1	BFP2
Inic.		40	0	0.5	1.2	2.1	845	728	<0.5	<0.5	233	233	0.4	0.8	4.0	4.0
A	155-171	367	0	1.1	1.3	2.6	1158	1019	<0.5	<0.5	221	225	1.2	0.9	10	8.1
B		1011	0	0.8	0.9	2.3	1552	1578	<0.5	<0.5	222	233	1.9	1.3	12	5.5
C		1696	0	1.3	1.5	2.7	2270	2124	<0.5	<0.5	79	231	1.8	1.1	140	2.5
Inic.			38	0	0.9	1.3	2.6	800	714	<0.5	<0.5	201	225	1.5	1.1	32
D	194-216	39	468	1.0	1.2	2.6	1097	1093	<0.5	1.7	181	89	2.3	4.9	37	110
E		40	841	0.5	0.5	2.3	1751	-	5.8	-	176	-	2.0	-	5.2	-
Inic.			40	0	0.9	0	2.5	787	732	<0.5	<0.5	245	243	0.7	0.9	1.8
F	230-238	38	0	610	0.6	2.6	719	679	<0.5	<0.5	382	472	2.3	1.0	0.8	3.5
G		39	0	2490	0.9	2.6	613	553	<0.5	<0.5	2404	2480	1.6	1.4	5.8	13
Inic.		40	0	1.2	0.7	2.5	782	710	<0.5	<0.5	245	230	1.1	1.0	2.1	3.2
H	255-265	39	0	1.3	25	2.6	752	665	<0.5	<0.5	249	253	0.5	0.8	1.3	2.7
I		40	0	0.8	75	2.4	784	725	<0.5	<0.5	274	285	1.3	0.7	1.6	1.7
J		41	0	0.6	160	2.7	822	770	<0.5	<0.5	335	354	1.2	1.4	1.0	2.3
K		38	0	1.0	310	2.6	692	598	<0.5	<0.5	451	442	4.0	3.6	13	74
Inic.			39	0	0.7	0.6	2.6	813	770	<0.5	<0.5	227	204	1.1	0.9	1.9
L	276-279	40	0	1.3	0.9	100	773	741	<0.5	<0.5	285	245	1.2	1.0	7.5	70
M		40	0	1.4	0.6	300	719	-	<0.5	<0.5	291	-	1.6	-	125	-

6.10.2 Paràmetres d'avaluació

Els percentatges de nitritació i nitratació es van calcular segons les equacions 6.1 i 6.2, respectivament, on $m(\text{NO}_2^-)_l$ i $m(\text{NO}_3^-)_l$ són les masses totals de nitrit i nitrat recuperades en els lixiviatos en un període de temps determinat i $m(\text{N-lxiviat})_l$ és el nitrogen total mesurat en els lixiviatos durant el mateix període de temps. D'altra banda, els efectes creuats sobre l'H₂S i l'EM es van avaluar en termes d'EE, degut a que el sofre elemental no es va mesurar i la producció de SO₄²⁻ pot estar associada a la biodegradació de l' H₂S i/o de l'EM.

$$\text{Percentatge de nitritació} = \frac{m(\text{NO}_2^-)_l + m(\text{NO}_3^-)_l}{m(\text{N-lxiviat})_l} \cdot 100 \quad \text{Eq. 6.1}$$

$$\text{Percentatge de nitratació} = \frac{m(\text{NO}_3^-)_l}{m(\text{NO}_2^-)_l + m(\text{NO}_3^-)_l} \cdot 100 \quad \text{Eq. 6.2}$$

6.10.3 Estudis amb espècies de sofre

En aquest experiment es va avaluar l'efecte d'alimentar diferents concentracions de dos espècies diferents (SO₄²⁻ i S²⁻) sobre l'eliminació d'NH₃, H₂S i EM en els dos bioreactors. Durant 16 dies, la concentració d'S-SO₄²⁻ es va augmentar de forma esglaonada en tres esglaons de 367, 1011 i 1696 mg S L⁻¹. La Figura 6.14 mostra l'estratègia seguida per a dur a terme els esglaons de concentració d'S-SO₄²⁻ (a) i S²⁻ (b) en els bioreactors, en aquest cas pel BFP1. Cal destacar que la concentració basal d'S-SO₄²⁻, marcada amb una fletxa, mesurada abans de dur a terme el primer esglaó de concentració, correspon al S-SO₄²⁻ produït per la biodegradació de l'H₂S alimentat en fase gas. Com es pot observar la concentració d'S-SO₄²⁻ augmenta en relació a l'esglaó fet, ja que és un producte final de degradació que no es pot oxidar més. En canvi, la concentració d'S²⁻ disminueix degut al seu consum pels SOB, excepte en l'experiment E, on s'acumula en la fase líquida.

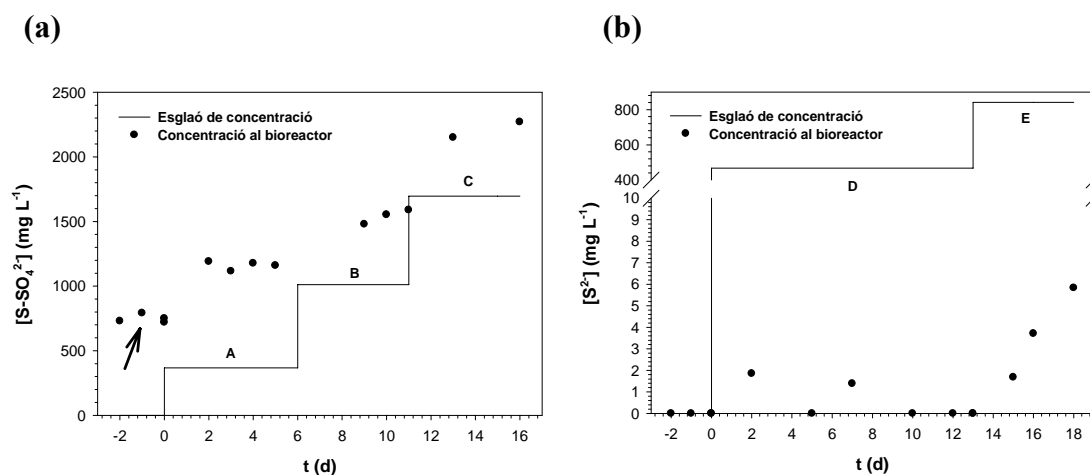


Figura 6.14 Evolució de la concentració d'S-SO₄²⁻ (a) i S²⁻ (b) al BFP1 durant els experiments d'efectes creuats amb les espècies de sofre

Al final de l'estudi amb SO₄²⁻, la concentració d'S-SO₄²⁻ es va disminuir al valor original de 40 mg S L⁻¹ i la concentració d'S-S²⁻ es va augmentar en dues rampes de concentració de 468 i 841 mg S L⁻¹. Es va decidir dur a terme aquest experiment amb rampes de concentració, en comptes d'esglaons, degut a que en estudis com el de Esøy i col. (1998) es va observar un efecte negatiu sobre el procés de nitrificació a concentracions de S²⁻ tant baixes com 0.5 mg L⁻¹. D'aquesta manera l'augment de la concentració es fa de manera progressiva i es pot actuar amb més rapidesa en cas d'observar alguna davallada important de l'eficàcia d'algun dels processos de biodegradació. Les EE i els percentatges de nitrificació i nitratació abans de cada esglaó (abreviat com Inic. a les Taules 6.4 i 6.5), s'han calculat sota condicions d'estat estacionari, i els resultats del final de cada etapa s'han resumit a la Taula 6.5.

Taula 6.5 Efecte del SO₄²⁻ i S²⁻ sobre el funcionament dels biofiltres percoladors. S'han destacat en negreta les dades en les que es va observar una diferència significativa respecte a la situació original (Inic. indica la concentració inicial abans de començar els esglaons de concentració).

