



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Doctorado en Ingeniería
Hidráulica y Medio Ambiente

Estudio de la eliminación/
recuperación de **nitrógeno** en el
permeado de la ultrafiltración de la
línea de aguas de una EDAR mediante
eliminación por **nitrificación parcial**
y recuperación con **zeolitas**

Jesús Godifredo Calvo

Directores:

Dr. Ramón Barat Baviera

Dra. Aurora Seco Torrecillas

Noviembre, 2023



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Doctorado en Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente

Tesis doctoral

ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN/RECUPERACIÓN DE NITRÓGENO EN EL
PERMEADO DE LA ULTRAFILTRACIÓN DE LA LÍNEA DE AGUAS DE UNA
EDAR MEDIANTE ELIMINACIÓN POR NITRIFICACIÓN PARCIAL Y
RECUPERACIÓN CON ZEOLITAS

Jesús Godifredo Calvo

Directores:

Dr. Ramón Barat Baviera

Dra. Aurora Seco Torrecillas

Noviembre, 2023

RESUMEN

Los procesos convencionales de depuración del agua residual presentan un elevado consumo energético y no permiten una recuperación de los recursos presentes en el agua. En el camino hacia la transformación de las Estaciones Depuradoras de Agua Residual (EDAR) en estaciones de recuperación de recursos, los procesos de redirección de carbono juegan un papel crucial. Estas tecnologías incrementan la cantidad de materia orgánica que se puede valorizar energéticamente mediante la digestión anaerobia. Una de esas tecnologías es la filtración directa del agua residual, la cual envía toda la materia orgánica suspendida y parte de la soluble a la digestión anaerobia. Tras la filtración, la línea principal de aguas presenta una composición diferente a la tradicional, principalmente en lo que respecta a una baja ratio de materia orgánica por unidad de nitrógeno (DQO/N) y a la ausencia de sólidos suspendidos.

Esta tesis doctoral tiene como objetivo estudiar experimentalmente, y con la ayuda de modelos matemáticos, diferentes alternativas de tratamiento del permeado de una planta piloto de Ultrafiltración de agua residual urbana real para lograr un efluente que cumpla con los requisitos de vertido. Además, los esquemas propuestos permiten, en mayor o menor medida, aprovechar las infraestructuras existentes de las EDARs, por lo que suponen una mejora a las instalaciones existentes. Las diferentes propuestas están enfocadas en la reducción del consumo energético y la recuperación del nitrógeno bajo la forma de fertilizante.

En la primera alternativa se mantuvo el proceso convencional de nitrificación-desnitrificación tras la membrana de filtración para comprobar si era posible incrementar la carga orgánica dirigida hacia la digestión anaerobia sin modificar la línea principal de aguas. Los resultados experimentales indican que el proceso de filtración retiene una elevada concentración de materia orgánica y reduce la ratio DQO/N por debajo de las condiciones estequiométricas necesarias, provocando que no todo el nitrógeno pueda ser eliminado con el proceso clásico de nitrificación-desnitrificación. Por lo que para poder mantener este tipo de tratamiento se necesitaría baipasear una parte del agua de entrada al proceso de filtración, para ajustar la ratio DQO/N al valor necesario, o en su defecto, aplicar esta alternativa en aquellos influentes con una alta concentración de materia orgánica soluble, ya que una parte de esta fracción no será retenida y llegaría al permeado, propiciando una ratio DQO/N más elevada.

En segundo lugar, se ha propuesto un proceso de nitrificación parcial (NP) seguido del proceso Anammox. Ambas etapas biológicas no requieren de materia orgánica para la eliminación del nitrógeno y su consumo energético es menor, al reducir las necesidades de aireación. Experimentalmente se estudió el proceso de NP en la línea principal de aguas. Regulando la duración de la fase aerobia mediante un controlador basado en el pH y el oxígeno, mantenido una concentración de oxígeno baja ($0.5 \text{ mg O}_2/\text{L}$) y moderados tiempos de retención celular (de 3 a 10 días), se consiguió acumular N-NO₂ en el reactor. Se observó que es importante disponer de una configuración del reactor que asegure una

alta retención de la biomasa. El modelo matemático confirmó la importancia de mantener una baja consigna de oxígeno y limitar la duración de la fase de aireación.

Por último, se estudió un escenario dónde se pudiera no solo eliminar sino recuperar el nitrógeno. Para ello, el amonio del permeado se concentra en columnas de intercambio catiónico y después se recupera en la forma de sulfato amónico en un contactor de membranas. Inicialmente se seleccionó el material adsorbente a partir de los resultados de los ensayos de cinéticas de adsorción. La zeolita natural, el material escogido en base a su mejor capacidad de adsorción de amonio del permeado de UF, se caracterizó y se analizó la influencia de los interferentes mediante las ecuaciones de las isothermas de adsorción. También se analizó qué regenerante ofrecía mejores resultados. Por último, se realizaron varios ensayos en columnas de adsorción para estudiar la influencia del caudal de trabajo y la concentración de amonio en el afluente sobre la capacidad de adsorción de amonio y el volumen de permeado tratado antes de alcanzar el punto de ruptura. Así mismo se ha estudiado el efecto del caudal de regeneración y la concentración del agente regenerante sobre la capacidad de regeneración y la concentración de la corriente rica en nitrógeno. Se observó cómo con la medida de la conductividad es posible determinar la duración de ambas fases. Mediante los datos experimentales, los resultados de los modelos matemáticos y un balance económico, se determinó que para una concentración de 27 mg N-NH₄/L en el alimento, el mejor caudal de trabajo era de 8 BV/h y para regenerar se recomienda emplear una solución de NaOH 0.1M a 8 BV/h de caudal.

Finalmente, se realizó un análisis económico y ambiental de las tres alternativas propuestas para identificar la solución que presenta más ventajas en su aplicación según el escenario que se considere, mejora de una EDAR existente o construcción de una nueva instalación. En ambos escenarios el proceso de UF resultó ser el principal cuello de botella para facilitar la implantación de alguna de las alternativas, debido a sus elevados costes de implantación y la demanda energética para su agitación. Realizando una proyección futura sobre cómo estará esta tecnología en un corto plazo (considerando el elevado interés científico-técnico que suscita esta tecnología), se estimaron unas mejoras en su coste de adquisición, costes de operación y rendimiento. En esta proyección futura la alternativa 1, nitrificación-desnitrificación, no consigue alcanzar unos rendimientos económicos apropiados. Por el contrario, la alternativa 2, nitrificación parcial + Anammox, muestra un balance económico mejor al de la situación actual, tanto para la mejora de una EDAR existente como para su nueva construcción. La alternativa 3, intercambio catiónico + contactores de membrana, al no permitir aprovechar las infraestructuras existentes de la EDAR, solo es factible en un escenario de nueva construcción, aunque su elevado OPEX por el reemplazo de las zeolitas debe ser tenido en cuenta. Ambientalmente la alternativa 3 es la que ofrece mayores mejoras, tanto en la reducción de requisitos de superficie como en cuanto a efecto sobre el cambio climático, ya que debido a las emisiones que se evitan en la producción de fertilizantes nitrogenados y la ausencia de emisiones de N₂O esta alternativa tiene un balance de emisiones de CO_{2eq} negativo. La alternativa 2 también logra reducir sus emisiones de CO_{2eq} ya que los procesos biológicos implicados presentan un menor factor de emisión de N₂O que el proceso convencional.

ABSTRACT

Conventional wastewater treatment processes have a high energy consumption and do not allow the recovery of the resources present in the water. On the way towards the transformation of Wastewater Treatment Plants (WWTP) into resource recovery plants, carbon redirection processes play a crucial role. These technologies increase the amount of organic matter that can be valorized energetically through anaerobic digestion. One such technology is direct filtration of the wastewater, which sends all the suspended organic matter and part of the soluble organic matter (the colloidal fraction) to anaerobic digestion. After filtration, the main water line presents a different composition from the conventional, a low ratio of organic matter per unit of nitrogen (COD/N) and is free of suspended solids.

This doctoral thesis aims to study experimentally, and with the help of mathematical models, different alternatives of treatment of the permeate of a real urban wastewater ultrafiltration pilot plant to achieve an effluent that meets the discharge requirements. In addition, the proposed schemes allow, to a greater or lesser extent, to take advantage of the existing WWTP infrastructures, so they represent an improvement to the existing facilities. The different proposals are focused on the reduction of energy consumption and the recovery of nitrogen in the form of fertilizer.

In the first alternative, the conventional denitrification-nitrification process was maintained after the filtration membrane to test whether it was possible to increase the organic matter sent to anaerobic digestion without modifying the main water line. Experimental results indicate that the filtration process retains a high concentration of organic matter and reduces the COD/N ratio below the necessary stoichiometric conditions, causing incomplete nitrogen removal by denitrification-nitrification process. Therefore, in order to maintain this type of treatment, it would be necessary to bypass part of the influent the filtration process to adjust the COD/N ratio to the necessary value, or, failing that, to apply it to influents with a high concentration of soluble organic matter, since part of this fraction will not be retained and will reach the permeate, causing a higher COD/N ratio.

Secondly, partial nitrification process (PN) followed by the Anammox process has been proposed. Both biological stages do not require organic matter for nitrogen removal and their energy consumption is lower, as aeration requirements are reduced. The NP process was studied experimentally in the main water line. By regulating the duration of the aerobic phase using a pH and oxygen based controller, maintaining a low oxygen concentration (0.5 mg O₂/L) and moderate cell retention times (from 3 to 10 days), NO₂ accumulation in the reactor was achieved. It was observed that it is important to have a configuration that ensures high biomass retention. The mathematical model confirmed the importance of maintaining a low oxygen setpoint and limiting the duration of the aeration phase.

Finally, a scenario was studied where nitrogen can be recovered and not only removed. For this purpose, the ammonium in the permeate is concentrated in cation exchange columns and then recovered in the form of ammonium sulphate in a membrane contactor. Initially, the adsorbent material was selected taking into account the adsorption kinetics results. Natural zeolite, the material chosen, was characterized and the influence of interferences was analysed by adsorption isotherms. It was also analysed which regenerant offered the best results. Then, several tests were carried out in adsorption columns to study the influence of the working flow rate and the concentration of ammonium in the influent and, on the other hand, the regeneration flow rate and the concentration of the regenerant. It was observed how the duration of both phases can be determined by means of the conductivity. By means of the experimental data, the results of the mathematical models and an economic balance, it was determined that for a concentration of 27 mg N-NH₄/L in the feed, the best working flow rate is 8 BV/h and for regeneration it is recommended to use a 0.1M NaOH solution at 8 BV/h.

Finally, an economic and environmental analysis of the three proposed alternatives was carried out, with environmental considerations to identify which solution presents more advantages in its application according to the alternative considered, upgrading of an existing WWTP or construction of a new facility. In both scenarios the UF process turned out to be the main bottleneck to facilitate the implementation of any of the alternatives, due to its high construction costs and the energy demand for its agitation. By making a future projection of how this technology will be in the short term, considering the high scientific interest it generated, moderate improvements in cost, maintenance and performance were estimated. In this future projection, alternative 1, denitrification-nitrification, does not achieve appropriate economic returns. On the other hand, alternative 2, partial nitrification + Anammox, shows a better economic balance than the current situation, both for the improvement of a WWTP and for its construction. Alternative 3, cation exchange + membrane contactors, is only feasible in a new construction scenario, since it does not take advantage of the existing WWTP infrastructure, although its high OPEX due to the replacement of zeolites compromises the viability of this alternative. Environmentally, alternative 3 is the one that offers the greatest improvements, both in the reduction of surface area requirements and in terms of contribution to climate change, since due to the emissions avoided in the production of nitrogen fertilizers, this alternative has a negative CO_{2eq} emissions balance. Alternative 2 also achieves a reduction in CO_{2eq} emissions since the biological processes involved have a lower N₂O emission factor than the conventional process.

RESUM

Els processos convencionals de depuració de l'aigua residual presenten un elevat consum energètic i no permeten una recuperació dels recursos presents en l'aigua. En el camí cap a la transformació de les Estacions Depuradores d'Aigua Residual (EDAR) en estacions de recuperació de recursos, els processos de redirecció de carboni juguen un paper crucial. Aquestes tecnologies incrementen la quantitat de matèria orgànica que es pot valorar energèticament mitjançant la digestió anaeròbia. Una d'aquestes tecnologies és la filtració directa de l'aigua residual, la qual envia tota la matèria orgànica suspesa i part de la soluble (la fracció col·loidal) a la digestió anaeròbia. Després de la filtració, la línia principal d'aigües presenta una composició diferent de la tradicional, un baix ràtio de matèria orgànica per unitat de nitrogen (DQO/N) i està exempt de sòlids suspesos.

Aquesta tesi doctoral té com a objectiu estudiar experimentalment, i amb l'ajuda de models matemàtics, diferents alternatives de tractament del permeat d'una planta pilot d'ultrafiltració d'aigua residual urbana real per a aconseguir un efluent que complisca amb els requisits d'abocament. A més, els esquemes proposats permeten, en major o menor mesura, aprofitar les infraestructures existents de les EDARs, per la qual cosa suposen una millora a les instal·lacions existents. Les diferents propostes estan enfocades en la reducció del consum energètic i la recuperació del nitrogen sota la forma de fertilitzant.

En la primera alternativa es va mantindre el procés convencional de nitrificació - desnitrificació després de la membrana de filtració per a comprovar si era possible incrementar la càrrega orgànica dirigida a la digestió anaeròbia sense modificar la línia principal d'aigües. Els resultats experimentals indiquen que el procés de filtració reté una elevada concentració de matèria orgànica i redueix el ràtio el ràtio DQO/N per baix de les condicions estequiomètriques necessàries, que no tot el nitrogen puga ser eliminat amb el procés clàssic de nitrificació-desnitrificació. Pel que per a poder mantindre aquest tipus de tractament es necessitari *bypassar* una part de l'aigua d'entrada el procés de filtració que parteix de l'aigua d'entrada per a ajustar el ràtio DQO/N al valor necessari, o en defecte d'això, aplicar-lo en aquells influents amb una alta concentració de matèria orgànica soluble, ja que una part d'aquesta fracció no serà retinguda i arribarà al permeat, propiciant un ràtio DQO/N més elevada.

En segon lloc, s'ha proposat el procés de nitrificació parcial (NP) seguida del procés Anammox. Totes dues etapes biològiques no requereixen de matèria orgànica per a l'eliminació del nitrogen i el seu consum energètic és menor, en reduir les necessitats de ventilació. Experimentalment es va estudiar el procés de NP en la línia principal d'aigües, reglant la duració de la fase aeròbia mitjançant un controlador basat en el pH i l'oxigen, mantingut una concentració d'oxigen baixa (0.5 mg O₂/L) i moderats temps de retenció cel·lular (de 3 a 10 dies), es va aconseguir acumular NO₂ en el reactor. Es va trobar la importància de disposar d'una configuració que asseure una alta retenció de la biomassa.

El model matemàtic va confirmar la importància de mantindre una baixa consigna d'oxigen i limitar la duració de la fase de ventilació.

Finalment, es va estudiar un escenari on es puga recuperar el nitrogen i no sols eliminar-lo. Per a això, l'amoni del permeat es concentra en columnes d'intercanvi catiònic i després es recupera en la forma de sulfat amònic en un contactor de membranes. Inicialment es va seleccionar el material adsorbent a partir dels resultats de les proves de cinètiques d'adsorció. La zeolita natural, el material triat, es va caracteritzar i es va analitzar la influència dels interferents mitjançant isoterms d'adsorció. També es va analitzar quin regenerant oferia millors resultats. Després, es van realitzar diversos assajos en columnes d'adsorció per a estudiar la influència del cabal de treball i la concentració d'amoni en el influent i d'altra banda, el cabal de regeneració i la concentració de l'agent regenerant. Es va observar com mitjançant amb la conductivitat es pot determinar la duració de totes dues fases. Mitjançant les dades experimentals, els resultats dels models matemàtics i un balanç econòmic, es va determinar que per a una concentració de 27 mg N-NH₄/L en l'aliment, el millor cabal de treball és de 8 BV/h i per a regenerar es recomana emprar una solució de NaOH 0.1M a 8 BV/h també.

Finalment, es va realitzar una anàlisi econòmica i ambiental de les tres alternatives proposades, amb consideracions ambientals per a identificar que solució presenta més avantatges en la seua aplicació segons l'escenari que es considere, millora d'una EDAR existent o construcció d'una nova instal·lació. En tots dos escenaris el procés de UF va resultar ser el principal coll de botella per a facilitar la implantació d'alguna de les alternatives, a causa dels seus elevats costos de construcció i la demanda energètica per a la seua agitació. Realitzant una projecció futura sobre com estarà aquesta tecnologia en un curt termini, considerant l'elevat interès científic- tècnic que suscita, es van estimar unes moderades millores tant en el seu cost, operació i rendiment. En aquesta projecció futura l'escenari 1, desnitrificació – nitrificació, no aconsegueix aconseguir uns rendiments econòmics apropiats. Per contra, l'escenari 2, nitrificació parcial + Anammox, mostra un balanç econòmic millor a la situació actual, tant per a la millora d'una EDAR com per a la seua construcció. L'escenari 3, intercanvi catiònic + contactors de membrana, al no permetre aprofitar les infraestructures existents de la EDAR, només és factible en un escenari de nova construcció, encara que el seu elevat OPEX pel reemplaçament de les zeolites compromet la viabilitat d'aquesta alternativa. Ambientalmente l'escenari 3 és el que ofereix majors millors, tant en la reducció de requisits de superfície com quant a aportació al canvi climàtic, ja que a causa de les emissions que s'eviten en la producció de fertilitzants nitrogenats, aquesta alternativa té un balanç d'emissions de CO_{2eq} negatiu. L'alternativa 2 també aconsegueix reduir les seues emissions de CO_{2eq} ja que els processos biològics implicats presenten un menor factors d'emissió de N₂O que el procés convencional.

AGRADECIMIENTOS

En estas líneas me gustaría agradecer a todas esas personas que me han ido ayudando, tanto en lo personal como en lo profesional, para que esta tesis saliera adelante.

En primer lugar, agradecer a mis directores Ramón y Aurora y por supuesto también a Jose, por todas esas reuniones debatiendo ideas, todas esas dudas resueltas y todo el conocimiento que me habéis aportado desde vuestra experiencia. Gracias por ofrecerme vuestra confianza, la oportunidad de realizar esta investigación, saber conducir mi curiosidad a buen puerto y darme un marco excelente para poder crecer profesional y personalmente.

A los poliatómicos Juan, por ser mi primer mentor e integrarme en el grupo, Dani, por enseñarme la importancia de un buen almuerzo valenciano, Guille, qué hubiera hecho sin tu sensatez y esa felicidad que aportabas al despacho, y Miguel, ha sido un placer compartir esta sincronizada etapa (aquí no iba a llamarte felón).