Exp.	Dies	Conc. aigua de renovació S-SO ₄ ²⁻ (mg SL ⁻¹)	Conc. aigua de renovació S-S ²⁻ (mg SL ⁻¹)	Percentatge de nitrificació (%)		Percentatge de nitratació (%)		EE H ₂ S (%)		EE EM (%)	
				BFP1	BFP2	BFP1	BFP2	BFP1	BFP2	BFP1	BFP2
Inic.		40	0	98	98	100	100	98	95	94	69
A	155-	367	0	96	97	99	100	96	97	94	59
B	171	1011	0	95	98	99	99	98	95	86	56
C		1696	0	37	99	98	100	98	96	53	46
Inic.		38	0	86	99	99	100	97	94	80	69
D	194-216	39	468	83	46	99	95	97	94	76	75
E		40	841	97	-	99	-	96	-	93	-

6.10.3.1 Impacte del sulfat

No s'ha observat un efecte clar de la presència d'S-SO₄²⁻ sobre la nitrificació o la sulfuro oxidació a cap dels dos reactors dins dels rangs estudiats. La caiguda en el percentatge de nitrificació del BFP1 durant el darrer esglaió de concentració d'S-SO₄²⁻ (Taula 6.5) va ser degut a la obturació d'una canonada en la línia d'alimentació d'NaOH, que va portar a la disminució del pH de 7 a 4 amb la conseqüent caiguda de la nitrificació (Lee i col., 2002; Galera i col., 2008). Tan aviat es va recuperar el pH inicial, el BFP1 va recuperar la capacitat de nitrificació inicial.

Malgrat arribar a concentracions d'S-SO₄²⁻ de 2.3 i 2.1 g S L⁻¹ als lixiviats dels bioreactors BFP1 i BFP2, respectivament, la oxidació d'H₂S no es va veure afectada (Taula 6.5). Aquests resultats tenen coherència amb els obtinguts per Sercu i col., (2005), els quals van comprovar que l'EE d'H₂S no va variar significativament quan es van mesurar concentracions d'S-SO₄²⁻ en els lixiviats de 4 g S L⁻¹. Kim i Deshusses (2005) tampoc van observar cap efecte negatiu sobre la sulfuro oxidació a concentracions de 2.45 g S L⁻¹. D'altra banda, Ramírez i col. (2009a), operant amb un biofiltre percolador reblit amb escuma de poliuretà tractant H₂S, van observar que augmentant la concentració d'S-SO₄²⁻ de 2.8 a 9.4 g S-SO₄²⁻ L⁻¹, l'EE de l'H₂S disminuïa del 78 al 54%. Van observar que 4.7 g S-SO₄²⁻ L⁻¹ era la concentració crítica a partir de la que l'EE de l'H₂S es veia significativament afectada.

Pel que fa a l'eliminació d'EM, és probable que la disminució de l'EE al BFP1 sigui deguda a la inestabilitat del pH durant l'experiment C. Pel que fa al BFP2, l'increment de la concentració d'S-SO₄²⁻ va donar lloc a una disminució significativa de l'EE de l'EM. An i col. (2010) no van observar efectes negatius sobre l'EE de l'EM a concentracions d'S-SO₄²⁻ al voltant d'1.0 g S L⁻¹, el que té coherència amb els resultats obtinguts en l'experiment A. D'altra banda, el BFP2 va mostrar una menor estabilitat, probablement degut a una menor densitat microbiana al material de rebliment i de la gairebé negligible capacitat d'adsorció de l'escuma de poliuretà (Dorado et al., 2009). L'escassetat d'estudis amb EM fa que no es pugui afirmar amb rotunditat el perquè d'aquesta disminució a BFP2.

6.10.3.2 Impacte del sulfur

Una vegada el muntatge experimental es va reacondicionar, es va dur a terme un experiment amb l'objectiu d'avaluar l'impacte de l'increment de la concentració d'S-S²⁻ a l'aigua de renovació. Altra vegada, no es van observar canvis en la nitrificació o en el procés de sulfuro oxidació al BFP1, on es van arribar a mesurar concentracions d'S-S²⁻ als lixiviats al voltant de 5.8 mg S L⁻¹. D'altra banda, el procés de nitrificació es va inhibir parcialment al BFP2 a concentracions d'S-S²⁻ d'1.7 mg S L⁻¹. Tenint en compte

que concentracions d'S-S²⁻ de 0.5 mg L⁻¹ poden tenir efectes negatius sobre l'activitat nitrificant (Esøy i col., 1998), és interessant destacar l'estabilitat mostrada pel bioreactor reblit amb material de rebliment orgànic per mantenir les mateixes velocitats de nitrificació a concentracions d'S-S²⁻ més altes. Amb l'objectiu d'evitar la inhibició total del procés de nitrificació al BFP2, només es va dur a terme l'experiment E al BFP1, mentre que es va tornar a alimentar solució nutritiva sense S²⁻ al BFP2, per tal de rentar el S²⁻ remanent a la fase líquida. El fet d'aconseguir recuperar la capacitat nitrificant al BFP2 en menys de 10 dies suggereix que potser no va existir inhibició per S²⁻, sinó que hi va haver una competició per l'oxigen disponible entre les poblacions d'AOB i SOB. Aquesta idea es recolza amb el fet que BFP1 va arribar a valors de concentració d'S-S²⁻ per sobre dels mesurats a BFP2 sense veure una disminució de la capacitat nitrificant. Caldrà seguir investigant sobre aquest tema ja que hi ha diverses hipòtesis que podrien explicar aquesta disminució de la nitrificació a BFP2.

Pel que fa a l'eliminació de l'EM, l'EE al BFP1 no es va veure afectada per l'increment de la concentració d'S-S²⁻. Cal destacar que durant l'experiment D, es van mesurar al BFP2 concentracions d'S-SO₄²⁻ de 1.1 g S L⁻¹. Malgrat haver detectat un efecte negatiu sobre l'EE de l'EM a concentracions similars durant l'experiment A, aquest efecte no es va observar en aquest experiment. Un comportament anàleg es va observar al BFP1 durant l'experiment E. Aquest fet reforça la idea que els experiments d'S-S²⁻ podrien haver augmentat la densitat de la biomassa sulfuro oxidant als bioreactors, que va permetre mantenir EE de l'EM invariables a les mateixes concentracions d'S-SO₄²⁻ que van tenir un efecte negatiu sobre l'EE de l'EM durant els experiments amb SO₄²⁻. D'altra banda, Ramírez i col. (2011), operant amb un biofiltre percolador inoculat amb *Thiobacillus thioparus* tractant una mescla d'H₂S, MT, DMS i DMDS, van observar una disminució de l'EE del MT de 83 a 33%, quan es va incrementar la càrrega d'entrada d'H₂S de 1.8 a 29.5 g S m⁻³ h⁻¹. Ramírez i col. (2011) van concloure que la presència d'H₂S inhibia la capacitat d'aquesta espècie per degradar MT, DMS i DMDS. Tenint en compte que el MT i l'EM tenen estructures molt similars, podria ser que en aquest estudi arribessin a concentracions a la fase líquida d'S²⁻ (no mesurades) per sobre de les del present estudi que poguessin afectar l'EE del MT. Per tant, tot i que en el present estudi no s'ha observat un efecte negatiu del S²⁻ sobre l'EE de l'EM, aquests estudis fan pensar que concentracions superiors podrien tenir un efecte negatiu. Caldrà dur a terme futures investigacions.

6.10.4 Estudis amb espècies de nitrogen

Es van dur a terme tres sèries d'experiments amb NO₃⁻, NO₂⁻ i NH₄⁺. Les EE, els percentatges de nitratació i nitritació abans i al final de cada esglaió de concentració, calculats sota condicions estacionàries, es resumeixen en la Taula 6.6.

Taula 6.6 Efecte del NO₂⁻, NO₃⁻ i NH₄⁺ sobre el funcionament dels biofiltres percoladors. S'han destacat en negreta les dades en les que es va observar una diferència significativa respecte a la situació original (Inic. indica la concentració inicial abans de començar els esglaons de concentració).

Exp.	Dies	Conc. aigua de renovació N-NO ₃ ⁻ (mg NL ⁻¹)	Conc. aigua de renovació N-NO ₂ ⁻ (mg NL ⁻¹)	Conc. aigua de renovació N-NH ₄ ⁺ (mg NL ⁻¹)	Percentatge de nitritació (%)		Percentatge de nitratació (%)		EE H ₂ S (%)		EE EM (%)	
					BFP1	BFP2	BFP1	BFP2	BFP1	BFP2	BFP1	BFP2
					Inic.		0	0	0	99	98	100
F	230-238	610	0	0	100	99	99	100	100	98	98	79
G		2490	0	0	100	99	100	100	99	96	95	59
Inic.		0	0	0	99	99	100	100	100	98	96	74
H		0	25	0	99	99	100	100	100	99	95	77
I	255-265	0	75	0	99	99	100	100	100	97	97	78
J		0	160	0	100	99	100	100	99	96	94	48
K		0	310	0	97	86	99	99	97	92	66	23
Inic.		0	0	0	99	92	100	100	100	97	87	66
L	276-279	0	0	100	97	78	100	100	100	99	88	63
M		0	0	300	70	-	99	-	100	-	83	-

La Figura 6.15 mostra l'evolució de la concentració d' N-NO_3^- (a), N-NO_2^- (b) i N-NH_4^+ (c) durant els estudis amb espècies de nitrogen. Com es pot observar en la Figura 6.15a la concentració basal d' N-NO_3^- , marcada amb una fletxa, mesurada abans de dur a terme el primer esglaó de concentració, correspon al N-NO_3^- produït per la biodegradació de l' NH_3 alimentat en fase gas. En canvi, en les Figures 6.15 b i c, les concentracions d' N-NH_4^+ i d' N-NO_2^- disminueixen, ja que no són productes finals de degradació i sota condicions aeròbiques s'oxiden a NO_3^- .

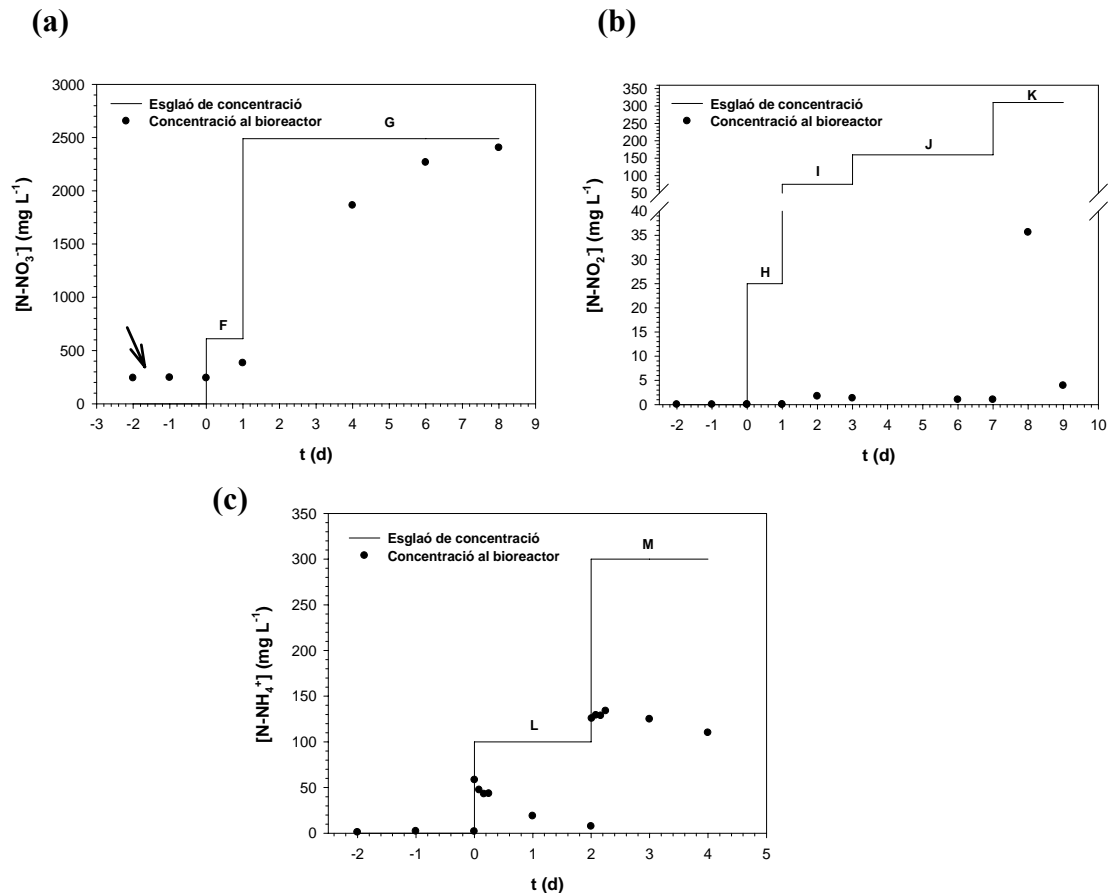


Figura 6.15 Evolució de la concentració d' N-NO_3^- (a), N-NO_2^- (b) i N-NH_4^+ (c) al BFP1 durant els experiments d'efectes creuats amb espècies de nitrogen

6.10.4.1 Impacte del nitrat

Es van mesurar concentracions d' N-NO_3^- de fins a 2.4 mg N L^{-1} als dos bioreactors. Tot i així, tant el procés de nitrificació com el procés de sulfuro oxidació es van mantenir estables durant l'experiment (Taula 6.5). L'EE de l'EM a BFP1 es va mantenir invariable, mentre que al BFP2 va disminuir del 79 al 59%. Cal destacar que la concentració d' S-SO_4^{2-} va disminuir al voltant d'un 23% en els dos reactors durant l'experiment, suggerint una disminució en la capacitat d'oxidació de S dels dos sistemes. És probable que la presència d' NO_3^- no afavorís la biodegradació completa de

l'S²⁻ a SO₄²⁻, i contribuís a la formació de sofre elemental. D'altra banda, els experiments van confirmar que les poblacions degradadores d'EM semblen ser el consorci més sensible a l'acumulació de metabòlits de S i N, en comparació a les poblacions nitrificants o sulfuro oxidants, i que el reactor reblit amb escuma de poliuretà va ser més sensible que el reactor reblit amb fusta d'àlber.

6.10.4.2 Impacte del nitrit

Es va dur a terme un experiment de 10 dies de durada per tal d'avaluar l'efecte de l'N-NO₂⁻ sobre l'eliminació dels contaminants. Com es mostra a la Taula 6.5, no es va observar cap efecte negatiu al BFP1 sobre els processos de nitrificació i de sulfuro oxidació. D'altra banda, l'EE de l'EM es va reduir del 94 al 66% durant l'experiment K, on es van mesurar concentracions d'N-NO₂⁻ de 4 mg N L⁻¹. Aquesta caiguda de l'EE de l'EM va ser més significativa pel BFP2. L'EE de l'EM al BFP2 va patir una caiguda del 78 al 48% durant l'experiment J, amb concentracions d'N-NO₂⁻ de 1.4 mg N L⁻¹, i fins al 23% durant l'experiment K, on es van mesurar concentracions d'N-NO₂⁻ de 3.6 mg N L⁻¹. En ambdós experiments es va observar una acumulació d'NH₄⁺. No obstant, es va descartar la idea de que l'NH₄⁺ tingués un efecte negatiu sobre l'EE de l'EM, tenint en compte els experiments L i M duts a terme als dos bioreactors (següent apartat). Per tant, es pot confirmar que la caiguda observada va ser deguda a una acumulació de NO₂⁻.

Durant l'experiment K al BFP2 es van mesurar concentracions mitjanes d'FA de 1.6 mg N-FA L⁻¹ (arribant a valors de fins a 13 mg N-FA L⁻¹), mentre que la concentració d'FNA va està sempre per sota de 0.008 mg N-FNA L⁻¹. Considerant els límits d'inhibició reportats per Jubany i col. (2008) de 5.8 mg N-FA L⁻¹ pels AOB, 0.16 mg N-FNA L⁻¹ pels AOB i 0.02 mg N-FNA L⁻¹ pels NOB, és probable que l'acumulació de FA afectés el procés de nitrificació. Ramírez i col. (2009b), treballant amb un biofiltre percolador reblit d'escuma de poliuretà operant a pHs oscil·lant entre 7.5 i 7.6, van comprovar que, com en el present estudi, concentracions per sobre de 1400 mg N-NO₂⁻ L⁻¹ (0.2 - 0.3 mg N-FNA L⁻¹) provocaven un ràpid augment de la concentració d'NH₄⁺, al mateix temps que el percentatge d'eliminació biològic disminuïa.

Finalment, el procés de sulfuro oxidació es va veure lleument afectat al BFP2, on es va observar una disminució de l'EE del 96 al 92%. Es van observar dipòsits blancs sobre els dos materials de rebliment, que probablement fossin de sofre elemental. Aquest fet es podria correlacionar amb la disminució de la producció d'S-SO₄²⁻ observada als dos bioreactors (Taula 6.5). Per tant, deixant de banda la probable acumulació de FA, la caiguda en l'EE de l'H₂S va poder contribuir negativament sobre la disminució de la velocitat de nitrificació, ja que diversos estudis han suggerit que la biodegradació

incomplerta de l'H₂S pot tenir un efecte negatiu sobre el procés de nitrificació (Chung i col., 2000; Kim i col., 2002; Jiang i col., 2009a).