Por supuesto también a toda la gente de Burjassot; a Berta, por hacer ese rol de madre y su apoyo en el laboratorio, a Patri, por compensar con su optimismo mi visión a veces tan negativa de las cosas, a Adriana, porque siempre estuviste ahí con tu mirada objetiva (de mí no te libras tan fácilmente eh), a María, porque creo que dejo a buen recaudo el relevo que Josué me dio a mí, Pau, porque a pesar de tu deseo de camuflarte en las sombras siempre acudías cuando las cosas se complicaban (Paaaauuuu), aunque a veces hubiera que llamarte 3 veces como a Bitelchus, a Jordi, por encontrar un punto de apoyo en todas las charlas de los almuerzos y hacer más grande la bola de las ideas locas, a Javi por acompañarme con los chutes de azúcar, a Laura, solo decirte “¡Mírame, mírame, soy tu futuro!”, a Ángela y Carlos, por mantener a salvo el buen ambiente en el laboratorio, y como no, a Ivana, gracias por hacer más amenos los días que tocaba laboratorio y llenar la galería del móvil de estupideces e ideas muy randoms.

No me puedo olvidar de toda la gente que pasó antes que yo. Ha sido curioso el proceso de cómo algunas personas habéis pasado de ser puntos de referencia a amigos. Gracias Nuria por mantener la microbiología con vida y no hacer que este ambientólogo se sintiera tan desubicado entre ferreteros de la ciencia, Rebecca, por dejarme ver que debajo de esa sargento en el laboratorio había una gran persona con la que he compartido muchas risas, Óscar, gracias por confiar en mí en mis momentos iniciales y Josué, cómo no mencionar esa mirada cómplice para alargar una buena noche y no cansarte de dar tus lecciones de vida.

A los nuevos Calagüitos (creo que ya vamos por la versión new new new generation) gracias por coger el relevo y aunque esta etapa tiene sus más y sus menos, espero que podáis disfrutarla tanto como yo y os llevéis bastantes buenas experiencias y crecimiento personal. Como le dice el mono a Bojack “Cada día es un poco más fácil... Pero tienes que hacerlo todos los días, eso es lo difícil. Pero se hace más fácil”.

Especial agradecimiento a Pau e Ivana por haber formado esa curiosa combinación llevando las plantas de MEM4REC. La de mensajes llorando penas que hemos intercambiado pero que no ganan a la cantidad de memes riéndonos de nuestra propia situación. No se lo digáis al resto, pero creo que la nuestra fue claramente la combinación ganadora en cuanto a trabajo en equipo.

Gracias a toda la gente del Poli; Ramón, Joaquín, Agustín, Ana y Antonio, por esos momentos de desconexión en los almuerzos, la revegetación del despacho por parte de Ana, las charlas de montañismo con Ramón, las chanzas inconfundibles de Antonio y a Joaquín por mostrarme la cara B de su risa. También reconocer la labor de María “motivándonos” a reorganizar y decorar el despacho haciéndolo un poquito más nuestro. Y a Inmaculada por dejarme participar en algo tan importante en la ciencia como es la divulgación.

Y a la parte de Burja, con quiénes he tenido el placer de trabajar en mayor y menor medida, Luis (compartiendo esa curiosidad por la micro y todo aparatejo electrónico y su programación), Ángel (por echarme una mano con los modelos), Vicky, Josep, Nuria, Alberto y Juan. Gracias por tener siempre la puerta abierta y esa disposición para ayudar.

Por supuesto quiero agradecer también a todo el personal de la EDAR del Cuenca del Carraixet, por la ayuda que me han ofrecido de una forma desinteresada y por hacer más amenas las visitas de madrugada o en fin de semana a las plantas piloto cuando algo fallaba. Gracias a Juan de Soluciones informática, por ser consciente de lo que implica una tesis y estar siempre tan atento y rápido a la hora de aportarnos soluciones cuando algún ordenador falló o algo no funcionaba como tocaba (que no fueron poca veces). A Jose Luis Cortina y Víctor Vallès por darnos esos consejos desde la experiencia a la hora de comenzar una nueva línea con las zeolitas.

Llevándolo a lo personal, la tesis no hubiera sido lo mismo sin todos esos momentos en los que dejábamos de ser compañeros de faena y pasábamos a ser amigos. Ahora nos quedamos con la parte buena, la que tiene menos frustraciones, la amistad. También quiero agradecer a toda esa gente (Carlos, Magda, Ernesto, Joana, Pablo...) que me ha ayudado a evadirme, aunque fuera a ratos. A mis nuevos compañeros de AINIA (Colvée, Genoveva, Guillem, Paloma, Gema, Jorge...y el resto de gente de esta lista interminable) por hacerme un poco más llevadera la maratón que han sido estos últimos meses. A la gente de L'Eixam (Rafa y Estefanía), Poetry Slam Spain y David Trashumante por permitirme y ayudarme a ahondar en otras facetas muy necesarias para la desconexión. A Alba, por empatizar con mi situación, mostrarme que siempre se puede aprender, no solo en el ámbito académico y ser un buen pilar donde pararme a descansar.

A mi familia, por apoyarme e interesarse en qué andaba metido, en especial a Adolfo y a mi abuela por plantar la semilla de mi interés por el medio ambiente y a mis padres, por ser un gran ejemplo de constancia y trabajo y dejar que mi curiosidad siempre anduviera a sus anchas, cosa que me ha venido muy bien en esta etapa.

En general, a todas las personas que en algún momento se han interesado por cómo me iba en la tesis y me han hecho la pregunta más complicada de todas “En pocas palabras, ¿de qué va tu tesis?” A medida que iba avanzando la tesis a veces me sentía como Homer cuando quiere montar su propia barbacoa, pero todo lo que sucede conviene (o no lo estás haciendo mal si nadie sabe lo que estás haciendo, que cada cual elija su mantra) y al fin clavé la sombrilla que indica el punto final, gracias a todos y todas por ayudarme a montar esta barbacoa, ahora solo queda disfrutarla.

Y si esta tesis cae en manos de alguien que no he tenido el placer de conocer, tienes mi bandeja de entrada a tu disposición. Al fin y al cabo, la ciencia no debe ser un placer egoísta...

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	23
1.1 Situación actual.....	23
1.2 Alternativas al proceso convencional	29
1.2.1 Sistemas de redirección de carbono	29
1.2.2 Procesos de eliminación y recuperación de N.....	53
1.3 Referencias.....	88
2. OBJETIVOS DE LA TESIS Y ESTRUCTURA	113
3. MATERIALES Y MÉTODOS: DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA PILOTO DE ULTRAFILTRACIÓN Y LOS MONTAJES EXPERIMENTALES	119
3.1 Planta piloto de Ultrafiltración	119
3.2 Analíticas de seguimiento	121
3.3 Referencias.....	123
4. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE LA MEMBRANA DE ULTRAFILTRACIÓN EN LA CALIDAD DEL PERMEADO	127
4.1 Introducción	127
4.2 Materiales y métodos	127
4.2.1 Montaje experimental.....	127
4.2.2 Influencia de las variables de filtración.....	128
4.3 Resultados y discusión.....	129
4.3.1 Nutrientes	129
4.3.2 Materia orgánica y turbidez.....	133
4.5 Conclusiones	138
4.6 Referencias.....	140
4.7 Material suplementario	142
5. ESTUDIO DE LA VIABILIDAD DEL PROCESO DE NITRIFICACIÓN – DENITRIFICACIÓN CON EL PERMEADO DE ULTRAFILTRACIÓN DEL AGUA RESIDUAL URBANA	147
5.1 Introducción	147
5.2 Materiales y métodos	147
5.2.1 Montaje a escala laboratorio	147
5.2.2 Desnitrificación simultánea.....	148
5.2.3 Desnitrificación convencional.....	149
5.2.4 Microbiología.....	150

5.3 Resultados y discusión.....	151
5.3.1 Desnitrificación simultánea.....	151
5.3.2 Desnitrificación convencional.....	155
5.4 Conclusiones.....	168
5.5 Referencias.....	170
6. NITRIFICACIÓN PARCIAL CON EL PERMEADO DE ULTRAFILTRACIÓN DEL AGUA RESIDUAL URBANA	177
6.1 Introducción	177
6.2 Materiales y métodos	178
6.2.1 Montaje a escala laboratorio	178
6.2.2 Configuración de los ciclos	179
6.2.3 Ensayo estudio de la influencia del NH ₃	180
6.2.4 Ensayo influencia de la alcalinidad.....	181
6.2.5 Control duración fase aerobia	182
6.2.6 Microbiología.....	187
6.3 Resultados y Discusión.....	187
6.3.1 Ensayo estudio de la influencia del NH ₃	187
6.3.2 Ensayo influencia de la alcalinidad.....	190
6.3.3 Reactor sin membrana.....	193
6.3.4 Reactor con membrana.....	202
6.4 Discusión	210
6.5 Conclusiones.....	216
6.6 Referencias.....	218
6.7 Material suplementario	225
7. MODELACIÓN DE LOS PROCESOS BIOLÓGICOS IMPLICADOS EN LA NITRIFICACIÓN PARCIAL: CALIBRACIÓN Y VALIDACIÓN	229
7.1 Introducción	229
7.2 Materiales y métodos	229
7.2.1 Modelo matemático.....	229
7.2.2 Calibración	231
7.2.3 Validación	236
7.2.4 Análisis de sensibilidad.....	236
7.3 Resultados y discusión.....	237
7.3.1 Calibración	237

7.3.2 Validación	247
7.3.3 Estudio de sensibilidad.....	250
7.4 Conclusiones	253
7.5 Referencias.....	254
7.6 Material complementario	257
8. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE RELLENO (ADSORBENTE) DE LAS COLUMNAS DE INTERCAMBIO CATIONICO PARA LA RECUPERACIÓN DEL NITRÓGENO DEL PERMEADO DE ULTRAFILTRACIÓN DEL AGUA RESIDUAL	264
8.1 Introducción	264
8.2 Materiales y métodos	265
8.2.1 Adsorbentes caracterizados	265
8.2.2 Medios empleados.....	266
8.2.3 Activación zeolitas	267
8.2.4 Ensayos cinéticos	268
8.2.5 Ajuste cinéticas de adsorción	268
8.2.6 Preparación de los ensayos de determinación de las isothermas	270
8.2.7 Ensayo influencia pH	271
8.2.8 Ensayos de regeneración	271
8.2.9 Ajustes modelos de isothermas de adsorción.....	272
8.3 Resultados	273
8.3.1 Ensayos cinéticos	273
8.3.2 Ensayos de isothermas	277
8.3.3 Ensayos de regeneración	286
8.4 Conclusiones	287
8.5 Referencias.....	289
8.6 Material suplementario	296
9. RECUPERACIÓN DEL NITRÓGENO DEL PERMEADO DE ULTRAFILTRACIÓN MEDIANTE COLUMNAS DE INTERCAMBIO CATIONICO	
300	
9.1 Introducción	300
9.2 Materiales y métodos	300
9.2.1 Montaje experimental.....	300
9.2.2 Caracterización de la columna de trabajo	301
9.2.3 Ensayos adsorción	302

9.2.4 Modelos de adsorción.....	304
9.2.5 Ensayos regeneración.....	306
9.3 Resultados.....	307
9.3.1 Caracterización columna.....	307
9.3.2 Ensayos de adsorción.....	307
9.3.3 Evolución de la conductividad durante la adsorción.....	312
9.3.4 Ensayos de regeneración.....	315
9.3.5 Conductividad en la regeneración.....	318
9.3.6 Ajuste modelos.....	322
9.4 Conclusiones.....	330
9.5 Referencias.....	332
9.6 Material suplementario.....	335
10. ANÁLISIS ECONÓMICO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE NITRÓGENO EN LA FORMA DE SULFATO AMÓNICO.....	346
10.1 Introducción.....	346
10.2 Materiales y métodos.....	347
10.2.1 Escenarios analizados.....	347
10.2.2 CAPEX.....	348
10.2.3 OPEX.....	350
10.2.4 Indicadores económicos.....	351
10.3 Resultados.....	351
10.3.1. Análisis del efecto del caudal de trabajo.....	351
10.3.2 Efecto del control de la duración de la fase de regeneración.....	353
10.4 Conclusiones.....	355
10.5 Referencias.....	356
10.6 Material suplementario.....	357
11. EVALUACIÓN DE LAS DIFERENTES ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO PROPUESTAS AL ESQUEMA CONVENCIONAL.....	360
11.1 Introducción.....	360
11.2 Materiales y métodos.....	361
11.2.1 Alternativa 0: EDAR Carraixet.....	361
11.2.2 Alternativa 1: UF + Desnitrificación / Nitrificación.....	362
11.2.3 Alternativa 2: UF + Nitrificación Parcial + Anammox.....	364

11.2.4	Alternativa 3: UF + IC+ HFMC.....	365
11.2.5	CAPEX.....	368
11.2.6	OPEX	370
11.2.7	Indicadores económicos	371
11.2.8	Análisis de sensibilidad.....	371
11.2.9	Análisis ambiental.....	371
11.3	Resultados	372
11.3.1	Balance energético	372
11.3.3	Requisitos de superficie	376
11.3.2	Análisis económico	378
11.3.4	Otras cuestiones ambientales	387
11.4	Conclusiones	389
11.5	Referencias.....	390
11.6	Material suplementario.....	395
12.	DISCUSIÓN GENERAL	398
12.1	Influencia de los parámetros de operación de la membrana de ultrafiltración en la calidad del permeado.....	398
12.2	Estudio de la viabilidad del proceso de nitrificación – desnitrificación con el permeado de ultrafiltración del agua residual urbana.....	400
12.3	Nitrificación parcial con el permeado de ultrafiltración del agua residual urbana	403
12.4	Calibración y modelación de los procesos biológicos implicados en la nitrificación parcial.....	406
12.5	Caracterización del material de relleno (adsorbente) de las columnas de intercambio catiónico para la recuperación del nitrógeno del permeado de ultrafiltración del agua residual	408
12.6	Recuperación del nitrógeno del permeado de uf mediante columnas de intercambio catiónico.....	410
12.7	Análisis económico de las condiciones de operación del proceso de recuperación de nitrógeno en forma de sulfato amónico.....	414
12.8	Análisis económico de las diferentes alternativas de tratamiento propuestas al esquema convencional	415
12.9	Conclusiones generales y desarrollos futuros	418
13.	CONCLUSIONES.....	424
	ANEXOS.....	432
	Lista de abreviaturas de uso general	432

Lista de abreviaturas de los apartados referidos a los ensayos biológicos	433
Lista de abreviaturas de los apartados referidos a los ensayos físico químicos.....	435
Lista de abreviaturas de los apartados referidos a los análisis económicos y ambientales	436
Índice de tablas	437
Índice de tablas suplementarias	440
Índice figuras	441
Índice figuras suplementarias	449

Capítulo 1. Introducción

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Situación actual

El agua es un recurso esencial para el desarrollo de la vida en nuestro planeta. El ser humano también depende de este recurso ya sea para el consumo directo, empleo en agricultura, industria o usos domésticos. Sin embargo, las aguas residuales resultantes de estas actividades humanas se encuentran contaminadas con materia orgánica, sólidos en suspensión, nitrógeno y fósforo (como nutrientes principales). Este cambio en la calidad del agua la convierte en un residuo que puede provocar cambios ecológicos en las masas de agua como la eutrofización y también enfermedades en la población mediante microorganismos patógenos.

El principal objetivo de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) es la reducción de la carga contaminante de estas aguas para poder verter una corriente segura en el medio receptor. Con la finalidad de asegurar un mínimo de requisitos en la depuración y que los vertidos de las EDARs no conlleven riesgos medioambientales y de salud pública, se desarrolló la Directiva 91/271/CEE, del 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de aguas residuales urbanas, que posteriormente se transpuso en la legislación española mediante el Real Decreto 509/1996 y modificado posteriormente a través del RD 2116/1998. Estos textos normativos no solo regulan aspectos como el sistema de colectores y tratamiento, sino que además establecen unos límites de vertido para cada compuesto contaminante, así como su porcentaje de reducción durante el tratamiento (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas mediante tratamiento secundario

PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN	PORCENTAJE MÍNIMO DE REDUCCIÓN
DEMANDA BIOLÓGICA DE OXÍGENO (DBO ₅)	25 mg/l O ₂	70-90%
DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)	125 mg/l O ₂	75%
SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES (SST)	35 mg/l	90%

En la Directiva también se recoge el concepto de “zona sensible” en relación a la carga de nutrientes que puede afrontar el medio receptor y qué repercusiones pueda tener (Tabla 1.2). Las EDARs que viertan a estas zonas tienen que aplicar medidas especiales que permitan reducir aún más la concentración de nitrógeno y fósforo en el efluente.

Tabla 1.2. Requisitos para los vertidos de nutrientes de instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas a zonas sensibles

PARÁMETRO	Concentración	Porcentaje mínimo de reducción
Nitrógeno total	15 mg N/L si da servicio 10.000 a 100.000 habitante equivalente	70-80%
	10 mg N/L si da servicio a más de 100.000 habitante equivalente	
Fósforo total	2 mg P/L si da servicio 10.000 a 100.000 habitante equivalente	80%
	1 mg P/L si da servicio a más de 100.000 habitante equivalente	

Las zonas catalogadas como sensibles son:

- Lagos, lagunas, embalses, estuarios y aguas marítimas que sean eutróficos o que podrían llegar a serlo en un futuro próximo si no se adoptan medidas de protección.
- Aguas superficiales continentales destinadas a la obtención de agua potable que podrían contener una concentración de nitratos superior a la establecida en la legislación.
- Masas de agua en las que sea necesario un tratamiento adicional al tratamiento secundario establecido.

Observando algunos de los efectos que puede tener el nitrógeno sobre los ecosistemas o la salud humana se logra entender mejor porqué es importante acotar estas zonas sensibles y tratarlas con mayor dedicación. La ingesta de aguas contaminadas con nitratos o nitritos provoca, entre otras enfermedades, el llamado “síndrome del bebé azul”, donde la hemoglobina se oxida a su forma metahemoglobina, pierde su capacidad de transporte de oxígeno provocando efectos típicos de cianosis como la taquicardia, asfixia y finalmente la muerte (Fewtrell, 2004). Si el vertido con exceso de compuestos nitrogenados alcanza un ecosistema acuático eutrófico o con tendencia a ello, se producirán cambios ecológicos profundos en un proceso llamado eutrofización. Durante la eutrofización los productores primarios ven estimulado su crecimiento y proliferación debido a la gran disponibilidad de nutrientes. Cuando estas algas bentónicas, fitoplancton y/o macrófitos mueren, las bacterias comenzarán a degradar su materia orgánica en un proceso aerobio natural de descomposición. Debido a la gran cantidad de materia orgánica resultado de la proliferación de productores primarios, las bacterias pueden llegar a ser capaces de consumir todo el oxígeno en las capas bajas de la columna del agua (donde sedimenta la materia orgánica). Esta ausencia de oxígeno provoca la muerte y el desplazamiento de las especies previamente presentes en ese ecosistema acuático, provocando la pérdida de

biodiversidad al desaparecer unas especies y fortalecer la presencia de otras hasta hacerlas dominantes (Figura 1.1). Ejemplos de ecosistemas acuáticos eutrofizados los podemos encontrar a lo largo de España, como la Albufera en Valencia, el Mar Menor en Murcia, el Delta del Ebro y/o rías de la costa gallega (Breitburg et al., 2018).

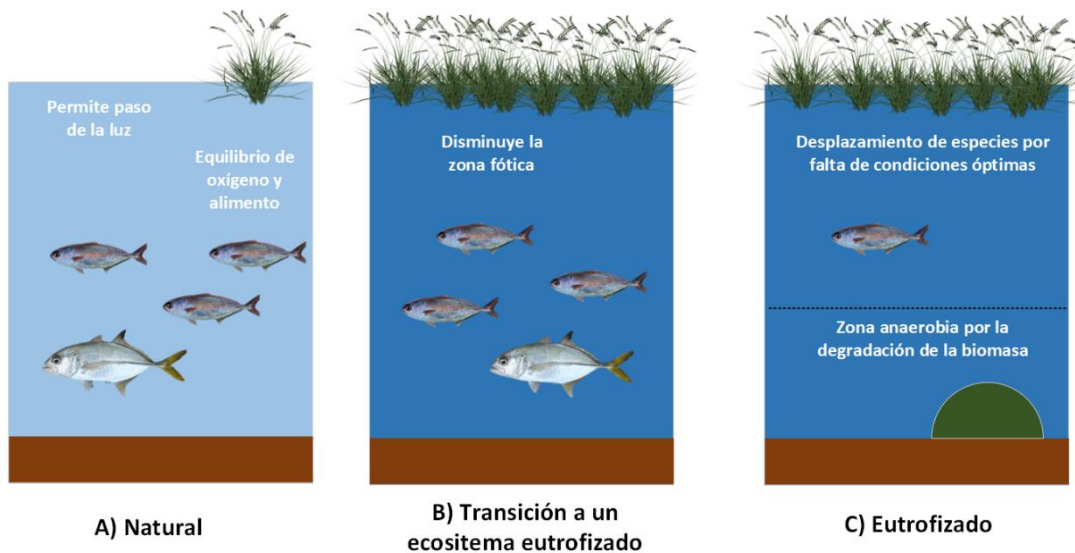


Figura 1.1. Proceso y efectos de la eutrofización por el aporte en exceso de nutrientes a un ecosistema acuático

Las EDARs han ido desarrollando y adaptando sus procesos de depuración para ajustarse a las exigencias legislativas correspondientes y poder generar un efluente de calidad. A lo largo del tren de tratamiento lo que se busca es eliminar residuos como aceites, grasas y sólidos suspendidos, también reducir la materia orgánica y los nutrientes (fósforo y nitrógeno) y por último transformar los fangos generados en lodos estables. Para ello se aplican diferentes tecnologías al agua residual (línea de aguas) y al fango generado en el proceso biológico (línea de fangos). En la Figura 1.2 se muestra un esquema de una EDAR convencional para una población de gran tamaño.

Línea de aguas

- **Pretratamiento:** En esta etapa se eliminan componentes del agua residual que puedan dañar los equipos posteriores. Mediante un sistema de rejillas a modos de desbaste y un desarenador-desengrasador se eliminan sólidos de gran tamaño y voluminosos (como telas, toallitas, plásticos...) y las arenas, grasas y aceites.
- **Tratamiento primario:** En el tratamiento primario se reduce gran parte de la concentración de sólidos suspendidos de la entrada, ya sean inertes o asociados a materia orgánica particulada. Para ello se suelen emplear decantadores donde se deja que estos sólidos decanten por gravedad y en algunos casos (en función de

las características del agua residual de entrada) se añaden compuestos quelantes para incrementar la eficacia de eliminación de algún compuesto en particular.

- **Tratamiento secundario:** Normalmente este tratamiento está basado en un proceso biológico mediante el cual la materia orgánica soluble es degradada y asimilada por las bacterias heterótrofas junto a un aporte continuo de oxígeno. El proceso puede tener lugar en reactores con cultivo fijo (como biodiscos o lechos bacterianos) donde se emplea un soporte para que se desarrolle la comunidad bacteriana que estará en contacto con el agua residual. También, y más común en EDARs de gran tamaño, puede realizarse con cultivos en suspensión como los fangos activados, donde mediante la agitación mecánica o por los propios difusores de oxígeno los microorganismos se encuentran distribuidos de forma homogénea en el reactor. La configuración del reactor se puede ver modificada añadiendo fases anóxicas y anaerobias, así como recirculaciones internas, si también se desea eliminar nitrógeno y fósforo, respectivamente.

Tras el paso del agua residual por el reactor biológico, los microorganismos habrán degradado o asimilado la materia orgánica y nutrientes (cuando también sea requisito), provocando que la concentración de los contaminantes en el agua cumpla los requisitos de vertido y los contaminantes se concentren en el fango generado. Mediante una segunda decantación se separa el fango del efluente, donde podrá ser vertido o llevado a un tratamiento terciario. Parte del fango decantado es recirculado nuevamente al reactor biológico. De esta manera se desacople el tiempo de residencia hidráulico del celular.

- **Tratamiento terciario:** Esta última etapa de afino suele consistir en procesos para reducir los patógenos del efluente empleando radiación ultravioleta o añadiendo ozono o cloro al agua. En función de la calidad del agua y los requisitos también se pueden aplicar otros tratamientos como la coagulación química, floculación, filtración o procesos más avanzados como la ósmosis para eliminar metales pesados o asegurar concentraciones de nutrientes muy bajas.

Línea de fangos

- **Mezcla y espesado.** Según las características del fango se empleará el espesado por gravedad o flotación con el fin de reducir el volumen de la línea de fangos y obtener un sobrenadante que se lleva de nuevo a cabeza de planta. Después, los fangos espesados son mezclados.
- **Digestión.** El objetivo principal de esta fase es estabilizar el fango generado, para ello se tiene que reducir el contenido de materia orgánica, eliminando o minimizando los problemas de olores y patógenos asociados. El proceso puede tener lugar de forma aerobia, aunque solo se suele aplicar en EDARs que dan servicio a poblaciones de pequeño tamaño. Por el contrario, cuando la EDAR es

de gran tamaño se emplea la digestión anaerobia. Durante este proceso la materia orgánica es transformada en un biogás rico en metano y dióxido de carbono, donde aplicando una tecnología adecuada posteriormente se puede extraer su potencial energético.

- **Deshidratación.** Una vez el fango es estabilizado, se aplica una etapa de deshidratación para reducir el volumen del fango y su contenido en agua. De esta manera se facilita el manejo y transporte del lodo y se reduce su volumen. Existen diferentes tecnologías para ello, desde las eras de secado (que se aplican en EDARs pequeñas sin limitación de superficie) a centrifugas o filtros banda.

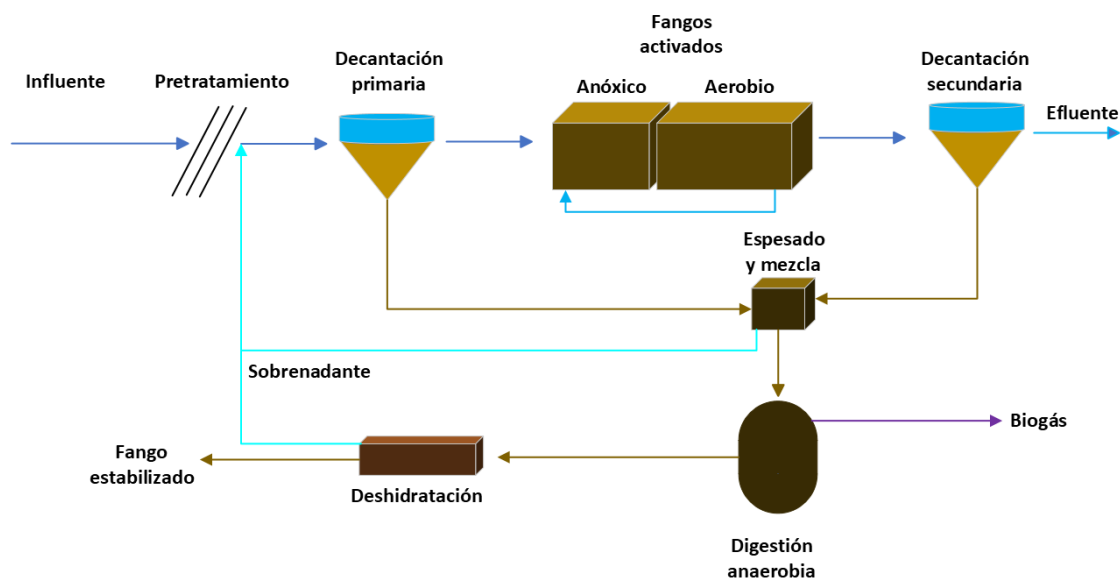


Figura 1.2. Esquema de una EDAR convencional adaptada para la eliminación de Nitrógeno

Aunque el tren de tratamiento de las EDARs convencionales ha mostrado ser capaz de cumplir los requisitos ambientales actuales, presenta una serie de inconvenientes y limitaciones. En primer lugar, el núcleo principal del tratamiento, el reactor biológico, puede llegar a consumir hasta el 50% de la energía destinada a todo el proceso (Batstone et al., 2015), provocando que las EDARs representen el 3% de consumo energético global (Andrei et al., 2020). Esto se debe a la gran cantidad de oxígeno que se necesita suministrar para la oxidación de la materia orgánica y el nitrógeno (cuando este sea requisito de vertido). Esto provoca que el coste energético promedio de la depuración se sitúe en 0.35 kW/m^3 (Wett et al., 2007). Por otro lado, los sistemas actuales de depuración están enfocados a la degradación de los nutrientes y la materia orgánica y no a su valorización y recuperación, por lo que habría que modificar el enfoque de estas instalaciones para convertirlas en estaciones de recuperación de recursos.

Teniendo en cuenta el aspecto energético, un agua residual urbana con una DQO de 400-500 mg DQO/L tiene un potencial energético de 1.5–1.9 kWh_{th}/m³ (J. Jimenez et al., 2015), por lo que el objetivo debería ser poder extraer toda esta energía de las aguas residuales y transformarla en energía útil. En las EDARs actuales es posible recuperar parte de esta energía contenida mediante la digestión anaerobia de los fangos. Por lo que para poder optimizar este proceso de valorización energética se tiene que mejorar la redirección el carbono y de esta manera tratar una mayor cantidad de materia orgánica mediante la digestión anaerobia y reducir la cantidad de materia orgánica que se trata en el reactor biológico aerobio.

En el agua residual también encontramos recursos no renovables, como el fósforo, que tradicionalmente no ha sido recuperado y al ritmo actual de consumo podrían agotarse las reservas en 45-100 años (Sengupta et al., 2015). Cuando una EDAR no tiene requisitos de vertido para el fósforo, una pequeña parte de este nutriente se acumulará en el fango pero la mayoría se verterá en el efluente. Mientras que cuando si hay límite de vertido, a menudo se emplean coagulantes o sales metálicas para hacer precipitar al fosfato, provocando que este nutriente no pueda reutilizarse (Gao et al., 2018). La cantidad de fósforo que contiene el agua residual podría abastecer el 20% del mercado de roca fosfática (Puyol et al., 2017). Por lo que se hace necesario desarrollar e implantar tecnologías como la cristalización en forma de estruvita o hidroxipatita.

El nitrógeno no es un recurso no renovable, pero no por ello tiene menos interés potenciar su recuperación. La mayoría del nitrógeno presente en las aguas residuales (60-65%) es transformado a N₂ durante el proceso biológico de desnitrificación y por lo tanto no se puede aprovechar (Smitshuijzen et al., 2016). El nitrógeno, al igual que el fósforo, es un elemento químico esencial para la vida y por ello se emplean como fertilizantes, pero principalmente se encuentra en la forma gaseosa N₂. Para poder capturar el nitrógeno bajo la forma de un mineral nitrogenado que puedan aprovechar las plantas, se recurre al proceso Haber-Bosch. Mediante este proceso tiene lugar la síntesis del amoníaco empleando el N₂ junto a hidrógeno. El principal problema es que este proceso demanda una elevada cantidad de energía, en torno al 2% del consumo energético del planeta (Razon, 2014). Se estima que se necesitan 949 m³ de gas natural (como fuente de hidrógeno y de energía) para producir una tonelada de fertilizante amoniacal, provocando la emisión de 1.6 toneladas de CO₂ (Beckinghausen et al., 2020). Por lo que la recuperación del nitrógeno presente en el agua residual permitiría reducir nuestro consumo energético y nuestra huella de carbono.

Debido a la cantidad y variedad de recursos presentes en el agua residual y la creciente presión y demanda sobre ellos, a la par que la sensibilidad social va en aumento, el concepto tradicional de EDAR donde el agua residual es tratada como un residuo buscando cumplir los requisitos de vertido al menor coste, está siendo transformado hacia el concepto de instalación de recuperación de recursos (*Water Resource and Recovery Facility* (WRRF)), donde se concibe al agua residual como una corriente rica en recursos tales como energía, fósforo y nitrógeno, que pueden ser aprovechables. Para poder

abordar este cambio de paradigma se necesita el desarrollo de nuevas tecnologías y nuevos esquemas de tratamiento así cómo optimizar otros procesos ya existentes.

Para poder realizar una transición hacia nuevos esquemas de depuración, algunas tecnologías se pueden implantar en las infraestructuras ya existentes, permitiendo obtener algunas mejoras respecto al proceso tradicional, mientras que otros tratamientos requieren de mayores modificaciones y están pensados para EDARs de nueva construcción.

En los siguientes apartados de la introducción se abordarán diferentes tecnologías como alternativas al proceso convencional de depuración. Debido a la relación con el contenido de la tesis, los apartados se enfocarán sobre tecnologías de redirección del carbono y del tratamiento del nitrógeno del agua residual, empezando con una explicación de cuál es el sistema convencional y qué alternativas existen (en estudio o con aplicación demostrada).

1.2 Alternativas al proceso convencional

1.2.1 Sistemas de redirección de carbono

Los sistemas de redirección de carbono son entendidos como tecnologías que permiten concentrar la materia orgánica, reteniendo no solo la fracción particulada si no también la coloidal y soluble (Meerburg et al., 2015). Se considera una etapa de preconcentración ya que mediante este proceso se produce la separación de la materia orgánica de la línea de aguas pero no se le aplica ningún proceso que transforme o valore este contenido orgánico. Además, estas tecnologías no suelen alterar en gran medida la concentración de nutrientes en la línea de aguas, por lo que se obtiene un efluente sin sólidos suspendidos totales (SST) o muy pocos, y una baja relación DQO/N (Sancho et al., 2019).

Tradicionalmente en las EDARs se ha empleado la decantación como etapa para separar la materia orgánica suspendida del resto de componentes. Este proceso apenas demanda energía, pero tiene un rendimiento limitado, siendo capaz de extraer como máximo el 60-70% de la DQO suspendida, y unos altos requisitos de superficie. En esta etapa la fracción orgánica y soluble no es concentrada, sino que es llevada al reactor biológico donde con un aporte de energía para la aireación, las bacterias degradan y mineralizan ese contenido orgánico. La biomasa que se genera en el reactor biológico es retirada en un segundo decantador y llevada a un proceso de digestión para su estabilización. La cantidad de fango que se produce en este proceso es elevada, (0.63 mg DQO/ mg DQO consumida) (Barat et al., 2013) llegando a la situación de que en las EDARs de la Unión Europea suponga entre el 30-60% de los costes totales de una instalación (Saby et al., 2003). La sustitución de este proceso por alguna tecnología de redirección de carbono no solo mejoraría la cantidad de materia orgánica valorizada en los procesos anaerobios, sino que también reduciría la cantidad de fangos a gestionar, al reducir la cantidad de materia orgánica que es mineralizada en el reactor biológico de aireación.

Las tecnologías de redirección de carbono se pueden dividir en tres bloques según su principio operacional: biológicos, químicos y físicos. En las siguientes secciones se hará una breve descripción de las diferentes tecnologías emergentes y el estado del arte.

1.2.1.1 Procesos biológicos

De manera simplificada siempre se dice que las bacterias asimilan y mineralizan la materia orgánica presente en el medio, sin embargo, este proceso tiene lugar mediante tres fases consecutivas. En primer lugar, la materia orgánica, ya sea soluble o particulada, es adsorbida por el flóculo. Esta fase es la más rápida de todas. Después, las bacterias expulsan sustancias poliméricas extracelulares (EPS del inglés *extracellular polymeric substances*) o enzimas para hidrolizar los compuestos de mayor tamaño hasta que sean asimilables. Por último, ese sustrato orgánico es transportado al interior de la célula para ser usado en el anabolismo y catabolismo (Aksu, 2005; Winckel, 2013)

La bioadsorción se basa en limitar este proceso a únicamente su primera fase, donde el sustrato orgánico es retenido en el biofilm de las bacterias. Debido a la celeridad de esta fase, esto solo se consigue mediante bajos TRHs y TRCs (J. A. Jimenez et al., 2007)

Adsorción/ Bio-oxidación

El proceso de adsorción / bio-oxidación (A/B) consiste en dos etapas consecutivas (Figura 1.3). En primer lugar, el agua residual se pone en contacto con un fango activado de alta carga (2-10 g DBO/SSV d). En esta etapa, la materia orgánica coloidal y suspendida es adsorbida en los flóculos del fango. Además, debido a las condiciones de este reactor (bajo tiempo de contacto y baja concentración de sustrato en relación a la cantidad de biomasa activa), las bacterias están adaptadas para retener gran cantidad de materia orgánica en la superficie. Tras esta etapa de contacto, el fango es llevado a un proceso de decantación para separar la biomasa y llevarla a digestión anaerobia. Después, en la etapa de bio -oxidación, los nutrientes y la materia orgánica soluble es oxidada biológicamente. Posteriormente también se emplea una etapa de decantación.(Meerburg et al., 2015; Schaubroeck et al., 2015).

Cuando esta tecnología es optimizada se pueden alcanzar elevadas eficacias de eliminación de DQOt (70-80%) DQOs (30%) , y SST (80-95%), mientras que los nutrientes no se ven afectados en esta primera etapa de adsorción (De Graaff et al., 2016).

Contacto estabilización

El proceso de contacto estabilización consta de dos reactores (Figura 1.3); un primer reactor biológico donde la materia orgánica es adsorbida por las bacterias, para ello se establecen bajos TRH (<30 minutos) y una concentración de oxígeno disuelto en torno a 1 mg O₂/L. Tras una decantación, el fango es llevado a un reactor aireado de estabilización, donde la materia orgánica es asimilada por las bacterias. Una vez se ha consumido esta materia orgánica el fango se devuelve al reactor de contacto. Mediante

este proceso se puede mineralizar hasta el 90% de la DQO de entrada (Rahman et al., 2016) mientras que el Nitrógeno total es reducido en menos de un 20% bajo condiciones óptimas (Miller, Elliott, Kinyua, 2015).