6.10.4.3 *Impacte de l'amoni*

L'últim experiment es va dur a terme amb NH₄⁺. Es van fer dos esglaons de concentracions de 100 i 300 mg N-NH₄⁺ L⁻¹. Com es mostra en la Taula 6.5, tant l'EE de l'EM com la de l'H₂S no es van veure afectades en cap dels bioreactors durant els experiments, tot i que la concentració d'S-SO₄²⁻ va disminuir al voltant d'un 11% al BFP1. Probablement l'augment de la concentració d'NH₄⁺ afavorís la producció de sofre elemental. No obstant, diversos estudis han observat efectes negatius de l'NH₃ sobre el procés de sulfuro oxidació. Chung i col. (2001), operant amb un biofiltre convencional, van observar caigudes de l'EE de l'H₂S de 96 a 90% quan l'H₂S i l'NH₃ es van mesclar en proporció 1:2, suggerint que l'alt valor de concentració d'NH₃ (120 ppm_v, corresponent a 3.5 g N-NH₃ m⁻³ h⁻¹) va inhibir el metabolisme d'H₂S de *Pseudomonas putida*. D'altra banda, Jones i col. (2004), en un estudi amb un biofiltre percolador rebllit amb una mescla d'estelles de fusta i compost, van observar una disminució en l'EE de l'H₂S del 90 al 85% quan es van alimentar simultàniament càrregues d'H₂S i d'NH₃ d'11.9 g S-H₂S m⁻³ h⁻¹ i 4.2 g N-NH₃ m⁻³ h⁻¹, respectivament. En el present estudi, la concentració total corresponent al N-NH₄⁺ alimentat durant els experiments L i M correspon a concentracions en la fase gas de 135 i 203 ppm_v d'NH₃ (9.0 i 13.5 g N-NH₃ m⁻³ h⁻¹, respectivament), mentre que la concentració d'entrada d'H₂S es va mantenir constant a 96 ppm_v (15.1 g S-H₂S m⁻³ h⁻¹). Tenint en compte que tant Jones i col. (2004) com Chung i col. (2001), operant a càrregues inferiors d'NH₃ i H₂S a les del present estudi, van observar la disminució de l'EE de l'H₂S, cal destacar l'estabilitat mostrada pels bioreactors del present estudi, que han aconseguit mantenir les mateixes EE d'H₂S amb l'afegit d'alimentar un tercer contaminant tant problemàtic com és l'EM. Cal destacar que hi ha estudis com el de Jiang i col. (2009c), en els que tampoc no s'ha observat cap influència significativa sobre l'EE de l'H₂S, operant a concentracions d'entrada d'NH₃ i H₂S de 200 ppm_v, corresponen a càrregues de 56 g N-NH₃ m⁻³ h⁻¹ i 117 g S-H₂S m⁻³ h⁻¹, respectivament. A diferència dels estudis de Jones i col. (2004) i Chung i col. (2001), Jiang i col. (2009c) i el present estudi tenien un sistema de control del pH, que probablement va permetre operar a càrregues més altes de contaminant sense observar efectes negatius sobre el procés de sulfuro oxidació.

En canvi, el procés de nitrificació es va veure afectat als dos bioreactors. Durant l'experiment L al BFP2, on es van alimentar concentracions d'entrada d'N-NH₄⁺ corresponent a 135 ppm_v (9.0 g N-NH₃ m⁻³ h⁻¹), es van mesurar valors mitjans de concentració d'FA a la recirculació d'1.5 mg N-FA L⁻¹ (arribant a valors de fins a 12.9 mg N-FA L⁻¹). El BFP2 va mostrar altra vegada una major sensibilitat front a BFP1, i el percentatge de nitritació va disminuir del 95 al 78%, malgrat mantenir EE de l'NH₃ per

sobre del 99%. Tenint en compte que Jubany i col. (2008) treballant amb biomassa adaptada va trobar límits d'inhibició pels AOB de 5.8 mg N-FA L⁻¹, és probable que el primer pas de nitrificació estigués inhibit per acumulació de FA. D'altra banda, el BFP1 va patir la mateixa inhibició durant l'experiment M, on es van mesurar valors mitjans d'FA de 2.7 mg N-FA L⁻¹ (arribant a valors de fins a 23.1 mg N-FA L⁻¹). Diversos estudis han patit inhibicions similars. Galera i col. (2008), tractant una mescla d'NH₃, H₂S i toluè a càrregues de 20.3 g N-NH₃ m⁻³ h⁻¹, 22.2 g S-H₂S m⁻³ h⁻¹ i 53.2 g toluè m⁻³ h⁻¹, van observar una disminució de l'EE de l'NH₃, que van atribuir a l'alta càrrega alimentada d'NH₃. Kim i col. (2007) van observar inhibició per FA operant a la mateixa càrrega d'entrada d'NH₃ a la d'aquest estudi, i van observar que l'EE disminuïa del 100 al 60%.

6.11 Estudis poblacionals mitjançant FISH

Es van dur a terme estudis poblacionals de bacteries sulfuro oxidants i nitrificants mitjançant la tècnica FISH (fluorescence *in situ* hybridization) en el biofiltre reblit amb escuma de poliuretà (BFP2) els dies 126 i 180 d'operació. Només es van realitzar els estudis poblacionals en el BFP2, ja que l'extracció de biomassa d'un cub d'escuma de poliuretà era viable, en canvi, extraure biomassa d'estelles de fusta va donar molts problemes alhora de separar la biomassa del material de rebliment i posteriorment durant les observacions al microscopi (dades no mostrades) Aquests estudis també es van dur a terme longitudinalment a dues alçades del reactor; a 15 cm de la part inferior on entrava el flux de gas, i a 30 cm. Les sondes específiques que es van utilitzar per la detecció de microorganismes AOB i NOB van ser la Nso190, Betaproteobacterial AOB (Mobarry i col., 1996) i la NIT3, *Nitrobacter spp.* NOB (Wagner i col., 1996), respectivament. Aquestes sondes es van escollir ja que els llots nitrificants que es van utilitzar en les diverses inoculacions, es van extraure d'una planta on es nitrificava parcialment (Jubany i col., 2009), on els AOB mesurats amb la sonda Nso190 representaven un percentatge entre un 65-70%, mentre que per la quantificació dels NOB s'utilitzava la sonda NIT3. D'altra banda, pel que fa als microorganismes SOB, es van utilitzar les sondes S-S-T, *Thiomonas intermedia* (Okabe i col., 2007); TBD1419, *Thiobacillus denitrificans* (Fernández i col., 2008); H_neap *Halothiobacillus neapolitanus* (Okabe i col., 2007); G123t, *Thiothrix spp.* (Cytryn i col., 2006) i TMD131, *Sulfurimonas denitrificans* (Fernández i col., 2008). Aquestes sondes es van escollir degut als alts percentatges obtinguts en un estudi previ del grup de recerca en un biofiltre percolador tractant altes càrregues d'H₂S (Maestre i col., 2010). Les concentracions i càrregues alimentades entre els dies 75 i 180 d'operació van ser: 101.8 ± 5.9 ppm_v d'H₂S (càrrega de 15.3 ± 0.8 g S m⁻³ h⁻¹); 86.7 ± 2.4 ppm_v d'NH₃ (càrrega de 5.7 ± 0.3 g N m⁻³ h⁻¹); 11.3 ± 2.0 ppm_v EM (càrrega de 3.3 ± 0.6 g m⁻³ h⁻¹).

6.11.1 Evolució temporal i longitudinal d'espècies sulfuro oxidants al biofiltre

En la Figura 6.16 es mostra l'abundància de cinc espècies SOB els dies 126 i 180 d'operació, a dues alçades del bioreactor, respecte al total de massa microbiana.