Una variante de este proceso es el *high-rate activated sludge*. En este tipo de reactores se busca la adsorción de la materia orgánica mediante TRH bajos (menos de 30 minutos), TRC muy reducidos (de 1 a 0.1 días) y baja concentración de oxígeno (0.5-1.0 mg O₂/L) (Kinyua et al., 2017; Meerburg et al., 2016). La corriente de recirculación es tratada previamente en un reactor de estabilización para degradar la materia orgánica de esta corriente rica en Carbono (J. Jimenez et al., 2015).

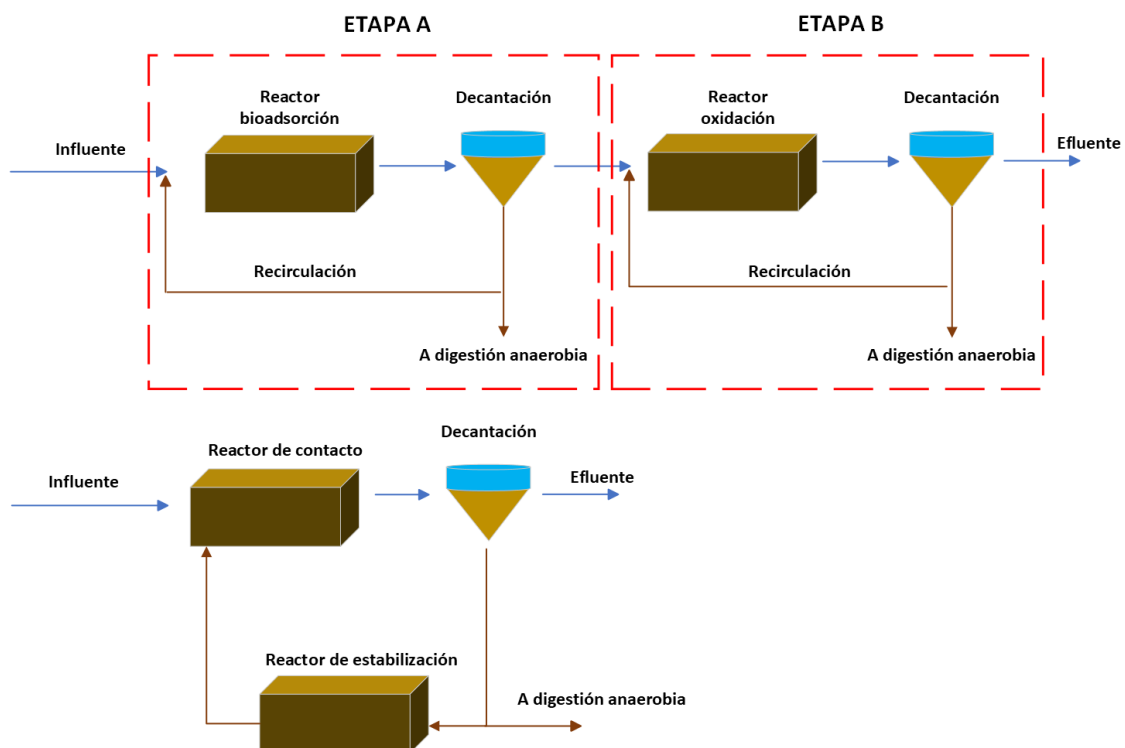


Figura 1.3. Esquema de un proceso de Adsorción/ Bio-oxidación (arriba). Esquema de un proceso de contacto-estabilización (abajo)

1.2.1.2 Procesos químicos

Mejora química tratamiento primario

La mejora química del tratamiento primario (CEPT de sus siglas en inglés *chemically enhanced primary treatment*) se emplea para mejorar los parámetros de sedimentabilidad del agua residual. Mediante la integración de la coagulación y la floculación, las partículas pequeñas que antes no decantaban o su tiempo para decantar era superior al tiempo de residencia hidráulico (TRH) del decantador, se agrupan en partículas de mayor tamaño que ahora sí son retenidas en esta etapa (Figura 1.4). Mediante la adición de

determinados reactivos químicos, los sólidos suspendidos totales (SST), la demanda biológica de oxígeno (DBO) y la demanda química de oxígeno (DWO) se puede ver reducida en un 80-90%, 50-80% y 45-80%, respectivamente (Wan et al., 2016). Para que este proceso se lleve a cabo de manera satisfactoria es importante seleccionar correctamente el coagulante (normalmente se emplean sales de hierro como FeCl_3 o FeSO_4) y el floculante (polielectrolitos orgánicos), así como la dosis de ambos (Diamantis et al., 2019). Este proceso supone un coste económico adicional debido a los requisitos energéticos para la agitación del tanque de mezcla y sobre todo, por el coste de los reactivos.

La CEPT es una alternativa o mejora con resultados ya demostrados en diferentes ejemplos, como DensaDeg®, comercializado por Infilco Degremont Inc.; Actiflo®, de la empresa Veolia/US Filter Krüger; CoMag™, desarrollado por Evoqua; y RapiSand™ de WesTech. Todos los ejemplos trabajan de la misma manera; en un primer tanque de mezcla se añade un coagulante (como FeSO_4) para desestabilizar los SS, después se adiciona un polímero aniónico y finalmente se incorpora un agente para lastrar. Después viene una etapa de formación de flóculos, donde arenas microscópicas, magnetita u otro material similar hacen de núcleos formadores de flóculos (Wastewater Technology Fact Sheet, 2000; Frank & Iii, 2006; Marrs et al., 2017). Este conjunto de tratamientos para la clarificación es bastante compacto y puede trabajar por módulos, por lo que puede ser también una estrategia interesante en episodios de precipitaciones intensas, para evitar la descarga sin tratar de una parte del agua.

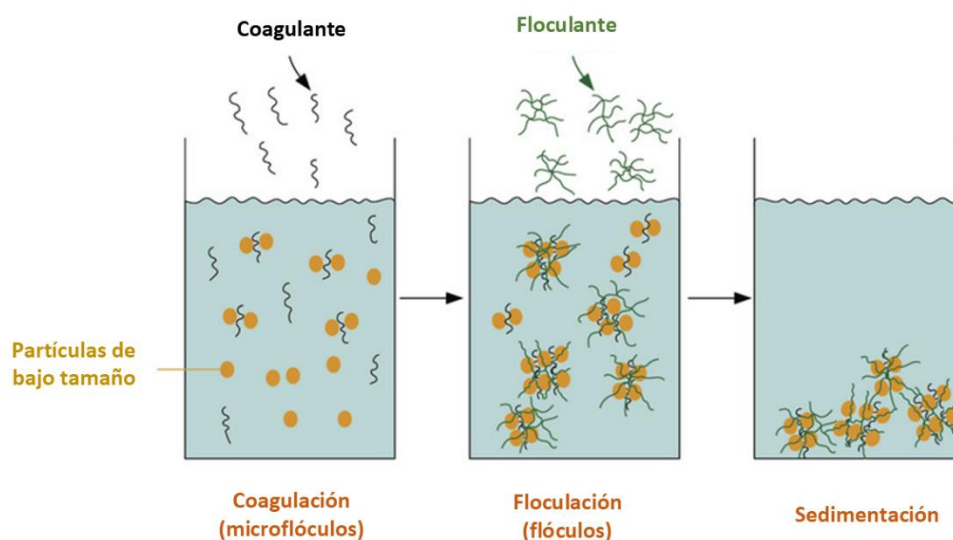


Figura 1.4. Etapas por las que pasan las partículas de bajo tamaño tras añadir un coagulante y un floculante.

1.2.1.3 Procesos físicos

En último lugar, los procesos físicos se basan en mecanismos para separar la fase sólida de la líquida/soluble, principalmente son procesos de filtración para retener la fracción suspendida o procesos en los que la diferencia de densidad provoca la separación en dos corrientes. El método convencional, la decantación, se incluiría dentro de este grupo, ya que lo que busca es que los sólidos suspendidos más pesados y densos terminen por sedimentar y se extraigan por la parte inferior del cono de sedimentación.

Flotación

La flotación basada en la inyección de aire disuelto permite separar principalmente las partículas y permite reducir la cantidad de sólidos que llegan a la etapa posterior. Estos sistemas presentan dos etapas (Figura 1.5); una primera, la zona de contacto, donde el influente es aireado con microburbujas (10-100 μ m) y se comienza a formar flóculos. Tras esta fase, llega la zona de separación, donde mediante deflectores se separa la corriente de sólidos, que fluye por la superficie de la lámina de agua, del efluente, que transcurre por capas medias y el fondo (Levitsky et al., 2022). Este método se suele emplear para separar correctamente tintes, aceites y efluentes industriales (Sakr et al., 2022) Sin embargo, esta técnica no suele emplearse de forma aislada como método para concentrar la materia orgánica si no que suele servir como pretratamiento de otros procesos físicos que permitan una mayor reducción de sólidos, como los procesos de filtración (Levitsky et al., 2021; Ghadimkhani et al., 2016) o combinándolo con procesos de coagulación – floculación previos (S. Liu et al., 2010).

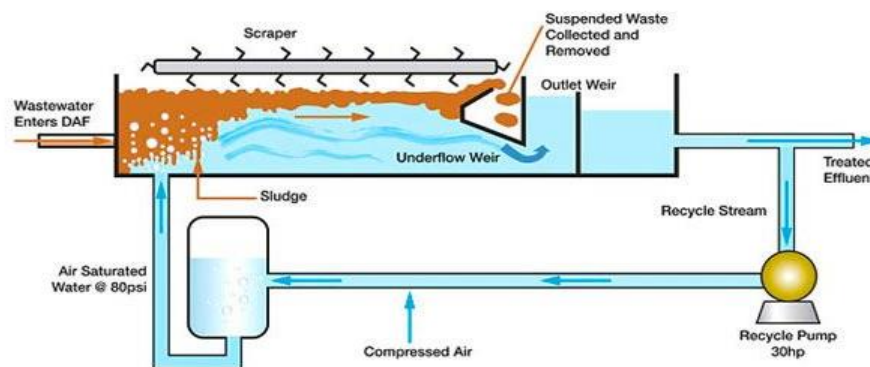


Figura 1.5. Esquema de un proceso de flotación. Fuente: https://www.iseparation.com/products/dissolved_air_flotation.html

Filtros de arena

Dentro de los procesos de filtración, los filtros de arena han sido los primeros en emplearse y los más sencillos en su aplicación. La idea principal es poner en contacto el agua residual con un lecho de arena que haga la función simultánea de reactor de

floculación y de etapa de filtración, aunque el uso de un floculante externo ayuda a mejorar su rendimiento. Este proceso suele tener buenos rendimientos para eliminar los sólidos suspendidos totales, presentando eficacias de entre 50-90% en función de su diseño (TRH, dimensiones del equipo y características del agua), aunque la materia orgánica no es retenida con la misma eficacia (Verma et al., 2017).

Aunque en la depuración de aguas este tratamiento ha podido emplearse más como un tratamiento terciario que permite afinar la calidad del efluente en cuanto a SST y desinfección (Carré et al., 2017), también puede ser útil como pretatamiento en procesos industriales. Por ejemplo, en el tratamiento de la almazara de las aceitunas puede retener hasta el 90% de los SST y el 90% de la DQOt, mientras que la DQOs también se puede eliminar en la misma proporción, pero debido al proceso de degradación biológica que puede tener lugar bajo condiciones aerobias en los poros del filtro (Achak et al., 2009).

Filtración con membranas

La filtración mediante membranas se presenta como el único método para conseguir un efluente libre completamente de sólidos suspendidos totales (Fujioka & Nghiem, 2015; Mezohegyi et al., 2012). El proceso de filtración supone una barrera física que divide la corriente de entrada en dos corrientes bien diferenciadas; el concentrado o rechazo, donde se retienen todos los componentes suspendidos y parte de los coloidales y el permeado, una corriente libre de materiales suspendidos (Figura 1.6). Principalmente en el concentrado se encontrará la mayor parte de la materia orgánica (lográndose retener hasta el 90% de la DQOt en algunos casos (Delgado Diaz et al., 2012; Gong et al., 2017; Mezohegyi et al., 2012), permitiendo que esta corriente se pueda tratar directamente mediante digestión anaerobia. El permeado, por el contrario, presentará una concentración de nutrientes similar a los de la entrada (si no se ha aplicado ningún pretatamiento), por lo que podrá emplearse como fertirrigación si así se considera y se permite legalmente o bien deberá ser tratado mediante un post-tratamiento diferente al convencional.

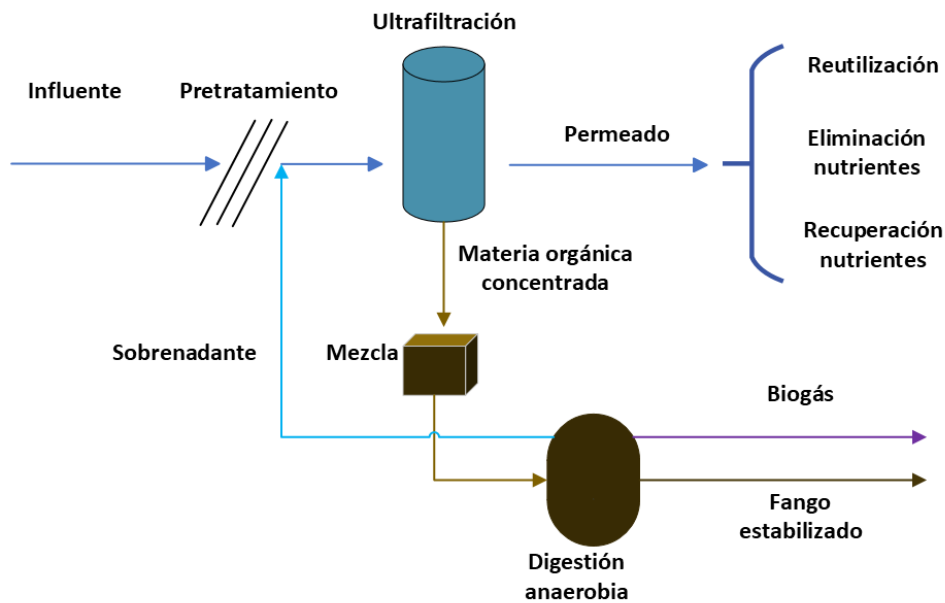


Figura 1.6. Esquema de un proceso de Filtración Directa con Membranas (DMF de las siglas en inglés Direct Membrane Filtration) y los posibles usos de las corrientes obtenes tras la filtración

1.2.1.4 Ultrafiltración

En términos generales, el proceso de filtración se basa en aplicar una sobrepresión a un influente para forzar su paso a través de una barrera física. En este proceso, aquellos materiales que no puedan atravesar la membrana, por su tamaño respecto al tamaño poro principalmente, serán retenidos. Este mecanismo es indiferente del tamaño de poro, materail de la membrana o forma de operarla. Siempre será necesario generar una presión diferencial en el influente para permitir el paso a través de la membrana. A esta diferencia de presión se le llama TMP (del inglés, *Trans-Membrane Pressure*) (Figura 1.7). La cantidad de TMP que se tiene que aplicar para poder filtrar nuestro influente es el principal gasto energético de este proceso. Este valor de TMP no depende únicamente del tamaño de poro si no que también se afectado por otros procesos de ensuciamiento de la membrana:

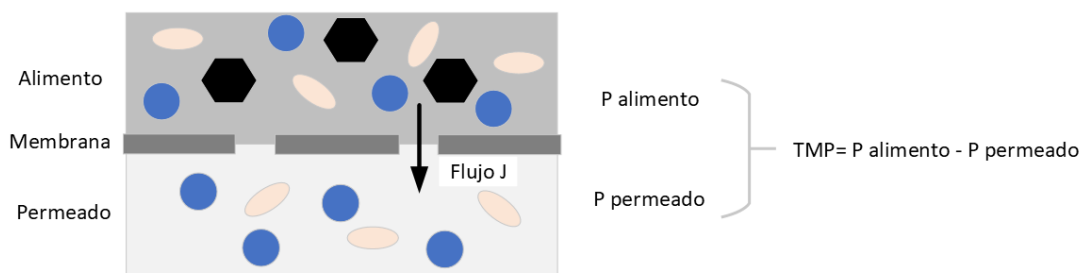


Figura 1.7. Esquema del proceso de filtración y cálculo de la TMP

-Formación capa gel: Las partículas y otros materiales que son retenidos en el proceso de filtración en principio son concentrados y extraídos por la corriente de rechazo o concentrado. Sin embargo, una parte de estos materiales se quedarán retenidos en la superficie de la membrana (en mayor o menor medida según la configuración de trabajo) generando una resistencia creciente, debido al cambio de permeabilidad y la reducción del tamaño de poro efectivo. Normalmente este ensuciamiento se considera reversible y se puede recuperar la permeabilidad de la membrana con contralavados y etapas de limpieza suaves (Figura 1.8).

-Obstrucción y bloqueo del poro: Algunas partículas de pequeño tamaño que en principio deberían recogerse en el permeado, pueden verse retenidas dentro de las fibras de las membranas. Esto provoca que la cantidad de sección en la que la membrana puede filtrar se ve reducida. También puede ocurrir, si son partículas de mayor tamaño, que el poro se vea completamente bloqueado. En función del tamaño de las partículas respecto al tamaño de poro se favorecerá un proceso u otro. Este ensuciamiento se suele considerar irreversible y para poder retornar la TMP a valores iniciales se necesitan lavados químicos intensos.

-Polarización de la concentración: Al irse formando la capa gel e incrementar la diferencia de concentración de estos solutos, se genera un gran gradiente de concentración que tiene que vencerse aportando una mayor TMP.

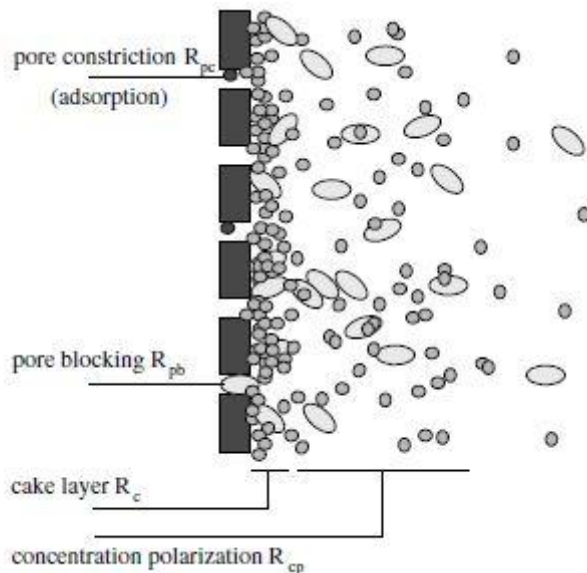


Figura 1.8. Representación de los principales mecanismos de ensuciamiento en el proceso de filtración (Ravazzini, 2008b)

El control del ensuciamiento en los procesos de filtración es uno de los principales objetivos de estudio a la abordar la filtración de una corriente, ya que un correcto control del TMP permite reducir los costes energéticos asociados y optimizar la cantidad de

permeado deseada en función del factor de concentración deseado del soluto. Principalmente se han desarrollado dos formas de operación que permitan controlar el ensuciamiento dentro de unos valores aceptables: Membranas sumergidas y membranas externas. En las membranas sumergidas, la membrana está directamente inmersa en un tanque con el influente a filtrar. En este caso se necesita ayudarse de una corriente de aireación u otro sistema de agitación que permita mantener el ensuciamiento controlado. En el caso de membranas externas, el módulo de filtración y el tanque del influente están separados, por lo que para alcanzar los niveles de concentración del fango deseado se requiere de una continua recirculación del fango hacia la membrana. De esta forma se permite aplicar una alta velocidad del flujo tangencial a la membrana que logra eliminar y arrastrar el material sobre la superficie de la membrana.