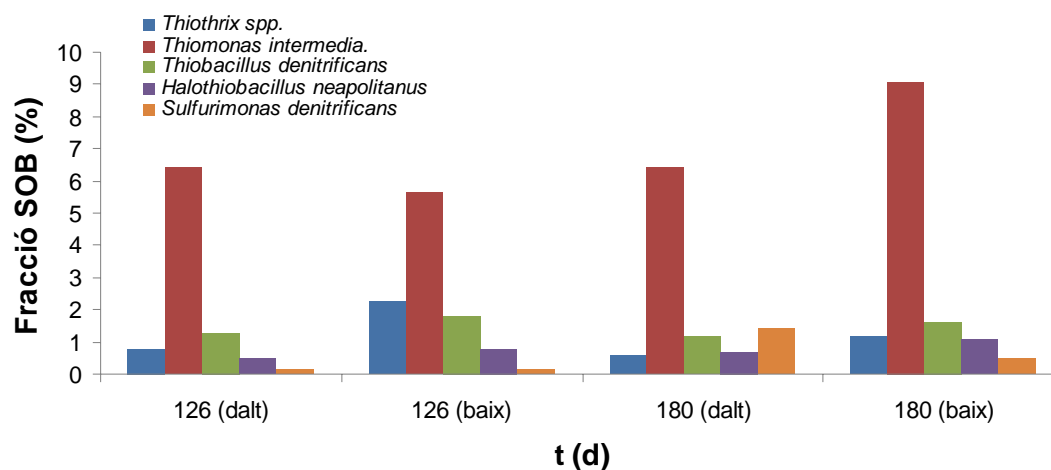


Figura 6.16 Abundància relativa d'espècies sulfuro oxidants detectades per FISH els dies 126 i 180 d'operació a dues alçades del bioreactor

El dia 126 la planta portava més d'un mes en condicions estacionàries i l'EE de l'H₂S estava per sobre del 98%, mentre que l'EE de l'EM oscil·lava entorn al 65%. D'altra banda, s'havien realitzat els experiments d'increment de la càrrega de SO₄²⁻ entre els dies 157 i 172. Aquests no van afectar significativament el funcionament de la planta pel que fa a l'eliminació d'H₂S, que es va mantenir amb EE per sobre del 96% i tampoc sobre l'EE de l'EM, que va oscil·lar entorn al 60%. Inicialment, l'inòcul contenia percentatges similars de les cinc espècies de SOB que no superaven el 1.5% (Rovira i col., 2010). Com es mostra en la Figura 6.16, de les cinc espècies SOB, *Thiomonas intermedia* va ser la única que va presentar percentatges per sobre del 3% en tots els mostres, arribant a valors del 9%. Per la resta d'espècies no es van mesurar percentatges per sobre del 2.5%. Durant els dies en els que es van dur a terme la presa de mostres, els errors obtinguts en el balanç de sofre van oscil·lar entorn al 25% (dades no mostrades). Els dipòsits blanquinosos observats al bioreactor, probablement de sofre elemental, indueixen a pensar que probablement van aparèixer degut a la formació de zones amb baixa concentració d'oxigen dissolt a la fase líquida. Aquesta hipòtesi reforçaria el fet d'obtenir percentatges tant alts d'aquesta espècie anaeròbia facultativa, la qual presenta avantatges front a les espècies aeròbies en condicions d'absència d'oxigen. Chen i col. (2004), operant amb un biofiltre inoculat amb *Thiomomonas sp.* tractant H₂S, van aconseguir EE per sobre del 99% a EBRT entre 1-2 s, demostrant per primera vegada la capacitat potencial d'aquesta espècie en tractaments de desodorització. D'altra banda, la major part de l'H₂S es va oxidar a SO₄²⁻, per tant, el fet de no haver aconseguit percentatges més alts d'alguna de les espècies aeròbies com ara

Thiothrix spp., fa pensar que és probable que els microorganismes responsables en major proporció de la biodegradació de l'H₂S no estiguessin entre les cinc espècies escollides de SOB.

6.11.2 Evolució temporal i longitudinal d'espècies nitrificants al biofiltre

Pel que fa a les espècies nitrificants, *Nitrobacter spp.* i *Betaproteobacterial AOB*, tampoc es van observar canvis significatius en els percentatges de cap de les dues espècies (Figura 6.17).

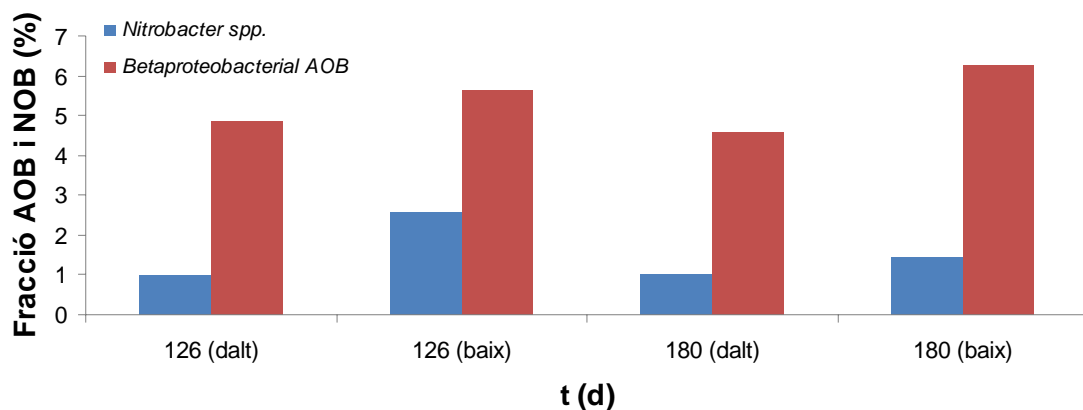


Figura 6.17 Abundància relativa d'espècies nitrificants detectades per FISH els dies 126 i 180 d'operació a dues alçades del bioreactor

Altra vegada, el mes precedent al primer mostreig del dia 126 la planta havia nitrificat tot l'NH₃ alimentat sense problemes i l'EE de l'NH₃ s'havia mantingut per sobre del 99%. No obstant, durant els 54 dies entre els dos mostreigs, dos incidents van desestabilitzar el procés de nitrificació. El dia 135 el bioreactor va està sense recircular la fase líquida durant 10 hores. Aquest fet puntual va provocar una acumulació d'NH₄⁺ que durant els següents 4-5 dies va disminuir fins a valors per sota de 2.5 mg N-NH₄⁺ L⁻¹ (Figura 6.4). D'altra banda, el dia 152, els estudis d'efectes creuats amb SO₄²⁻ van tornar a provocar una acumulació d'NH₄⁺, que aquesta vegada va afectar de manera més clara el procés de nitrificació. En aquest cas, la producció de NO₃⁻ no es va recuperar fins al cap de 10 dies. Com es pot observar en la Figura 6.17, els percentatges d'AOB es van mostrar estables durant els dos mostreigs i van oscil·lar entorn al 5% a ambdues alçades del reactor. En aquest sentit, tot i que com s'ha observat en el apartat 6.8, el 99% de l'NH₃ s'elimina en la primera secció del bioreactor, la resta del biofiltre també presenta percentatges similars dels AOB. Aquest fet demostra que probablement la constant recirculació de la fase líquida provoca un arrossegament de la biomassa, que contribueix a la proliferació dels mateixos microorganismes al llarg de tot el bioreactor. Els resultats obtinguts proven que tot i els petits canvis puntuals mesurats en les concentracions de les espècies en la fase líquida, els canvis poblacionals són més lents i

requereixen variacions notables, si més no, més significatives que les que es van tenir entre els dos mostreigs. Malhautier i col. (2003) van observar un comportament similar en un estudi amb un biofiltre tractant una mescla d' NH_3 i H_2S , on van mesurar concentracions d'AOB similars al llarg de tot el biofiltre, malgrat eliminar més del 70% de l' NH_3 a la primera meitat del bioreactor. D'altra banda, pel que fa als NOB, tenint en compte que el rendiment biomassa/substrat dels AOB és tres vegades superior al dels NOB, 0.15 i 0.05 g SSV g^{-1} N oxidat (US EPA, 2010), respectivament, té coherència que els percentatges obtinguts pels AOB siguin entre 2-3 vegades superiors al dels NOB. Jubany i col. (2009) sota condicions de nitrificació totals van observar proporcions entre AOB i NOB similars a les del present estudi. Cal destacar la disminució dels NOB a la zona inferior del reactor del 2.6 al 1.5%. Probablement la població NOB es veïa afectada per l'acumulació d' NH_4^+ en dues ocasions, que explicaria aquesta lleu disminució del percentatge dels NOB.

6.12 Valoració general

Els resultats obtinguts en aquest darrer capítol obren una alternativa, que generalment s'ha descartat, que consisteix en la utilització de materials orgànics en biofiltres percoladors. Com s'ha comprovat en els capítols 5 i 6, els bioreactors reblits amb aquests materials orgànics, en algun moment del dos períodes operacionals, han patit inundacions per la compactació del material com a conseqüència de la progressiva descomposició del propi material. En aquest sentit, s'obre un debat de si és o no viable utilitzar aquests materials a nivell industrial. Tot i que resulta evident que en algun moment el material acabarà colmatant el llit, és clau avaluar les biodegradabilitats d'aquests materials per estimar aproximadament la seva durabilitat amb més exactitud. Depenent d'aquesta, és probable que interressi treballar amb aquests materials, que s'hauran de canviar amb més periodicitat que un material inorgànic amb una resistència mecànica major però amb un cost anual superior.

D'altra banda, utilitzar aquests materials a escala industrial implicaria utilitzar cubs de fusta de volums superiors (per tal de mantenir la mateixa relació entre els diàmetres del material i del reactor), que a priori trigarien més temps a descomposar-se front a les estelles de fusta utilitzades en aquest estudi. Per aquest motiu, la utilització de materials orgànics en el tractament de mescles complexes en biofiltres percoladors resulta una proposta tècnica i econòmicament competitiva front a la utilització habitual de materials inorgànics.

6.13 Conclusions

Els resultats presentats en aquest capítol han demostrat que un bon control del pH pot accelerar la posada en marxa de biofiltres percoladors tractant baixes càrregues de contaminant. Es va aconseguir escurçar la posada en marxa de biofiltres percoladors tractant càrregues més altes de contaminant sota condicions de control de pH. D'altra banda, l'estratègia d'inoculació, així com l'inòcul utilitzat, són dos factors claus en l'èxit de la posada en marxa. Addicionalment, l'estudi d'efectes creuats va demostrar l'efecte que pot tenir el material de reblliment sobre les capacitats d'eliminació dels contaminants. En aquest sentit, el biofiltre rebllit amb fusta d'àlber va mostrar una sensibilitat inferior a la del biofiltre rebllit amb escuma de poliuretà, probablement per tenir una capacitat d'adsorció superior. Resumint:

- L'EE de l'EM al BFP2 només va disminuir durant els experiments amb NO₃⁻ i SO₄²⁻ a concentracions de 2.5 g N L⁻¹ i 1.0 g S L⁻¹, respectivament.
- Valors de concentració de 1.7 mg S-S²⁻ L⁻¹ van afectar el procés de nitrificació al BFP2 durant els experiments amb S²⁻.
- L'EE d'EM al BFP1 i BFP2 va disminuir durant els experiments amb NO₂⁻ a concentracions de 4.0 mg N-NO₂⁻ L⁻¹ i 1.4 mg N-NO₂⁻ L⁻¹, respectivament.
- L'acumulació de FA va afectar sobre el procés de nitrificació dels dos bioreactors a concentracions de 2.7 mg N-FA L⁻¹ i 1.5 mg N-FA L⁻¹, respectivament.

No obstant, es pretén intensificar la investigació en el futur per tal d'entendre les interaccions entre aquests contaminants i entre els diferents consorcis microbians.

D'altra banda, el seguiment de la concentració de CO₂ en biofiltres percoladors rebllits amb materials de reblliment inorgànics resulta ser una eina de mesura interessant, que permet avaluar si hi ha biodegradació dels COVs alimentats. En el cas de materials orgànics permet comprovar la progressiva descomposició del propi material.

Finalment, no es van observar diferències significatives ni longitudinal ni temporalment en el estudis poblacionals d'espècies sulfuro oxidants i nitrificants al biofiltre percolador rebllit amb escuma de poliuretà. No obstant, pel que fa a les espècies sulfuro oxidants, cal destacar els percentatges entorn al 5-10% obtinguts per *Thiomonas intermedia*, en comparació a la resta d'espècies. En tot cas, cal seguir investigant en aquest camp per tal de conèixer l'estructura i les funcions metabòliques de la comunitat microbiana per tal de millorar el funcionament dels bioreactors.

6.14 Nomenclatura

AOB: biomassa amoni oxidant
BF: biofiltre convencional
BFP: biofiltre percolador
CT: càrrega de tòxic ($\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$)
ca: columna d'aigua (mm)
CE: capacitat d'eliminació ($\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$)
CIV: compost inorgànic volàtil
COV: compost orgànic volàtil
COVS: compost orgànic volàtil de sofre
DMDS: dimetildisulfur
DMS: dimetilsulfur
EBRT: temps de residència en el llit buit (s)
EDAR: estació depuradora d'aigües residuals
EE: eficàcia d'eliminació (%)
EM: etilmercaptà
FA: amoníac (NH_3)
FISH: fluorescence *in situ* hybridization
FNA: àcid nitrós (HNO_2)
MT: metantiol o metilmercaptà
NOB: biomassa nitrit oxidant
SSV: sòlids en suspensió volàtils (g L^{-1})
SOB: biomassa sulfuro oxidant

6.15 Referències

Alvarez-Hornos, F.J.; Gabaldón, C.; Martínez-Soria, V.; Marzal, P.; Peña-roja, J.M.; Izquierdo, M. 2007. Long-term performance of peat biofilters treating ethyl acetate, toluene, and its mixture in air. *Biotechnol. Bioeng.* 96: 651-660

An, T.; Wan, S.; Li, G.; Sun, L.; Guo, B. 2010. Comparison of the removal of ethanethiol in twin-biotrickling filters inoculated with strain RG-1 and B350 mixed microorganisms. *J. Hazard. Mater.* 183: 372-380

Arellano-García, L.; González-Sánchez, A.; Baquerizo, G.; Hernández-Jiménez, S.; Revah, S. 2010. Treatment of carbon disulfide and ethanethiol vapors in alkaline biotrickling filters using an alkaliphilic sulfo-oxidizing bacterial consortium. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85: 328-335

Baquerizo, G.; Maestre, J.P.; Sakuma, T.; Deshusses M.A.; Gamisans, X.; Gabriel, D.; Lafuente, J. 2005. A detailed model of a biofilter for ammonia removal: model parameters analysis and model validation. *Chem. Eng. J.* 113: 205-214

Chung, Y.C.; Huang, C.; Tseng, C.P.; Pan, J.R. 2000. Biotreatment of H₂S- and NH₃-containing waste gases by co-immobilized cells biofilter. *Chemosphere* 41: 329-336

Chung, Y.C.; Huang, C.; Tseng, C.P. 2001. Biological elimination of H₂S and NH₃ from waste gases by biofilter packed with immobilized heterotrophic bacteria. *Chemosphere* 43: 1043-1050

Chung, Y.C.; Lin, Y.Y.; Tseng, C.P. 2005. Removal of high concentration of NH₃ and coexistent H₂S by biological activated carbon (BAC) biotrickling filter. *Bioresource Technol.* 96: 1812-1820

Chen, X.G.; Geng, A.L.; Yan, R.; Gould, W.D.; Ng, Y.L.; Liang, D.T. 2004. Isolation and characterization of sulphur-oxidizing *Thiomonas* sp. and its potential application in biological deodorization. *Lett. Appl. Microbiol.* 39: 495-503

Cheng, X.H.; Peterkin, E.; Burlingame, G.A. 2005. A study on volatile organic sulfide causes of odors at Philadelphia's northeast water pollution control plant. *Water Res.* 39: 3781-3790

Cho, K.S.; Hirai, M.; Shoda, M. 1991. Degradation characteristics of hydrogen sulfide, methanethiol, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide by *Thiobacillus thioparus* DW44 isolated from peat biofilter. *J. Ferment. Bioeng.* 71: 384-389

Cho, K.S.; Hirai, M.; Shoda, M. 1992. Enhanced removability of odorous sulfur-containing gases by mixed cultures of purified bacteria from peat biofilters. *J. Ferment. Bioeng.* 73: 219-224

Dorado, A.D.; Lafuente, J.; Gabriel, D.; Gamisans, X. 2009. A comparative study based on physical characteristics of suitable packing materials in biofiltration. *Environ. Technol.* 0: 1-12

Esøy, A.; Ødegaard, H.; Bentzen, G. 1998. The effect of sulphide and organic matter on the nitrification activity in a biofilm process. *Water Sci. Technol.* 37: 115-122

Fernández, N.; Sierra-Alvarez, R.; Field, J.A.; Amils, R.; Sanz, J.L. 2008. Microbial community dynamics in a chemolithotrophic denitrification reactor inoculated with methanogenic granular sludge. *Chemosphere* 70: 462-474

Gabriel, D.; Deshusses, M.A. 2003. Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 100: 6308-6312

Galera, M.M.; Cho, E.; Tuuguu, E.; Park, S.J.; Lee, C.; Chung, W.J. 2008. Effects of pollutant concentration ratio on the simultaneous removal of NH₃, H₂S and toluene gases using rock wool-compost biofilter. *J. Hazard. Mater.* 152: 624-631