Además de poder emplear diferentes formas de configuración, existen diferentes materiales con los que las membranas son fabricadas, como puede ser polypropileno (PP) (Hey et al., 2016), polyetileno (PE) (K. H. Ahn et al., 2001), Polyamidas (PA) (Ramon et al., 2004) o cerámicas (Bendick et al., 2005). Sin embargo, las más extendidas están fabricadas de fluoro de polivinilideno (PVDF) (Jin et al., 2015; Kimura et al., 2017; Nascimento et al., 2018). Los pocos estudios comparativos indican que el material no es un factor determinante en cuanto a términos energéticos, por lo que la decisión final suele ser económica.

Las membranas también se pueden diferenciar en función del tamaño de poro que presentan, encontrando cinco grandes grupos de menor a mayor tamaño; ósmosis inversa, nanofiltración, ultrafiltración, microfiltración y membranas dinámicas. La principal diferencia entre ellas es que según su tamaño de poro podrán retener unos componentes u otros y también cambiará la proporción en que estos son retenidos (Figura 1.9). A menor tamaño, tendremos un permeado con menores solutos, pero el coste energético será mayor, debido a que se tendrá que aplicar una mayor TMP y será necesario realizar una mayor control del ensuciamiento para que no se disparen los costes.

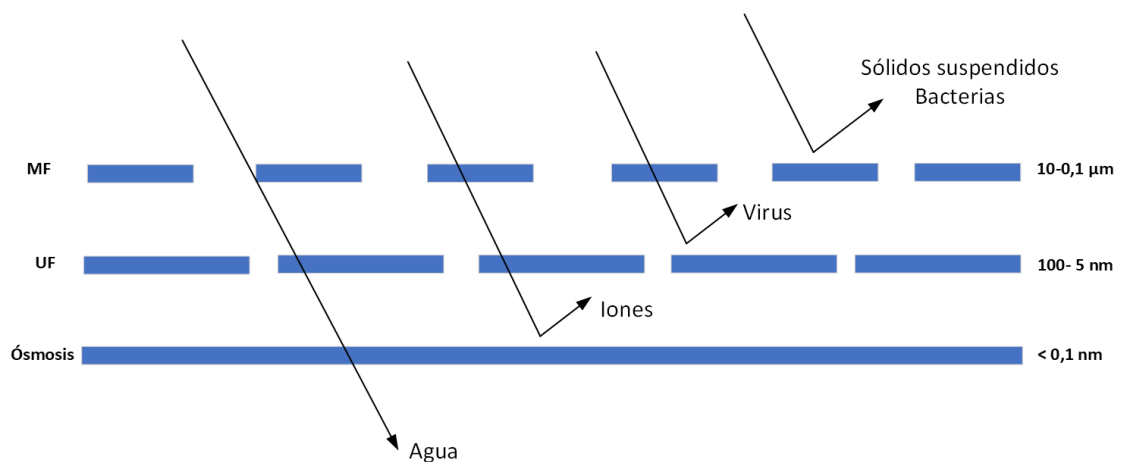


Figura 1.9. Contaminantes retenidos según el tamaño de poro de la membrana

Ósmosis

La ósmosis permite el mayor grado de separación de los solutos de la corriente de entrada. Debido a su tamaño de paso no solo retiene material coloidal sino que es capaz de llegar a retener iones monovalentes, en función de su tamaño molecular (Kumar et al., 2013). Debido al alto grado de separación, se necesita ejercer una elevada TMP. En el caso de la filtración del agua residual urbana se suele emplear la configuración de ósmosis directa, en la que aplicando un gradiente de concentración entre el agua influente y la solución extractora, se van concentrando los solutos en la corriente influente. El proceso de ósmosis inversa no suele ser aplicado al A.R.U. debido al elevado coste energético que conlleva y los elevados problemas de ensuciamiento que conllevaría.

El uso de estas membranas para esta aplicación ha sido estudiado por diferentes autores. Por ejemplo, Ansari et al. (2016) pudieron concentrar la DQO de entrada unas 10 veces, generando un concentrado que podría ser tratado directamente en un digestor anaerobio o Wang et al. (2016), quienes consiguieron un buen flujo de permeado (6 LMH) durante al menos 51 días. Sin embargo, el ensuciamiento en estos sistemas es un problema grave. En el ejemplo expuesto antes, Ansari et al. (2016) reportaron una caída en el flujo del 50% tras solo 70 horas de filtración. Por otro lado, debido a la gran capacidad de retención, no solo se concentra la materia orgánica y otros compuestos de interés, sino que también lo pueden hacer otros compuestos peligrosos, como metales pesados, microplásticos o contaminantes emergentes. Por todos estos inconvenientes, la ósmosis directa ha sido más empleada como etapa terciaria en vez de tratar los fangos primarios y secundarios.

Ultrafiltración y Microfiltración

En función del tamaño de poro tenemos membranas de Microfiltración (MF) 10-100 µm o de Ultrafiltración (UF) 100-1000 nm. A diferencia de la ósmosis directa, en este caso es necesario aplicar un gradiente de presión para que el proceso de filtración tenga lugar. Debido a que el tamaño de paso es mayor que en la ósmosis, se suelen obtener menores resistencias en la filtración y por lo tanto un menor consumo energético. Esta tecnología ha sido ampliamente empleada en la depuración de aguas residuales urbanas e industriales combinada con otras tecnologías, como los bioreactores anaerobios de membranas (AnMBR de sus siglas en inglés *Anaerobic Membrane BioReactor*) (Jiménez-Benítez et al., 2020). También se están empleando en la filtración directa del agua residual (DMF de sus siglas en inglés *Direct Membrane Filtration*) (Nascimento et al., 2018). Debido al tipo de influente y la dispersión de las partículas, es importante estudiar y seleccionar unas condiciones de operación óptimas que permitan extender la duración del proceso de filtración antes de su ensuciamiento. Algunos autores han reportado grandes pérdidas de rendimiento en la producción de permeado en las primeras horas de operación, como Jin et al. (2016), quienes registraron una caída en el flujo de permeado de 1000 a 20 LMH/bar

en las primeras 5 horas de trabajo, o Jin et al. (2015), cuyas membranas pasaron de producir 2000 LMH/bar a menos de 10 LMH/bar en tan solo 7 horas.

No solo es importante operar correctamente la membrana para evitar un exceso de ensuciamiento de la membrana, si no que también es necesario considerar el tamaño de corte de la membrana en relación a la dispersión de tamaño de partículas de nuestra agua. Aunque las membranas de MF presentan una menor resistencia a la filtración debido a su mayor tamaño de poro, este mayor tamaño de poro las hace susceptibles a que las partículas penetren en los poros y los bloqueen, provocando un ensuciamiento irreversible. Por el contrario, la UF conlleva un mayor resistencia a la filtración porque su tamaño de poro es menor, pero esto le protege en mayor medida de la obstrucción interna de sus poros por la penetración de partículas (Sanchis-Perucho et al., 2023)

Membranas dinámicas

A diferencia de los procesos de filtración explicados donde el tamaño de poro era el principal mecanismo para la filtración del agua residual, las membranas dinámicas presentan dos capas: El material de soporte y la torta filtrante. El material de soporte actúa como una superficie donde las partículas presentes en el agua residual se depositan y van formando una torta que es la encargada del proceso de filtración (Usman et al., 2021). Controlando los parámetros de operación de la membrana se puede controlar el espesor y la porosidad de esta torta y por lo tanto, se puede controlar la resistencia a la filtración (Xiong et al., 2019). Se suelen emplear materiales de soporte como nailon o acero inoxidable por su bajo coste y la facilidad para que las partículas se agreguen sobre ellos (Xiong et al., 2019). El tamaño de poro de las mallas empleadas suele estar entre 1 y 25 μ m, aunque es importante conocer la dispersión de tamaño de partícula del agua influente (Gong et al., 2014; Xiong et al., 2019). Es por ello que para este tipo de membranas suele ser recomendable el agua bruta sin llegar a decantar, ya que de esta manera se asegura una mayor concentración de partículas de gran tamaño que ayudan a formar la torta filtrante.

Cuando la torta filtrante se genera debido al depósito de partículas del propio agua residual se dice que es una torta autoformante. Mientras que a veces se necesita un pretratamiento previo o la adición de algún material coagulante (como carbón activado), para incrementar el tamaño de las partículas (Mohan & Nagalakshmi, 2020). En este caso, el uso de reactivos supone una desventaja competitiva y sería preferible escoger una malla con un tamaño de corte más adecuado. A pesar de las ventajas económicas que presentan estas membranas en cuanto a menores consumos energéticos para la filtración y menor coste de los materiales, el permeado que se obtiene no presenta una calidad homogénea en el tiempo (debido a que la torta filtrante tampoco lo es) y su calidad es peor que la obtenida mediante los procesos de UF o MF.

De todos los materiales, modos de operación y tamaño de poro expuestos anteriormente, las membranas de UF de PDVF sumergidas son las más empleadas para la filtración directa del agua residual. En el siguiente apartado se va a exponer cómo afecta el proceso de filtración a la línea principal de aguas de la EDAR y la corriente de concentrado.

Calidad permeado

Sólidos suspendidos, turbidez y materia orgánica

Los procesos de UF y MF como pretratamiento del agua residual urbana ha demostrado ser capaz de retener toda la materia orgánica particulada y los SST (Fujioka & Nghiem, 2015; Mezohegyi et al., 2012), consiguiendo una retención total del material particulado, mientras que el material disuelto puede atrevesar la membrana, independientemente del tamaño de poro escogido (MF o UF) (K. H. Ahn & Song, 2000). La eficacia de recuperación viene por lo tanto determinada por el ratio de DQOt/DQOs en el influente (K.-H. Ahn & Song, 1999). Por ejemplo, Jin et al. (2015) obtuvieron un permeado con una turbidez por debajo de 8 NTU y Ravazzini et al. (2005) consiguió eliminar completamente la turbidez del agua. Las membranas dinámicas pueden alcanzar rendimientos similares a los obtenidos con MF o UF si se realiza un buen control de la formación de la capa de gel y se selecciona adecuadamente el material de soporte (Ersahin et al., 2012). El tamaño de poro del material de soporte, las condiciones de operación y la calidad del agua de entrada (distribución del tamaño de partículas, principalmente) marcarán el tiempo necesario hasta obtener la capa de gel, el flujo obtenido y los rendimientos de retención de los compuestos (Ma et al., 2013).

Debido a que la distribución del tamaño de los compuestos orgánicos presentes en el A.R.U está relacionada con la cantidad de DQO retenida, es necesario entender cómo es esta distribución en el influente. Según J. V. Hunter y H. Heukelekian (1965) y van Nieuwenhuijzen et al. (2004) sólo entre el 6 y el 14 % de la materia orgánica tiene un tamaño comprendido entre 1-0.001 μ m. Esto quiere decir que independientemente del tamaño de corte de la membrana, la calidad del permeado va a ser similar en ambos casos y va a depender la fracción soluble más que del tipo de membrana (MF o UF), por lo que el criterio de selección de membrana tendrá que darse en base a criterios energéticos y por cuestiones de operación (Tabla 1.3). Cuando se aplica algún pretratamiento como coagulación-floculación o adsorción, estas diferencias entre membranas se reducen aún más ya que la distribución de tamaños de partícula se desplaza hacia valores elevados.

Es decir, es importante caracterizar el influente de trabajo para conocer cuál sería nuestra máxima capacidad de retener la materia orgánica. J. V. Hunter and H. Heukelekian (1965) y van Nieuwenhuijzen et al. (2004) indicaron que entre el 30-40% de la materia orgánica presenta un tamaño inferior a 0.001 μ m, es decir, se podría retener entorno al 60-70% de la DQOt de entrada. Estos valores de retención limitados por la distribución de la materia orgánica han sido obtenidos por diferentes autores como Jin et al. (2015) y Jin et al. (2016) que alcanzaron una reducción de DQOt en el permeado de 66 y 60%,

respectivamente. Sin embargo, estos valores son orientativos ya que dependen de la caracterización del agua de trabajo, Ravazzini et al. (2005) tan solo consiguió una reducción del 40% a pesar de que su efluente estaba exento de SST, mientras que Mezohegyi et al. (2012) obtuvieron una reducción del 91%. La principal diferencia entre ambos autores radica en la distribución de la DQOs y su tamaño respecto al contenido total de DQOt. Por lo que para conocer cuál sería nuestra máxima capacidad de retener la materia orgánica se debería analizar la fracción soluble y disueltas y no únicamente la DQOt (Delgado Diaz et al., 2012).

Tabla 1.3. Eliminación de DQO mediante DMF

Tamaño poro	Influente	Coagulación / Adsorción	DQO (mg/L)				Referencias
			Influente DQOt	DQOs	Permeado DQOt	% eliminación	
MF	Agua bruta	No	341.3	---	116	66%	(Jin et al., 2015)
		Sí	341.3	---	93	73%	
		No	301	---	41	86%	(Lateef et al., 2013)
		No	187	---	44	76%	
		No	497	44	44	91%	(Mezohegyi et al., 2012)
		Sí	472	---	75	84%	(Gong et al., 2015)
		Sí	345.3	114.2	39.7	89%	(Jin et al., 2016)
		Sí	260		19	93%	(Gong et al., 2017)
		Sí			32.7	86%	(Gong et al., 2018)
		UF	Efluente decantación primaria	Sí	368	186	18
Sí	165			---	7	96%	(Abdessemed & Nezzal, 2002)
No	135			---	78	42%	
Agua bruta	No		218	---	138	37%	(Ravazzini et al., 2005)
	No		450	---	86	81%	(Rulkens et al., 2005)
	No		680	211	210	69%	(van Nieuwenhuijzen et al., 2000)
MD	Agua bruta	Sí	615	---	139	78%	(Gong et al., 2014)
		Sí	413	---	76.2	82%	(Ma et al., 2013)
		No	304	119	113	63%	(Xiong et al., 2019)

Para alterar el ratio DQOs:DQOt presente en el influente, se pueden aplicar diferentes pretratamientos y así incrementar la cantidad de energía potencialmente recuperable (Gong et al., 2015). Los adsorbentes como el carbón activado tienen la capacidad de retener en su superficie material orgánico disuelto en su superficie. De esta manera, se reduce la cantidad de materia orgánica soluble en favor de la suspendida (Gong et al., 2017). Por otro lado, la coagulación-floculación no solo mejora la capacidad de retención de DQO sino que también mejora la operación con las membranas, al desplazar la distribución de tamaño de partícula hacia valores altos, se reducen los efectos de obstrucción y bloque de poros, reduciendo así el ensuciamiento irreversible. Estas moléculas de mayor tamaño también mejoran aspectos como la porosidad de la capa de gel formada y mejoran los aspectos relacionados con el transporte de las partículas sobre la superficie de la membrana (Ravazzini, 2008a). Las mayores retenciones de DQO se han obtenido en esquemas de tratamiento donde han combinado la filtración directa con una etapa previa de coagulación/adsorción. Por ejemplo, Abdessemed & Nezzal (2002) logró reducir la DQO en el permeado por debajo del 10% del valor de la entrada, (Gong et al., 2019) obtuvo un concentrado con 23 g DQO/L y una reducción en el permeado del 85%. Otros autores, Gong et al. (2015) y Jin et al. (2016) también han obtenido unas reducciones de DQO elevadas, del 84-89%, aplicando estas estrategias de pretratamiento.

Como se ha explicado anteriormente, uno de los principales inconvenientes de la operación con membranas es el ensuciamiento de estas, ya que provoca un incremento de las TMP y por lo tanto de la energía a aplicar para que el proceso se mantenga en las mismas condiciones (o una reducción del flujo de permeado obtenido si se trabaja a presión constante). Aunque existen diferentes métodos para mantener controlado el ensuciamiento de las membranas, principalmente se emplea una corriente de aireación para mantener agitada y la membrana y desplazar el material retenido sobre la superficie o también se emplean membranas agitadas mecánicamente para que se separe el material retenido en la superficie y sea arrastrado por el flujo ascendente (Mezohegyi et al., 2012). Cuando estos métodos son aplicados correctamente, no suelen observarse repercusiones en la calidad del permeado obtenido, pero cuando las medidas para reducir el ensuciamiento no son llevadas a cabo de una forma correcta, se pueden ver alteradas tanto la concentración de materia orgánica en el concentrado como en el permeado. Una aireación excesiva puede desencadenar procesos de degradación biológica, reduciendo tanto la materia orgánica concentrada como la soluble obtenida en el permeado (Jin et al., 2015). En el caso de membranas agitadas, una intensa vibración puede mejorar el intercambio de gas-líquido en la superficie y desencadenar también en la aparición de actividad biológica. Además, una agitación excesivamente fuerte puede favorecer la solubilización de la materia orgánica particulada e incrementar por lo tanto la fracción soluble no retenida (Mezohegyi et al., 2012).

Durante el proceso de concentración de la materia orgánica dentro del módulo de filtración también tienen lugar diferentes procesos que van a alterar la cantidad de materia orgánica retenida y el valor de DQO que se registre en el permeado. En primer lugar, el propio hecho de concentrar el material particulado tiene un impacto en la cantidad de

material que es retenido, a medida que se incrementa la concentración en la corriente de concentrado, mayor capa de gel se puede formar y por lo tanto se incrementa la cantidad de material coloidal que puede ser retenido. Esto hecho fue confirmado por Mezohegyi et al. (2012) quienes obtuvieron una eficiencia de concentración de la DQO del 90% cuando aplicaron un factor de concentración de 5 veces, pero cuando se aplicó un factor de concentración de 25 veces el porcentaje de retención se elevó al 95%.