Hort, C.; Gracy, S.; Platel, V.; Moynault, L. 2009. Evaluation of sewage sludge and yard waste compost as a biofilter media for the removal of ammonia and volatile organic sulfur compounds (VOSCs). *Chem. Eng. J.* 152: 44-53

Jiang, X.; Luo, Y.; Yan, R.; Tay, J.H. 2009a. Impact of substrates acclimation strategy on simultaneous biodegradation of hydrogen sulfide and ammonia. *Bioresource Technol.* 100: 5707-5713

Jiang, X.; Yan, R.; Tay, J.H. 2009b. Transient-state biodegradation behavior of a horizontal biotrickling filter in co-treating gaseous H₂S and NH₃. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 81: 969-975

Jiang, X.; Yan, R.; Tay, J.H. 2009c. Simultaneous autotrophic biodegradation of H₂S and NH₃ in a biotrickling filter. *Chemosphere* 75: 1350-1355

Jin, Y.; Veiga, M.C.; Kennes, C. 2005. Autotrophic deodorization of hydrogen sulfide in a biotrickling filter. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80: 998-1004

Jones, K.D.; Martinez, A.; Maroo, K.; Deshpande, S.; Boswell, J. 2004. Kinetic evaluation of H₂S and NH₃ biofiltration for two media used for wastewater lift station emissions. *J. Air Waste Manage.* 54: 24-35

Jubany, I.; Carrera, J.; Lafuente, J.; Baeza, J.A. 2008. Start-up of a nitrification system with automatic control to treat highly concentrated ammonium wastewater: experimental results and modelling. *Chem. Eng. J.* 144: 407-419

Jubany, I.; Lafuente, J.; Baeza, J.A.; Carrera, J. 2009. Total and stable washout of nitrite oxidizing bacteria from a nitrifying continuous activated sludge system using automatic control based on oxygen uptake rate measurements. *Water Res.* 43: 2761-2772

Juhler, S.; Revsbech, N.P.; Schramm, A.; Herrmann, M.; Ottosen, L.D.M.; Nielsen, L.P. 2009. Distribution and rate of microbial processes in an ammonia-loaded air filter biofilm. *Appl. Environ. Microbiol.* 75: 3705-3713

Kim, H.S.; Kim, Y.J.; Chung, J.S.; Xie, Q. 2002. Long-term operation of a biofilter for simultaneous removal of H₂S and NH₃. *J. Air Waste. Manage.* 52: 1389-1398

Kim, S.; Deshusses, M.A. 2005. Understanding the limit of H₂S degrading biotrickling filters using a differential biotrickling filter, *Chem. Eng. J.* 113: 119-126

Kim, J.H.; Rene, E.R.; Park, H.S. 2007. Performance of an immobilized cell biofilter for ammonia removal from contaminated air stream. *Chemosphere* 68: 274-280

Lee, E.Y.; Cho, K.S.; Han, H.D.; Ryu, H.W. 2002. Hydrogen sulfide effects on ammonia removal by a biofilter seeded with earthworm casts. *J. Environ. Qual.* 31: 1782-1788

Lomans, B.P.; van der Drift, C.; Pol, A.; Op den Camp, H.J.M. 2002. Microbial cycling of volatile organic sulfur compounds. *Cell. Mol. Life Sci.* 59: 575-588

Maestre, J.P.; Gamisans, X.; Gabriel, D.; Lafuente, J. 2007. Fungal biofilters for toluene biofiltration: Evaluation of the performance with four packing materials under different operating conditions. *Chemosphere* 67: 684-692

Maestre, J.P.; Rovira, R.; Alvarez-Hornos, F.J.; Fortuny, M.; Lafuente, J.; Gamisans, X.; Gabriel, D. 2010. Bacterial community analysis of a gas-phase biotrickling filter for biogas mimics desulfurization through the rRNA approach. *Chemosphere* 80: 872-880

Malhautier, L.; Gracian, C.; Roux, J.C.; Fanlo, J.L.; Le Cloirec, P. 2003. Biological treatment process of air loaded with an ammonia and hydrogen sulfide mixture. *Chemosphere* 50: 145-153

Mobarry, B.K.; Wagner, M.; Urbain, V.; Rittmann, B.E.; Stahl, D.A. 1996. Phylogenetic probes for analyzing abundance and spatial organization of nitrifying bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 62: 2156-2162

Okabe, S.; Odagiri, M.; Ito, T.; Satoh, H. 2007. Succession of sulfur-oxidizing bacteria in the microbial community on corroding concrete in sewer systems. *Appl. Environ. Microbiol.* 73: 971-980

Ponsá, S.; Puyuelo, B.; Gea, T.; Sánchez, T. 2011. Development of a simple model for the determination of the biodegradable organic fractions in several organic wastes. Accepted. *Waste Manage.*

Prado, Ó.J.; Mendoza, J.A.; Veiga, M.C; Kennes, C. 2002. Optimization of nutrient supply in a downflow gas-phase biofilter packed with an inert carrier. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 59: 567-573

Ramírez, M.; Gómez, J.M.; Aroca, G.; Cantero, D. 2009a. Removal of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thioparus* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. *Bioresource Technol.* 100: 4989-4995

Ramírez, M.; Gómez, J.M.; Aroca, G.; Cantero, D. 2009b. Removal of ammonia by immobilized *Nitrosomonas europaea* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. *Chemosphere* 74: 1385-1390

Ramírez, M.; Fernández, M.; Granada, C.; Le Borgne, S.; Gómez, J.M.; Cantero, D. 2011. Biofiltration of reduced sulphur compounds and community analysis of sulphur-oxidizing bacteria. *Bioresource Technol.* 102: 4047-4053

Rovira, R.; Montebello, A.M.; Valle, A.; Gómez, J.M.; Llagostera, M.; Lafuente, J.; Campoy, S.; Gabriel, D. 2010. Advanced tools in microbial characterization and gene expression of a biotrickling filter treating high loads of H₂S. A: "Proceedings of conference on biofiltration for air pollution control". Washington, EEUU

Sercu, B.; Van Langenhove, H.; Nuñez, D.; Aroca, G.; Verstraete, W. 2005. Operational and microbiological aspects of a bioaugmented two-stage biotrickling filter removing hydrogen sulfide and dimethyl sulfide. *Biotechnol. Bioeng.* 90: 259-269

Smet, E.; Casaya, G.; Van Langenhove, H.; Verstraete, W. 1996. The effect of inoculation and type of carrier material used on the biofiltration of methyl sulfides. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 45: 293-298

Smet, E.; Lens, P.; Van Langenhove, H. 1998. Treatment of waste gases contaminated with odorous sulfur compounds. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* 28: 89-117

Song, J.; Ramírez, J.; Kinney, K.A. 2003. Nitrogen utilization in a vapor-phase biofilter. *Water Res.* 37: 4497-4505

US EPA. 2010. Nutrient Control Design Manual: State of Technology Review Report. Office of Research and Development. EPA 600/R-10/100

Wagner, M.; Rath, G.; Koops, H.P.; Flood, J.; Amann, R. 1996. In situ analysis of nitrifying bacteria in sewage treatment plants. *Water Sci. Technol.* 34: 237-244

Wan, S.; Li, G.; An, T.; Guo, B.; Sun, L.; Zu, L.; Ren, A. 2010. Biodegradation of ethanethiol in aqueous medium by a new *Lysinibacillus sphaericus* strain RG-1 isolated from activated sludge. *Biodegradation* 21: 1057-1066

Wani, A.H.; Lau, A.K.; Branion, R.M.R. 1999. Biofiltration control of pulping odors-hydrogen sulfide: performance, macrokinetics and coexistence effects of organo-sulfur species. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74: 9-16

Yang, Y.H.; Allen, E.R. 1994. Biofiltration control of hydrogen sulfide: 2. Kinetics, biofilter performance, and maintenance. *J. Air Waste. Manage.* 44: 1315-1321

Capítol 7

Conclusions Generals

7 CONCLUSIONS GENERALS

- S'ha ampliat la base de dades iniciada per Dorado i col. (2009) amb més materials de rebliment utilitzats habitualment en biofiltració com l'escorça de pi, i d'altres no tant comuns com la fusta de pi i la fusta d'àlber. Aquesta base de dades ha contribuït a recolzar explicacions als resultats obtinguts experimentalment. A més, és útil com a punt d'inici en la tria d'un material de rebliment a utilitzar en un bioreactor, comparant els avantatges i inconvenients més significatius que presenta cadascun. No obstant, i en el sentit més pràctic, el fet d'haver obtingut valors de les propietats mesurades dins del rang de valors típics fa que la selecció del material de rebliment, sota condicions d'operació comunes, probablement estigui més condicionada pel preu d'adquisició i la seva durabilitat que no pas per les propietats físiques i químiques del propi material.