Existen otros mecanismos por los que se puede ver alterada la cantidad de DQO recuperada y la concentración obtenida en el permeado, como la deposición de DQO en las superficies del reactor o la membrana, la acción biológica o la solubilización de la materia orgánica (como ya se ha mencionado). Cuando existen zonas con mala agitación dentro del reactor de membranas es posible que la materia orgánica comience a sedimentar en estas zonas (Mezohegyi et al., 2012). Pero también afecta, por supuesto, la proporción de DQO suspendida respecto a la total. Por ejemplo, Lateef et al. (2013) estimaron una pérdida del 30% de material orgánica por este proceso, mientras que Gong et al. (2015) calcularon un valor más elevado, del 60%. A pesar de estos elevados valores, la mayoría de los autores mantienen que este problema solo tiene que tenerse en cuenta en estudio de corto plazo. Una vez que las zonas donde se deposita esta DQO se colmatan, no se produce una mayor sedimentación (ya que esta DQO sedimentada es arrastrada), por lo que el depósito de DQO se considera despreciable para los balances de materia en ensayos de largo plazo (Jin et al., 2015; Lateef et al., 2013). Esta DQO sedimentada se suele considerar como DQO recuperable debido a que solo afecta a las etapas iniciales de puesta en marcha (Gong et al., 2015, 2017; Jin et al., 2015; Lateef et al., 2013).

Por otro lado, la mineralización de la materia orgánica es un proceso bastante común en los procesos de filtración del agua residual urbana (Gong et al., 2017, 2019; Jin et al., 2015; Lateef et al., 2013; Mezohegyi et al., 2012; Rulkens et al., 2005). Normalmente la degradación de la materia orgánica no implica una elevada reducción de la materia orgánica recuperada, siendo común que se reporten valores de mineralización de la DQO menores del 25% (Lateef et al., 2013) o incluso menores, Gong et al. (2019) estimaron una pérdida de solo el 12% de la DQO de la entrada por este motivo. Sin embargo, cuando la actividad biológica no es controlada, la mineralización puede alcanzar valores de hasta el 50% de la DQO de entrada (Rulkens et al., 2005). La degradación de la materia orgánica puede ser controlada manteniendo bajos TRCs y limitando la cantidad de aire empleado para la agitación (Gong et al., 2019). Jin et al. (2015) consiguieron mantener la mineralización de la materia orgánica por debajo del 10% alternando condiciones aerobias y anaerobias. Empleando una estrategia diferente, Lateef et al. (2013) observó que cuando empleaba NaOCl en las limpiezas químicas que realizaba a sus membranas durante los contralavados, la actividad biológica se evitaba casi completamente, mientras que cuando se empleaba ácido cítrico o NaOH, las bacterias sí degradaban la materia orgánica. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la presencia de NaOCl en el permeado puede afectar al post-tratamiento en el caso de que se recurra a un proceso biológico. A diferencia de los depósitos de DQO en el reactor, la mineralización se considera un

proceso irreversible de pérdida de materia orgánica y reducción de DQO en el permeado que afecta tanto a proceso a corto y largo plazo (Gong et al., 2017).

Aunque la solubilización de la materia orgánica es un proceso menos común, también es un aspecto que hay que tener en cuenta (Mezohegyi et al., 2012). Además de una excesiva agitación de la membrana, los reactivos empleados para las limpiezas químicas en los contralavados también pueden provocar este efecto. Lateef et al. (2013) atribuye un incremento de DQO en el permeado respecto a la DQO soluble de la entrada debido al uso de NaOCl como agente de limpieza. El NaOCl podría estar degradando la materia orgánica particulada y coloidal dando lugar a un incremento de la DQO soluble. En un sentido opuesto, la actividad biológica puede generar compuestos orgánicos extracelulares que atrapen parte de la materia orgánica soluble o coloidal, reduciendo así la DQO registrada en el permeado (Rulkens et al., 2005).

Nutrientes

De entre el resto de componentes presentes en el agua residual, nos centraremos en el Nitrógeno y Fósforo por su potencial para ser recuperados y por estar regulado su vertido a zonas sensibles.

Respecto al nitrógeno, principalmente los autores concuerdan en que el amonio del influente se ve inalterado durante el proceso de filtración, dado que se trata de una molécula soluble pudiendo retenerse únicamente parte del nitrógeno orgánico de la entrada (el relativo a la fracción suspendida y coloidal) (Gong et al., 2018; Mezohegyi et al., 2012; Rulkens et al., 2005; van Nieuwenhuijzen et al., 2000; Lateef et al., 2013; Ravazzini et al., 2005; Gong et al., 2019). Por este motivo, la capacidad para retener nitrógeno durante el proceso de filtración es especialmente bajo (Tabla 1.4) (Gong et al., 2018; Ravazzini et al., 2005). Estos datos son consistentes con los expuestos por van Nieuwenhuijzen et al. (2004) en la distribución de tamaño de las formas de nitrógeno en el agua residual, donde destaca que hasta el 96% del nitrógeno del A.R.U. puede llegar a estar bajo la forma de amonio.

Tabla 1.4. Resumen del rendimiento del nitrógeno en el proceso de filtración por membrana

Tamaño poro	Influyente	Coagulación / Adsorción	Nitrógeno (mg N/L) y NH ₄ (mg N-NH ₄ /L)					Referencias	
			Influyente		Permeado				
			NT	NH ₄ -N	NT	NH ₄ -N	%Nt Reducción		
MF	Agua bruta	No	69.7		48.2			31%	(Mezohegyi et al., 2012)
		Sí	55.4	42.9	35.7	21.4		35.6%	(Jin et al., 2016)
		Sí	34.5	27.4	18.9	16.5		40%	(Gong et al., 2017)
		Sí	34.4	29.3	25.7	23.4		25%	(Gong et al., 2018, 2019)
UF	Efluente decantación primaria	No	23.8	29.9	28.1	30.3		0%	(Ravazzini et al., 2005)
	Agua bruta	No	32.3	38.4	29.0	39.4		0%	
		No		34.5		25.2		27%	(Rulkens et al., 2005)
		No	72			60		17%	(van Nieuwenhuijzen et al., 2000)
DM	Agua bruta	No	46.8	36.8	36.1	33.6		28%	(Xiong et al., 2019)

El comportamiento del fósforo es bastante similar al del nitrógeno, ya que la principal forma de Fósforo en el agua es el ortofosfato, un compuesto también soluble, por lo que solo el fósforo orgánico particulado podrá ser retenido (Mezohegyi et al., 2012; Ravazzini et al., 2005; Rulkens et al., 2005), reduciéndose en menos del 20% la concentración de fósforo. Sin embargo, en este caso, cuando se emplea la coagulación como etapa de pretratamiento, la retención de fósforo alcanza valores por encima del 80% debido a que el ortofosfato es eliminado por precipitación (Gong et al., 2018, 2019; Jin et al., 2016).

Viabilidad de la Filtración Directa de Membrana

Para poder conocer la viabilidad de una nueva tecnología es necesario considerar algunos aspectos como los costes de operación, los requisitos de superficie, el impacto ambiental o el balance energético del proceso. En los siguientes apartados se analiza la viabilidad de la DMF en base a los requisitos de superficie y el balance energético neto del proceso.

Requisitos de superficie

Uno de los objetivos de los nuevos tratamientos de aguas residuales es lograr un ahorro de espacio requerido, debido a que es un factor clave en áreas altamente pobladas (van Nieuwenhuijzen et al., 2000). Las técnicas de filtración son un proceso compacto de baja la huella (Ravazzini, 2008b). En el caso DMF, debido a que se emplean bajos tiempos de residencia hidráulica (TRH) en comparación con un proceso de decantación primaria (3.5 horas), el requerimiento de espacio se reduce en gran medida (Lateef et al., 2013). Además del reemplazo del decantador primario, se podría mejorar la reducción de los requisitos de espacio en relación con el postratamiento. En escenarios en los que la reutilización es factible, no es necesario ningún tratamiento biológico, por lo que se puede evitar el reactor biológico y el decantador secundario. Por otro lado, cuando se debe aplicar cualquier tratamiento posterior para cumplir con los requisitos de descarga, debido a que el DMF puede retener un afluente de DQO superior al 60%, el reactor biológico debe ser compacto. La reducción o eliminación biológica del reactor implica un menor volumen de lodo producido y, en consecuencia, menores requisitos de espacio en la línea de lodos (Lateef et al., 2013). Cuando solo se necesitan eliminar nutrientes, se pueden aplicar procesos físicos/químicos, como el proceso de intercambio iónico, manteniendo la huella baja (Gong et al., 2017).

La capacidad de tratamiento con DMF es alta debido a los bajos TRH y su alta compacidad. De acuerdo con la relación PE/m² (Personas Equivalentes), se podrían servir alrededor de 500 – 100 PE en 1 m², considerando solo la filtración por membrana (Hey et al., 2018; Ravazzini, 2008b). Cuando se requiere pretratamiento, este ratio se reduce hasta 22 PE / m² (Hey et al., 2018). Los resultados experimentales han demostrado que la escala de laboratorio no es una buena manera de estimar la huella de DMF. Por ejemplo, Nascimento et al. (2017) obtuvieron un valor de 15 PE/m² empleando un ensayo a escala de laboratorio, el cual es un valor menor al obtenido por (Hey et al., 2018; Ravazzini, 2008b) en planta piloto. Cuando se emplea DMF para concentrar DQO, generalmente se requiere una configuración de membrana sumergida, por lo que aumentan los requisitos de espacio. En este caso, la relación PE/m² se reduce de 36 a 0.4 PE/m². En la Tabla 1.5 se resumen algunos valores, considerando diferentes parámetros como flujo, área efectiva o área superficial.

Tabla 1.5. Requisitos de superficie de una planta de filtración directa del agua residual

Área ocupada (m ²)	Área superficial membrana (m ²)	Flujo (LMH)	PE/m ²	Montaje	Referencias
462		6.1	133.3	DMF planta piloto	(Hey et al., 2018)
522	0.5	70	480	DMF planta piloto	(Ravazzini, 2008b)
0.93	0.075	10.0	14.77	DMF escala laboratorio	(Nascimento et al., 2017)
24.0	0.32	12	34.56	DMF escala laboratorio	(Gong et al., 2019)
24	34	5.0	0.4237	DMF escala laboratorio	(Gong et al., 2015)

Consumos energéticos

Frecuentemente la estimación de los costes energéticos de la DMF suele realizar en base a datos de los biorreactores de membrana sumergidos (SMBR), ya que esta tecnología ya está implantada a gran escala y existe una mayor base de datos (Kimura et al., 2017; Lateef et al., 2013; Ravazzini, 2008b). El consumo de energía específico de las SMBR se calcula alrededor de 0.4-1.0 kWh/m³ (Lateef et al., 2013), pero alrededor del 70% - 40% del requerimiento energético total en las SMBR es exigido por la aireación biológica (Kimura et al., 2017; Ravazzini et al., 2005). En el caso de la DMF, la aireación solo se emplea para el control del ensuciamiento (cuando se elige esta técnica para reducir el ensuciamiento), por lo tanto, se espera que la demanda de energía de DMF sea inferior a la de las SMBR (Gong et al., 2017). De acuerdo con este enfoque, Rulkens et al. (2005) han estimado el requerimiento de energía en 0.5 kWh/m³ para mantener un flujo de 50 LMH.

En la DMF, hay principalmente dos consumos energéticos: bombeo (para alimentar la membrana y realizar la filtración) y el control del ensuciamiento. Ambos están relacionados, ya que en ausencia de cualquier herramienta de control de ensuciamiento, la DQO se deposita en el fondo del reactor o sobre la superficie de la membrana elevando la resistencia de la capa de torta, aumentando la demanda de energía (Gong et al., 2015). Por lo tanto, es necesario un control adecuado del ensuciamiento para evitar que se dispare la demanda de energético por la filtración. De esta manera, Gong et al. (2019) diferenciaron entre dos escenarios según las condiciones de permeación (escenario 1: rendimiento ideal, escenario 2: varias incrustaciones). En el escenario 1, el bombeo total de energía (0.006 kWh/m³) fue menor que la demanda de energía para la agitación con aire (0.02 kWh/m³), debido a que la resistencia de la capa de torta fue baja (alrededor de 15 kPa). Durante el escenario 2, se estimaron varias incrustaciones, por lo que la

resistencia de la capa de torta aumentó (65kPa). En esta situación, la agitación con aire de aire mantiene el rendimiento, por lo que el requisito energético es el mismo que en el escenario 1 (0.02 kWh/m³). Sin embargo, debido a la alta resistencia, la demanda de bombeo energético aumenta a 0.027 kWh/m³. Por lo tanto, un control del ensuciamiento podría reducir los requisitos energéticos. Sin embargo, el mecanismo de agitación debe optimizarse, ya que el rendimiento incontrolado podría resultar en un alto consumo de energía. Mezohegyi et al. (2012) calcularon el coste energético para operar la membrana sumergida aireada en 0.6 kWh/m³, siendo una demanda energética más alta que el bombeo de permeado. Mientras que si se selecciona la membrana agitada por mediante vibración para el control de incrustaciones, el costo energético se reduce a 0.14 kWh/m³. En consecuencia, se recomienda implementar un adecuado control del ensuciamiento en términos energéticos. Otro ejemplo de cómo la aireación previa y de control ayuda a reducir los requerimientos energéticos se encuentra en Jin et al. (2016). Estos autores trabajaron con una membrana de microfiltración de fibra hueca combinada con un paso de coagulación y aireación intermitente para mitigar la resistencia de la capa de torta. La demanda energética total fue de 0.0919 kWh/m³, siendo mayor el consumo de energía de aireación intermitente (0.082 kWh/m³) que el bombeo para la filtración (0.0096 kWh/m³). Hey et al. (2018) obtuvieron un coste energético similar (0.03 kWh/m³) empleando un rendimiento específico: bajo flujo de oxígeno (0.7 Nm³/m² h), bajo flujo de permeado (6 LMH), bajo TMP (3Kpa) y precoagulación. Los resultados expuestos muestran que los requisitos de energía de DMF están muy por debajo de los MBR (Jin et al., 2016).

Producción energética

La DMF se propone como un nuevo concepto para mejorar la producción de energía, debido al aumento de la DQO retenida y a la mayor biodegradabilidad de esta DQO. El aumento de la carga de DQO en la digestión anaerobia se debe a que en la filtración se retiene toda la DQO con un tamaño de partícula superior al tamaño de poro, mientras que en un decantador convencional sólo retiene parte de la DQO suspendida. La corriente concentrada obtenida tiene una mejor biodegradabilidad que el fango biológico debido al tipo de materia orgánica que compone este flujo. En el caso de la corriente concentrada, la materia orgánica suele estar formado por polisacáridos o proteínas, que son fácilmente convertibles en CH₄ anaerobiamente. Mientras que en un lodo activo clásico, el exceso de lodo está formado por células que necesitan una lisis previa para permitir el uso energético (Gong et al., 2018, 2019). De esta manera, la biodegradabilidad de la DQO retenida por filtración por membrana es normalmente mayor que el exceso de lodo (Ver Tabla 1.6 donde se muestran los valores de BMP, *Biomethane Potential*, para diferentes fangos). Sin embargo, la biodegradabilidad no es la única diferencia entre el lodo primario y el concentrado. Según Nascimento et al. (2017) la fracción rápidamente biodegradable en lodos primarios es del 14% (56 ml CH₄ / g VS) mientras que la fracción rápidamente biodegradable del fango de la filtración es del 42% (120 ml CH₄ / g VS). Sin embargo, la

fracción de baja biodegradabilidad es similar en lodos primarios y concentrados (14 – 16 mLCH₄/g VS).

Tabla 1.6. BMP para diferentes fangos según su origen

Origen del fango	BMP (mL CH ₄ /g VS)	Referencias
	323	(Nascimento et al., 2017)
UF/MF	360-367	(Gong et al., 2018, 2019)
	340	(Hey et al., 2018)
Fango primario	360	(Nascimento et al., 2017)
	415	(T. Zhang et al., 2016)
Fango biológico	192.2	(K. Y. Park et al., 2016)
	190-250	(Carlsson et al., 2016)

La recuperación de energía de la tecnología de membranas depende de diferentes eficiencias. En primer lugar, la cantidad de DQO tratada por digestión anaerobia depende de cuánta DQO entra al proceso de filtración y cuánta es retenida por la membrana. Por lo tanto, debido a que los pretratamientos de coagulación-floculación mejoran la retención de DQO, (de una retención del 60-70% de la DQO total de entrada a valores por encima del 80%), estos sistemas permitirán valorizar energéticamente una mayor cantidad de materia orgánica (Abdessemed & Nezzal, 2002; Delgado Diaz et al., 2012; Jin et al., 2016; Ravazzini et al., 2005). La biodegradabilidad de este tipo de fango es bastante homogénea revisando los datos de bibliografía, ya que múltiples autores obtuvieron un valor entre 55-65% (Gong et al., 2019; Hey et al., 2018; Jin et al., 2016; Nascimento et al., 2017). Finalmente, es necesario tener en cuenta la eficiencia de conversión de energía del metano a la electricidad aplicable. Considerados todos los aspectos, la producción de energía obtenida en diferentes investigaciones se recoge en la tabla (ver Tabla 1.7).

Tabla 1.7. Producción energética mediante el fango en la ultrafiltración

Promedio de DQO influente	% Biodegradabilidad anaerobia	Producción de energía por el metano kWh/m ³	Referencias
175	60	0.076 ¹	(Gong et al., 2019)
396	100 ²	0.19 ³	(Gong et al., 2015)
234	90 ²	0.14 ⁴	(Lateef et al., 2013)
241.5	60	0.102 ¹	(Jin et al., 2016)
740	54	0.371 ³	(Hey et al., 2018)

1 –La eficiencia de transferencia de energía del metano a la electricidad fue 21%.

2- Biodegradabilidad anaerobia teórica asumida

3- La eficiencia de transferencia de energía del metano a la electricidad fue 33%

4- La eficiencia de transferencia de energía del metano a la electricidad fue 40%

Balance energético

Como se mencionó anteriormente, la tecnología de membrana es capaz de reducir el consumo de energía al mismo tiempo que se mejora la producción de energía. Algunos autores han estimado que la filtración por membrana podría convertir a la EDAR en un productor neto. Por ejemplo, Gong et al. (2018) compararon el balance energético del proceso combinado de filtración y coagulación con un postratamiento biológico con un proceso convencional de fangos activados. En el enfoque teórico, la energía del proceso convencional produce solo el 10.5% de la energía total consumida. Sin embargo, en el proceso de DMF + coagulación, el índice de autosuficiencia energética aumenta hasta el 80.6%, siendo un ratio cercano al tratamiento neutro energético. De esta manera, Lateef et al. (2013) señalaron que el tratamiento de filtración por membrana podría ser energéticamente positivo si el ensuciamiento se controla adecuadamente. De hecho, los pocos balances energéticos disponibles en la bibliografía sobre DMF muestran resultados positivos (Gong et al., 2019; Hey et al., 2018; Jin et al., 2016) (véase la Tabla 1.8). La producción neta de energía es muy variable porque depende de diferentes parámetros, como el afluente de DQO o el rendimiento a largo plazo.

Tabla 1.8. Balance energético al proceso de filtración directa del agua residual

Referencia	(Gong et al., 2019)	(Hey et al., 2018)	(Jin et al., 2016)
Requisitos energéticos (kWh/m³)	0.026	0.030	0.092
Producción de energía (kWh/m³)	0.076	0.371	0.102
Balance energético neto (kWh/m³)	+0.050	+0.341	+0.010

A pesar de los resultados positivos del balance energético, el proceso DMF debe optimizarse para lograr una mayor recuperación de energía. Algunas perturbaciones en el proceso de filtración deben eliminarse o mitigarse, especialmente durante la concentración de DQO. En primer lugar, como se mencionó anteriormente, un ensuciamiento de control inadecuado podría elevar el coste de bombeo de energía (Gong et al., 2019), pero una agitación excesiva significa un sobre costo energético (Mezohegyi et al., 2012). En segundo lugar, la actividad biológica durante los procesos de filtración conduce a la reducción de la recuperación de energía, porque se consume DQO (Jin et al., 2015, 2016). Por lo tanto, se recomienda desarrollar un sistema de control a largo plazo que evite la degradación biológica, como el contralavado químicamente mejorado con NaOCl (Lateef et al., 2013). Por otro lado, la retención de DQO suele ser alta cuando se emplea cualquier coagulación, sin embargo, esta adición significa un costo económico adicional y un costo de energía (para el bombeo), por lo tanto, el paso de coagulación también debe optimizarse para minimizar las demandas de energía (Jin et al., 2016). Para concluir, la TMP es otro aspecto que debe considerarse. A un flujo de permeado estable, TMP aumenta a medida que aumenta la concentración de sólidos suspendidos al mismo tiempo. Por lo tanto, una concentración óptima de sólidos suspendidos permite concentrar la DQO, mientras que el coste de energía para la filtración se mantiene en unos valores aceptables. Sin embargo, la concentración de sólidos suspendidos óptimos puede no ser suficiente para la digestión anaerobia, siendo necesario un proceso de concentración con baja demanda energética (como un espesador) después de la filtración por membrana.

Además de mejorar la recuperación energética, la calidad del permeado permite evitar un postratamiento si el efluente puede ser reutilizado para riego, por ejemplo. También abre la posibilidad de emplear un postratamiento con una menor demanda energética. Debido a la baja carga de DQO y la alta concentración de nitrógeno, la aireación puede reducirse o incluso evitarse, si se emplea el proceso Anammox para la eliminación de nitrógeno (Gong et al., 2018). Por otro lado, la caracterización del permeado lleva a utilizar el tratamiento físico/químico para recuperar nutrientes (Gong et al., 2017; Rulkens et al., 2005) propusieron un proceso de intercambio iónico como postratamiento para recuperar nitrógeno en forma de $\text{NH}_4\text{-N}$. Este postratamiento permite evitar costes energéticos para la aireación biológica y para producir nitrógeno mediante el proceso Haber-Bosch. Dicho estudio logró una recuperación del afluente $\text{NH}_4\text{-N}$, que se corresponde con un ahorro de energía de 0.12 kWh/m^3 del proceso Haber-Bosch.

Las alternativas de postratamiento a un proceso de redirección de carbono, como lo es la DMF, se explican en el siguiente apartado.

1.2.2 Procesos de eliminación y recuperación de N

Como se ha explicado en el apartado anterior, tras un proceso de redirección de carbono se obtiene una corriente con una baja concentración de materia orgánica, pero con una concentración de nutrientes, nitrógeno y fósforo, similar a los valores de entrada. El nitrógeno y el fósforo se encuentran principalmente bajo su forma soluble, NH_4 y PO_4 , respectivamente, por lo que los procesos de redirección de carbono apenas tienen afección sobre ellos. En el caso de las membranas de UF y MF, el permeado obtenido además tiene la peculiaridad de estar exento de sólidos suspendidos, lo cual es una ventaja a la hora de poder plantear alternativas de postratamiento que se vean afectadas por la presencia de material particulado.

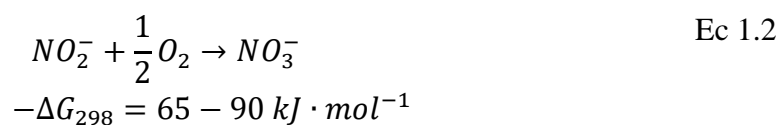
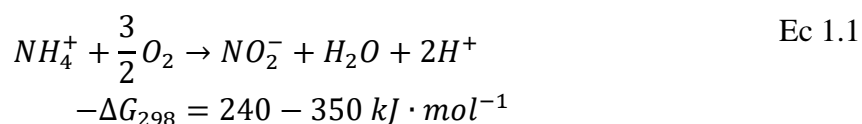
A continuación, se van a explicar las diferentes alternativas de tratamiento para el nitrógeno de la corriente baja en materia orgánica. Se comenzará explicando el proceso convencional actual para la eliminación de nitrógeno, la nitrificación – desnitrificación y después se abordarán otros procesos biológicos para eliminar el nitrógeno, así como otras alternativas enfocadas a la recuperación del nitrógeno.

1.2.2.1 Procesos de eliminación de Nitrógeno

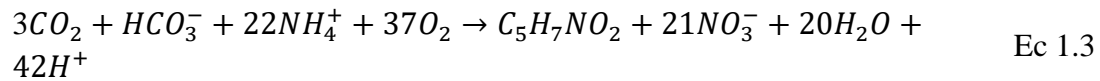
Nitrificación -Desnitrificación

La nitrificación – Desnitrificación es el proceso que tradicionalmente se ha empleado en las EDARs para la eliminación del nitrógeno presente en la línea principal de aguas. Este proceso consiste en una fase aerobia, la nitrificación, donde el amonio es oxidado a nitrito y después a nitrato, seguido de una fase anóxica, la desnitrificación, donde el NO_3 generado es reducido hasta N_2 por las bacterias heterótrofas empleando un sustrato orgánico como aceptor de electrones.

La nitrificación es llevada a cabo por bacterias autótrofas, es decir, requieren de carbono inorgánico como CO_2 o HCO_3^- para llevar a cabo el proceso de oxidación del amonio y el nitrito. Este proceso está formado por dos etapas consecutivas, la primera etapa, la oxidación del amonio, es llevada a cabo por las bacterias AOB (del inglés, *Ammonia Oxidizing Bacteria*) (ecuación 1.1). Después, el NO_2 es oxidado por las NOB (*Nitrite Oxidizing Bacteria*) generan NO_3 (ecuación 1.2). En ambos procesos se libera energía que las bacterias emplean en su crecimiento.



Teniendo en cuenta el proceso global de anabolismo y catabolismo, la reacción global de la nitrificación quedaría de la siguiente manera (ecuación 1.3):



Es decir, durante la nitrificación se consumen 7,14 mg/l de alcalinidad medido como CaCO₃ por cada mg/l de N-NH₄ consumido. Es decir, el proceso de nitrificación provoca una acidificación del medio. Además, es necesario aportar 4,57 mg O₂ por cada mg N que queramos oxidar. Es un proceso que demanda energía debido a los costes de aireación necesarios. El término C₅H₇NO₂ hace referencia a la síntesis celular de nuevas bacterias.

Recientemente, desde 2015, se están empezando a incluir a otro grupo de bacterias capaces de llevar a cabo el proceso de nitrificación, las bacterias Comammox (*COMplete AMMonium OXidation*) (Mehrani et al., 2023), (Koch et al., 2019). Estas bacterias son capaces de oxidar el NH₄ hasta el NO₃ en una única etapa, sin necesidad de otro grupo de bacterias. Las principales bacterias Comammox que se han identificado pertenecen al género *Nitrospira*, un grupo de bacterias que tradicionalmente se habían asociado a las NOB. Debido a los avances tecnológicos en microbiología se han podido identificar enzimas propias de las AOB en las Comammox, como la amonio monooxigenasa (AMO), la cual se encarga de la oxidación del NH₄ a hidroxilamina (un producto intermedio que se produce en la oxidación hacia el NO₂) (Palomo et al., 2018). Sin embargo, dado que sus rutas metabólicas difieren, las AOB producen mayor cantidad de N₂O (un gas precursor del efecto invernadero) como subproducto de la oxidación del NH₄ que las Comammox (Stieglmeier et al., 2014). El mecanismo o los mecanismos por los cuales estas bacterias pueden oxidar completamente el NH₄ siguen siendo inciertos. Algunos autores indican que estas bacterias llevan a cabo todo el proceso internamente y que solo liberan al medio el NO₃ generado al final de la oxidación (Daims et al., 2016; L. Wu et al., 2019; Gong et al., 2019), por lo que se podría entender como una única etapa. Sin embargo, otros autores han observado una acumulación de NO₂ durante la actividad de las Comammox, por lo que sugieren que estas bacterias liberan al medio el NO₂ y después lo vuelven a tomar (Dimitri Kits et al., 2017; Ren et al., 2020; Sakoula et al., 2020). Por otro lado, aunque algunos autores descartan que estas bacterias puedan crecer únicamente con NO₂ (Koch et al., 2019), otros han encontrado evidencias de que sí pueden desarrollarse en un sistema con ausencia de NH₄ (Sakoula et al., 2020). En este sentido, (Mehrani et al., 2022) propone un nuevo modelo que incluya a las Comammox, pero plantea tres alternativas, en función de la ruta metabólica que se considere como correcta (Figura 1.10).

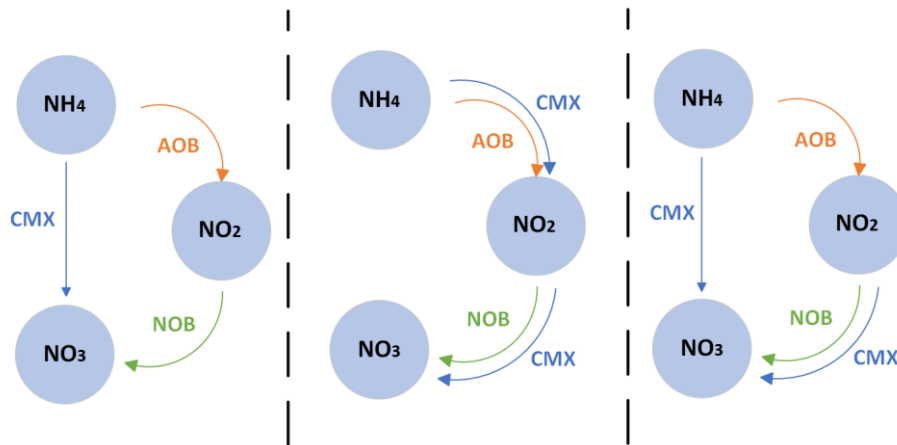
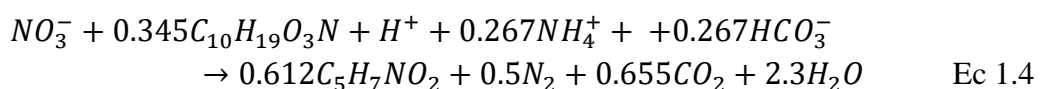


Figura 1.10. Posibles rutas metabólicas contempladas para las Comammox.

Los trabajos hasta la fecha indican que este grupo de bacterias apenas tienen un rol importante en los sistemas convencionales de nitrificación-desnitrificación, debido a que bajo esas condiciones no pueden competir con las bacterias AOB y NOB (Annavaiahala et al., 2018; Gonzalez-Martinez et al., 2016). Por otro lado, sí que se ha observado una gran competencia e incluso dominio de las Comammox en los reactores donde se busca la acumulación de NO₂ (Roots et al., 2019; Sun et al., 2018). Esto se debe a que estas bacterias presentan una alta afinidad por el oxígeno y el amonio (Roots et al., 2019) pudiendo trabajar a bajas concentraciones de ambos y además se ven beneficiadas por largos TRC (Qian et al., 2017). También es posible un codominancia de bacterias AOB y Comammox debido a que presentan diferentes nichos ecológicos según las concentraciones de NH₄ (Cotto et al., 2020).

Independientemente del camino por el que se haya oxidado a el NH₄ a NO₃, las bacterias desnitrificantes reducirán el NO₃ hasta N₂ para obtener energía, en presencia de materia orgánica (Ecuación 1.4). Este proceso lo llevan a cabo las bacterias heterótrofas facultativas, es decir, bacterias que necesitan de un sustrato orgánico para llevar a cabo su proceso de síntesis molecular y que pueden emplear tanto oxígeno como NO₃ o NO₂ para llevar a cabo su crecimiento. Durante el proceso de desnitrificación se compensa la disminución de alcalinidad durante de la nitrificación y aumenta el pH debido al consumo de protones. La ecuación 1.4 muestra la reacción general de desnitrificación y síntesis celular, definiendo el sustrato orgánico como C₁₀H₁₉O₃N



Las bacterias desnitrificantes facultativas presentan una mayor afinidad por el oxígeno que por el nitrato o el nitrito, por lo que para que puedan eliminar el Nitrógeno del agua es necesario la ausencia de oxígeno. De esta manera, se hace obligatorio establecer dos

condiciones ambientales diferentes, una donde exista oxígeno para que las bacterias autótrofas nitrificantes puedan producir NO_2 y NO_3 , y otro ambiente anóxico donde haya ausencia de oxígeno para que las bacterias desnitrificantes facultativas puedan reducir el NO_3 hasta N_2 . En las EDARs convencionales se emplea la configuración de Ludzack-Ettinger modificada. Esta configuración consiste de dos reactores biológicos y una recirculación interna. El primer reactor es anóxico y en él la materia orgánica del influente es empleada junto con el NO_3 generado en la siguiente etapa para dar lugar al proceso de desnitrificación. El segundo reactor, es un reactor aireado y por lo tanto aerobio. Aquí tiene lugar el proceso de nitrificación. Los nitratos generados en esta etapa son recirculados al primer reactor y otra parte del fango es llevada al decantador secundario (Figura 1.11).

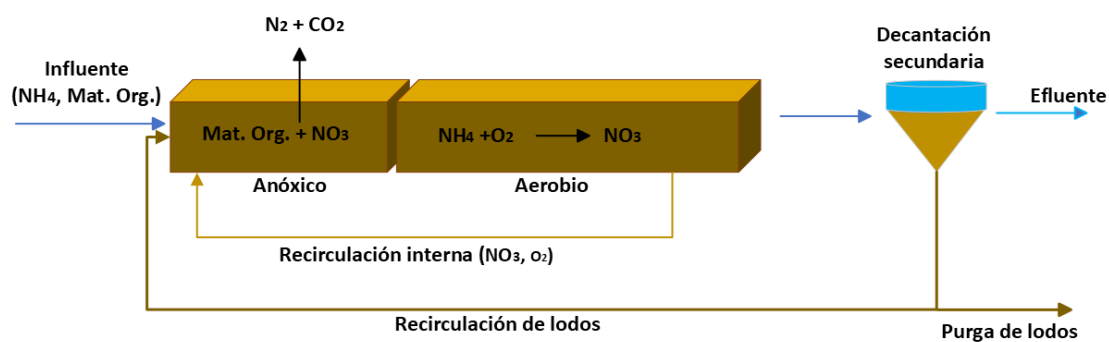


Figura 1.11. Reactor biológico con la configuración de Ludzack-Ettinger modificada

Además de la ausencia de oxígeno, tiene que haber una cantidad de materia orgánica mínima para que todo el NO_3 generado sea consumido. Debido a la complejidad de los sustratos orgánicos que contiene el agua residual, solamente se puede obtener experimentalmente la relación mínima de materia orgánica necesaria por cada mol de N-NO_3 a eliminar. Sin embargo, podemos basarnos en datos bibliográficos para estimar las necesidades de carbono orgánico. Matějů et al. (1992) recoge la relación teórica DQO/N para diferentes fuentes de carbono en la Tabla 1.9.

Tabla 1.9. Relación DQO/N según el tipo de sustrato De (Matějů et al., 1992)

Fuente Carbono	Relación DQO/N
Metanol	3.7
Etanol	4.2
Ácido acético	3.7
Glucosa	4.9

Carrera et al. (2004) obtuvieron que, aunque estos valores son los teóricos, en la práctica se necesita un 38% más de materia orgánica (es decir, un ratio sobre 7.0 mg DQO/mg N) para una completa desnitrificación. Esto se debe a que la corriente de recirculación interna proviene del reactor aerobio y por lo tanto aporta algo de oxígeno al reactor anóxico. Cuanto mayor sea la recirculación interna, mayor eliminación de Nitrógeno presentará el sistema, pero mayor cantidad de oxígeno se introducirá en el reactor anóxico. Debido a que las bacterias desnitrificantes tienen mayor afinidad por el oxígeno, este aporte indeseado de oxígeno contribuirá al consumo de materia orgánica por la vía aerobia. Provocando que sea necesario un mayor aporte de materia orgánica al ratio teórico para suplir la materia orgánica oxidada por vía aerobia (Henze, 1991). Estos ratios suelen ser imposibles de alcanzar en la línea principal de aguas cuando se aplica la tecnología de UF o MF como sistema de redirección de carbono, ya que el ratio DQO/N suele estar cercano a 1.0, ya que el contenido orgánico es muy bajo, incluso por debajo de los límites de vertido (Gong et al., 2017, 2018; Jin et al., 2016; Mezohegyi et al., 2012).

Aunque se puede plantear la alternativa de realizar una parcial nitrificación, es decir llevar el NH_4 hasta NO_2 , para después dar paso a la desnitrificación y de esta manera reducir en un 25% las necesidades de aireación y un 60% las necesidades de materia orgánica, sigue siendo insuficiente (Claros Bedoya, 2012). Por lo tanto, se hace necesario plantear alternativas de tratamiento en la línea principal de aguas para enfocadas a la eliminación o recuperación del nitrógeno.

Nitrificación Parcial – Anammox

Como alternativa biológica para la eliminación del nitrógeno presente en el permeado, se puede plantear la combinación de la Nitrificación Parcial (o nitritificación) junto con el proceso Anammox. En una primera etapa, el NH_4 es oxidado únicamente hasta NO_2 . Posteriormente, las bacterias Anammox emplearán el NH_4 y el NO_2 generado en la anterior etapa para llevar el nitrógeno principalmente a su forma N_2 (Figura 1.12). Este proceso puede llevarse a cabo en un único reactor o puede separarse en dos reactores diferenciados. Este sistema conlleva algunas complicaciones, entre ellas, la baja velocidad de crecimiento de las bacterias Anammox y la necesidad de inhibir cualquier proceso de oxidación hacia el NO_3 (es decir, anular la actividad biológica de las NOB y las Comammox).