- S'ha desenvolupat una metodologia de preparació d'un material híbrid (orgànic/inert) de rebliment i s'ha avaluat el seu comportament en tres biofiltres convencionals pel tractament d'un efluent gasós constituït per una mescla complexa de set contaminants que s'emeten habitualment en indústries de compostatge. S'ha demostrat que el tractament de mescles oloroses complexes es pot dur a terme en biofiltres amb alta eficàcia i que el material híbrid desenvolupat es una bona alternativa en l'operació de biofiltres a curt termini, a d'altres materials de rebliment pel tractament de mescles complexes. D'altra banda, s'ha comprovat que la preparació selectiva d'inòculs pot ajudar a reduir la durada de la posada en marxa dels bioreactors, així com millorar el funcionament d'aquests. No obstant, percentatges de nitrogen total mesurat en els lixiviats, inferiors al 60% van aparèixer en forma de NO_2^- o NO_3^- , demostrant que el procés d'absorció juga un paper significatiu en l'eliminació d'amoníac en biofiltres convencionals, especialment en els bioreactors no inoculats selectivament. En aquest sentit, el càlcul de velocitats de nitrificació es presenta com una eina de mesura del grau de biodegradació de l' NH_3 en reactors biològics més interessant que el càlcul de les capacitats d'eliminació (CE) obtingudes a partir de les mesures en fase gas. D'altra banda, no es van observar diferències significatives pel que fa a l'eliminació dels compostos orgànics volàtils (COVs) entre els dos materials de rebliment utilitzats (material híbrid i escorça de pi), probablement degut a les baixes càrregues aportades. En qualsevol cas, l'experiència amb el material a escala industrial indica que, tot i els satisfactoris resultats obtinguts a curt termini del material híbrid inoculat selectivament i a escala laboratori, el material híbrid pot presentar problemes operacionals a llarg termini en reactors a escala industrial. Aquest aspecte està pendent de ser avaluat amb precisió a l'actualitat.

- És factible el tractament simultani d'una mescla complexa (EM, àcid butíric, H_2S i NH_3) en biofiltres percoladors utilitzant com a materials de rebliment fusta de pi i fusta d'àlber. No s'han observat diferències significatives en l'eliminació dels quatre

contaminants en funció del rebliment. En general, es va nitrificar totalment l' NH_3 durant la major part del període experimental, mentre que l' H_2S i l'àcid butíric es van eliminar amb eficàcies d'eliminació per sobre del 95%. En canvi, l'eliminació d'EM va demostrar ser més inestable i es veu més afectada per la variabilitat de les condicions d'operació. D'altra banda, l'acidificació del medi, deguda al tractament d' H_2S i EM i a la dissolució d' H_2S i àcid butíric, afecta de manera significativa el procés de nitrificació durant la posada en marxa. Per tant, en el tractament simultani de compostos que acidifiquen el medi és convenient la instal·lació d'un sistema de control de pH, que afavoreix de manera definitiva la posada en marxa dels bioreactors i l'estabilitat del procés de nitrificació, a més de contribuir a l'estabilitat en l'eliminació de la resta de contaminants, especialment en el cas de l'EM.

- L'estudi d'efectes creuats demostra la importància que té el material de rebliment sobre els límits d'inhibició en els que les CE dels contaminants es poden veure afectades. El biofiltre percolador reblit amb fusta d'àlber va mostrar una sensibilitat inferior a la del biofiltre percolador reblit amb escuma de poliuretà, probablement per tenir una capacitat d'adsorció superior. En el biofiltre percolador reblit amb fusta d'àlber només es van observar efectes negatius sobre el percentatge de nitritació i sobre l'EE de l'EM durant els experiments amb NH_4^+ i NO_2^- , respectivament, dintre del rang de condicions estudiades. En canvi, en el biofiltre percolador reblit amb escuma de poliuretà es va observar una davallada en l'EE de l'EM en els experiments amb SO_4^{2-} , NO_3^- i NO_2^- ; el percentatge de nitritació es va veure afectat durant els experiments amb S_2^- , NO_2^- i NH_4^+ , mentre que el NO_2^- va ser l'únic compost que va tenir un efecte negatiu sobre l'EE de l' H_2S .

- Els estudis poblacionals duts a terme en el biofiltre percolador reblit amb escuma de poliuretà d'espècies sulfuro oxidants i nitrificants no van mostrar diferències significatives ni longitudinal ni temporalment. Probablement, sigui necessari provocar pertorbacions o canvis de càrrega significatius per tal de poder observar diferències notables en estudis de poblacions.

- El seguiment de la concentració de CO_2 als biofiltres percoladors reblits amb materials de rebliment inorgànics permet avaluar si existeix biodegradació dels COVs alimentats. Per contra, aquesta mesura demostra que en el cas de materials de rebliment orgànics, la progressiva descomposició del mateix material augmenta la producció de CO_2 .

Capítol 8

Treball Futur

8 TREBALL FUTUR

Malgrat que gran part dels avenços aconseguits en aquesta tesi estan, a dia d'avui, implementats a escala industrial amb resultats positius, segueixen havent moltes qüestions que requereixen futures investigacions. Tot seguit s'exposaran algunes propostes que podrien ser l'inici de nous treballs d'investigació:

- La caracterització físico-química dels materials de reblliment permet avaluar inicialment la potencialitat de cada material per utilitzar-se en un bioreactor sota determinades condicions d'operació abans de la seva utilització. L'estudi ha ampliat una base de dades iniciada al 2009. No obstant, aquest banc de dades pot ser ampliat amb altres materials no caracteritzats, que també han estat utilitzats en biofiltració, o amb materials avançats que en els darrers anys s'estan ideant.

- Els resultats obtinguts pels diferents materials de reblliment utilitzats en aquesta tesi (material híbrid, fusta de pi i d'àlber, escorça de pi i escuma de poliuretà) van ser positius; la utilització d'aquests materials es mostra com una alternativa adequada per l'eliminació de mescles complexes en períodes operatius de curta durada. No obstant, l'avaluació d'aquests materials s'hauria de dur a terme en períodes de durada superior per tal de considerar altres factors a tenir en compte com l'estabilitat del material o l'esgotament de nutrients. A més, en el cas de treballar amb biofiltres percoladors, s'ha comprovat que materials de reblliment orgànics poden causar certs problemes operacionals, on destaca l'augment de la pèrdua de càrrega per colmatació degut a la progressiva descomposició del material orgànic, que pot compactar el llit irreversiblement al llarg del temps. La escassetat d'informació en quan a la durabilitat d'aquests materials pot servir com a punt de partida per futures investigacions encaminades a avaluar la biodegradabilitat d'aquests. En aquest sentit, s'està valorant la idea d'operar amb materials orgànics en biofiltres semi-percoladors, amb reg intermitent, per tal d'allargar la vida del material de reblliment.

- Els estudis creuats han aportat informació molt útil, que podria ajudar a determinar rangs de concentració de certes espècies que poden causar efectes negatius sobre l'eliminació d'altres contaminants. A mode d'exemple, es va comprovar que l'acumulació de NO_2^- a una concentració determinada podia afectar sobre l'EE de l' H_2S . Dur a terme estudis creuats amb diversos contaminants podria contribuir a elaborar estratègies de control que permetrien optimitzar el funcionament dels bioreactors. D'altra banda, si els estudis creuats es poguessin relacionar amb les variacions poblacionals als bioreactors mitjançant tècniques com FISH, permetria entendre les interaccions entre els diferents consorcis microbians. En tot cas, cal seguir investigant en el camp de la microbiologia per tal de conèixer l'estructura i les funcions

metabòliques de les comunitats microbianes que es desenvolupen per tal de millorar el funcionament dels bioreactors.

- Darrerament, el desenvolupament de tècniques com la respirometria estan donant bons resultats. Aquestes tècniques podrien aportar molta informació sobre els mecanismes d'oxidació dels contaminants, tals com el càlcul de paràmetres cinètics, que podrien derivar en el desenvolupament de nous models matemàtics que permetrien predir la resposta dels bioreactors.