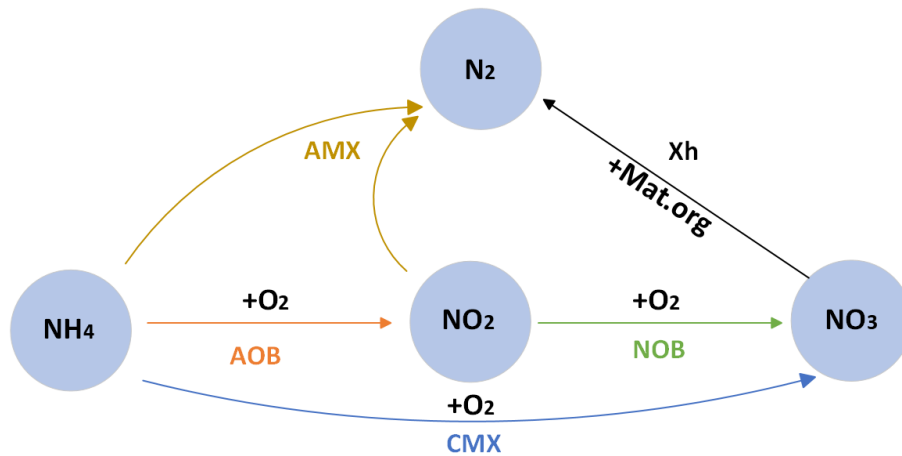


Figura 1.12. Procesos biológicos y bacterias que intervienen en la transformación del NH_4

Se pueden emplear diferentes estrategias para garantizar la inhibición de las bacterias autótrofas no deseadas, aunque siempre se recomienda una combinación de ellas para asegurar la eficacia del lavado de las bacterias que oxidan el NO_2 hasta NO_3 (D. Wang et al., 2016; J. Wu et al., 2015).

-Temperatura y TRC

La temperatura es un factor importante a la hora de conocer la velocidad de crecimiento de las bacterias. Debido a la distinta influencia de la temperatura sobre las bacterias AOB y NOB, a altas temperaturas (por encima de 25°C) las AOB pueden crecer más rápidamente que las NOB. Sin embargo, para las temperaturas que normalmente presenta la línea principal de aguas ($10\text{-}20^\circ\text{C}$), el crecimiento de las NOB es bastante similar al de las AOB, por lo que se dificulta su lavado (Tabla 1.10).

Tabla 1.10. Velocidad de crecimiento y constante de Arrhenius para las AOB y NOB. De Jiménez Douglas (2010)

	AOB	NOB
μ (d^{-1})	1.12	1.06
θ	0.97	0.42

Combinando un tiempo de retención celular adecuado para una temperatura dada, es posible eliminar a las NOB del reactor y fomentar el crecimiento de las AOB. Esto se consigue seleccionando un TRC inferior a la inversa de la velocidad de crecimiento de las bacterias AOB, para permitir que estas bacterias puedan duplicarse antes de ser retiradas del reactor, pero que dicho valor de TRC sea mayor que la inversa de la velocidad de crecimiento de las NOB, para que contrariamente, estas bacterias sean eliminadas más rápidamente que lo que son capaces de reproducirse. Manteniendo estas condiciones es posible eliminar a las NOB del medio. En la Figura 1.13 se recogen los

valores de TRC mínimo que requieren cada bacteria según la temperatura del reactor (Hellings et al., 1998).

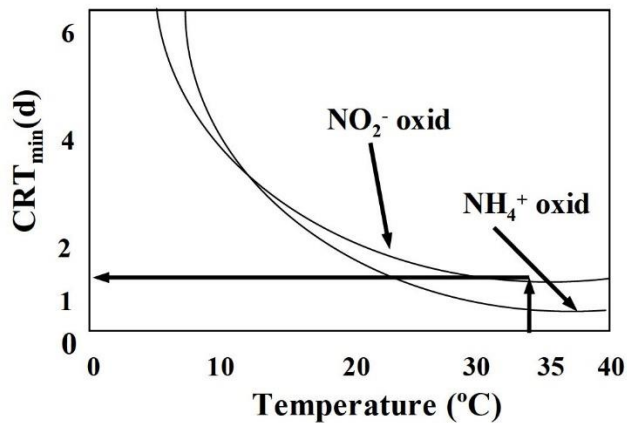


Figura 1.13. Relación del tiempo de retención celular mínimo y la temperatura para AOB y NOB

Sin embargo, esta estrategia solo es válida asumiendo que las principales bacterias NOB del medio son del género *Nitrospira*, un grupo de bacterias estrategas de la k, en términos ecológicos. Es decir, estas bacterias presentan un crecimiento y una reproducción lenta, pero son eficaces a la hora de aprovechar los recursos del medio (Smith & Smith, 2008). Es por ello que estas bacterias suelen presentar bajas constantes de afinidad por su sustrato, el NO_2 (Mehrani et al., 2023; D. J. Kim & Kim, 2006) y por lo tanto, debido a la baja concentración de NO_2 en los procesos de depuración convencional, suele ser el grupo de bacterias que abundan. Pero existe otro gran grupo de bacterias NOB, las *Nitrobacter*. A diferencia de las anteriores, estas son estrategas de la r, es decir, bacterias que tienen una elevada tasa de reproducción, pero emplean de una manera más ineficaz los recursos. Es por ello que estas bacterias pueden resultar un inconveniente en los sistemas donde se trabaje con bajos TRC y se acumule NO_2 , ya que su velocidad de crecimiento no es limitante para ellas y tendrán sustrato en grandes cantidades a pesar de su baja eficacia de uso (Pedrouso et al., 2017; Vázquez-Padín et al., 2009).

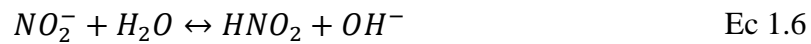
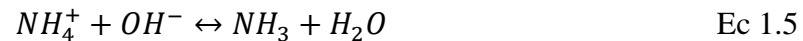
En un sentido opuesto, las bacterias Comammox han mostrado su dominancia en sistemas con elevados TRC, mientras que en aquellos reactores con TRCs por debajo de 10 días no se ha observado su presencia (Roots et al., 2019; Camejo et al., 2017; Z. Wang et al., 2020). Algunos autores indican que el TRC es el principal mecanismo para seleccionar o lavar a las Comammox y que además su presencia suele ser más habitual en sistemas que permiten retener la biomasa, como los fangos granulares o los de lecho fijo (Cotto et al., 2020)

Debido a la existencia de los dos grupos de bacterias NOB clásicas con parámetros cinéticos muy diferentes y las Comammox, se hace necesaria la combinación de varios

mecanismos de lavado de NOB para asegurar la correcta y completa acumulación de NO₂ (D. Wang et al., 2016).

-pH: HNO₂ y NH₃

Aunque el pH juega un papel importante en el correcto desarrollo de la actividad biológica de cualquier ser vivo y las bacterias presentan un pH óptimo para su crecimiento, el pH también tiene influencia sobre otros parámetros que afectan al crecimiento o la inhibición de las AOB y NOB. Tanto el NH₄ como el NO₂ se encuentran en equilibrio en el medio siguiendo las siguientes ecuaciones de equilibrio (Anthonisen et al., 1976) (ecuación 1.5 y 1.6):



De este equilibrio se pueden extraer las siguientes ecuaciones (1.7 y 1.8) para calcular la concentración de NH₃ y HNO₂ en equilibrio:

$$NH_3 = \frac{NH_4 \cdot 10^{pH}}{e^{(6344/273+T)} + 10^{pH}} \quad \text{Ec 1.7}$$

$$HNO_2 = \frac{NO_2}{e^{(2300/273+T)} \cdot 10^{pH}} \quad \text{Ec 1.8}$$

Donde NH₃, HNO₂, NH₄ y NO₂ son las concentraciones de estas especies en mg/l y T es la temperatura en Kelvin.

Es decir, a mayor pH predominan la forma NH₃ (FA de las siglas en inglés *Free Ammonia*) y a pH ácidos el NO₂ se desplaza hacia el HNO₂ (FNA de las siglas en inglés *Free Nitrous Acid*). Aunque estos dos especies forman parte de los sustratos de estas bacterias, tienen efectos inhibitorios por encima de una determinada concentración y afectan de manera diferente a las AOB y las NOB (Blackburne et al., 2007) (Tabla 1.11) como ya identificó Anthonisen et al. (1976) en 1976 (Figura 1.14). Sin embargo, todos los autores apuntan a que las NOB son más sensibles que las AOB y que el FNA presenta mayores efectos inhibitorios a valores más bajos.

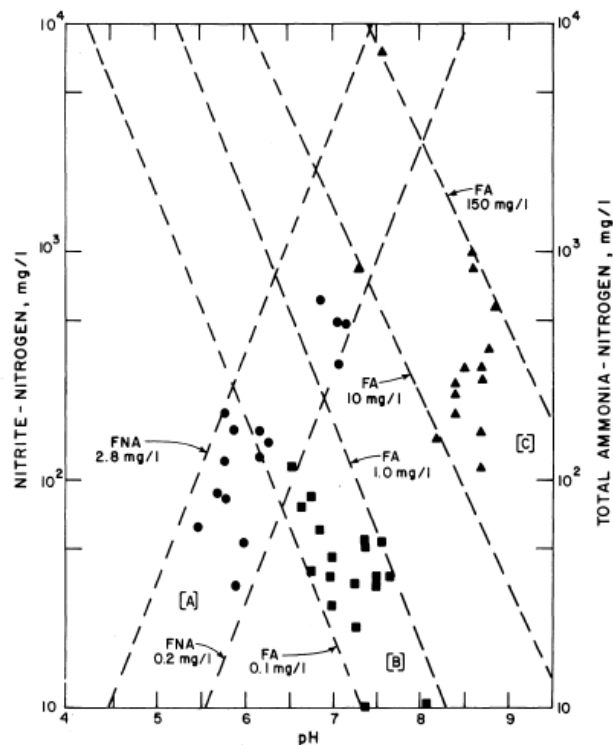


Figura 1.14. Diagrama que representa la inhibición de FA y FNA para AOB y NOB según el pH y la concentración de NH₄ y NO₂ (Anthonisen et al., 1976)

Tabla 1.11. Constantes de inhibición según distintos autores.

		FA (mg/L)	FNA (mg/L)
(Anthonisen et al., 1976)	AOB	10	SD
	NOB	1	0.2
(Jubany et al., 2008)	AOB	7	0.55
	NOB	0.95	0.06
(S. Park & Bae, 2009)	AOB	4.06-22.40	0.57
	NOB	0.81	0.09

*SD: Sin dato

Mientras que el FNA sí que tiene un efecto biocida sobre las bacteria (J.-H. Kim et al., 2008) el FA tan solo tiene un efecto inhibitorio, por lo que tras su ausencia las bacterias pueden retomar su actividad biológica (Peng & Zhu, 2006). Algunos autores han empleado esta inhibición como mecanismo principal (combinado con otros como bajas consignas de oxígeno) para el lavado de NOB. D. Wang et al. (2016) y Q. Wang et al., (2014) proponen la inclusión de un reactor donde se produzca FNA mediante el NH₄ de la digestión anaerobia y en el que se ponga en contacto temporalmente el fango del reactor donde tiene lugar la nitrificación parcial (Figura 1.15).

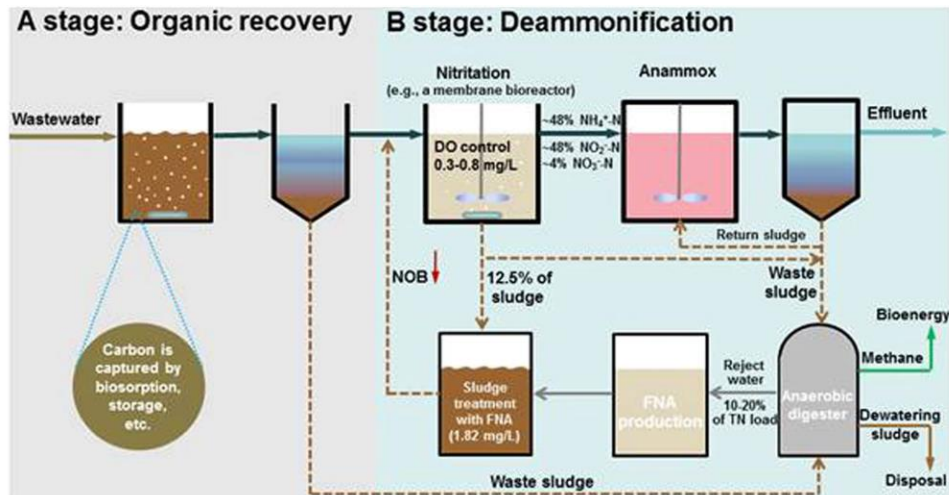


Figura 1.15. Esquema de tratamiento propuesto por (D. Wang et al., 2016) para acumular NO_2 empleando FNA y bajas concentraciones de oxígeno.

-Alcalinidad

La alcalinidad tiene un doble papel a la hora de controlar la acumulación de NO_2 . Por un lado, el carbonato ejerce un efecto tampón en el medio controlando los cambios de pH producidos durante el proceso de nitrificación. Esto es importante para que se mantenga el equilibrio del NH_4 y del NO_2 con sus especies NH_3 y HNO_2 como se acaba de explicar. Por otro lado, el carbono inorgánico es la fuente de carbono de las bacterias AOB y NOB por lo que actúa como un sustrato y puede actuar como limitante.

En aguas blandas la alcalinidad puede actuar como un elemento para controlar la actividad de las NOB, ya que las AOB consumirán inicialmente el carbono inorgánico y no permitirán que lo hagan las NOB (Seuntjens et al., 2018). Sin embargo, esta estrategia conviene combinarla junto con otro tipo de mecanismos para lavar a las NOB. En este sentido, Pedrouso et al. (2017) propusieron 4 escenarios posibles según la relación de Nitrógeno en la entrada y Carbono inorgánico (CI) (Tabla 1.12) para obtener un influente adecuado al proceso de Anammox.

Tabla 1.12. Posibles escenarios según la relación N/CI para obtener un influente adecuado para el proceso Anammox

Escenario	NH ₄ /IC (g N/g IC)	% de caudal al reactor de nitrificación parcial	%NH ₄ oxidado a NO ₂	Acción requerida
A	<0.6	50	100	Baipasear el otro 50% hacia el reactor Anammox para aportar NH ₄
B	0.6-0.8	50-100	50-100	
C	0.8-1.0	100	50	Nada
D	>1.0	100	50	Añadir Carbono inorgánico

Como durante el proceso de nitrificación la alcalinidad se va consumiendo y por lo tanto se va elevando el pH, esto puede ayudar a que, a medida que se vaya acumulando el NO₂, el FNA vaya cogiendo un mayor protagonismo y sea capaz de inhibir a las bacterias NOB, pero sin afectar gravemente a las AOB (Torà et al., 2010; D. Wang et al., 2016). Sin embargo, cuando se trabaje en aguas duras, con mayor alcalinidad, esta estrategia no será válida, ya que el carbono inorgánico no será un sustrato por el que compitan y además el medio estará fuertemente tamponado, por lo que el pH no ayudará a acumular FNA (Isanta et al., 2015). En estos otros casos será necesario aplicar otro tipo de estrategias, como las basadas en el control de la duración de la aireación y asegurar una concentración de NH₄ remanente.

-Hidroxilamina

De entre los posibles inhibidores que pueden provocar la acumulación de NO₂ cabe destacar la hidroxilamina, NH₂OH, debido a que es un compuesto intermedio que generan las AOB en la oxidación del NH₄. Este compuesto presenta una mayor toxicidad para las NOB que para las AOB. Concentraciones de este compuesto entre 3.9 y 5.5 mg/L llegan a inhibir a las NOB y con valores por encima de 7.5 mg/L se logra frenar completamente la actividad de las NOB (Noophan et al., 2004). Mientras que las AOB no se ven afectadas incluso a valores mucho más elevados (Li et al., 2019). Sin embargo, se ha comprobado que las NOB pueden adaptarse a la presencia de este compuesto, perdiendo así su capacidad inhibitoria (Peng & Zhu, 2006). Algunos autores, como Blackburne et al., (2008a) aconsejan su uso en las etapas iniciales del reactor para acelerar el proceso inicial de acumulación de NO₂ y después cesar su empleo y utilizar otro tipo de estrategia para mantener la actividad de las NOB inhibida hasta lavar las bacterias del reactor.

Debido a su naturaleza cercana a las NOB, las Comammox también se ven afectadas gravemente por la presencia de hidroxilamina y se ha llegado a reportar inhibiciones completas a concentraciones de 5 mg/L (Z. Wang et al., 2020).

-OD y control duración fase aerobia

Las bacterias AOB y NOB presentan diferente afinidad por el oxígeno. De acuerdo a la mayoría de autores las bacterias AOB pueden desarrollar su actividad biológica a menores concentraciones de oxígeno que las NOB, por lo que fijar una baja consigna de oxígeno disuelto en el reactor puede ayudar a desplazar a las NOB (H. et al., 2019; Blackburne et al., 2008b; Munz et al., 2011). Esta afinidad viene determinada por la constante de semisaturación (K_{O_2}) y para flóculos pequeños (menores a 40 μm) donde la resistencia de transferencia de materia del oxígeno es despreciable (Blackburne et al., 2008b) se puede asumir que el valor calculado de K_{O_2} corresponde únicamente a la actividad de las bacterias y no se ve influida por los procesos de difusión del oxígeno. Los valores de K_{O_2} para las AOB ($K_{O_2,AOB}$) suelen ser más bajos que para las NOB ($K_{O_2,NOB}$), debido a que las AOB presentan esta mayor afinidad por el oxígeno. Por ejemplo, (Jiménez Douglas, 2010) obtuvo tras la calibración un valor de $K_{O_2,AOB} = 0.52 \text{ mg O}_2/\text{L}$ y $K_{O_2,NOB} = 0.67 \text{ mg O}_2/\text{L}$.

Esta estrategia ha sido empleada por diferentes autores para lograr acumular NO_2 con distintos fines. Blackburne et al. (2008b) emplearon únicamente como mecanismo una concentración de OD de 0.5 mg/L para lograr frenar la oxidación del amonio. Sin embargo, estos autores indican que para valores de O_2 más bajos el amonio comienza a acumularse debido a que también se ralentiza el proceso de oxidación del amonio. Además de esta reducción en la velocidad de nitrificación, puede provocar bulking en el fango y una mayor producción de N_2O , un gas con efecto invernadero (J. H. Guo et al., 2009). Otros autores han combinado esta estrategia con otras ya descritas, como la inhibición por HNO_2 , como Pedrouso et al. (2017) quienes trabajaron en un rango de concentraciones de oxígeno de 0.2 a $0.8 \text{ mg O}_2/\text{L}$ o Kinh et al. (2017) en un valor sobre $0.5 \text{ mg O}_2/\text{L}$, pero además su configuración se centraba en asegurar que la alcalinidad del medio fuese consumida y el pH se tornase ligeramente ácido para que el NO_2 pudiera desplazarse hacia HNO_2 .

Otra de las formas más comunes de emplear el oxígeno como herramienta para acumular nitrito es combinarlo con algún método para controlar la duración de la fase aerobia. De tal manera que se mantenga siempre la competencia por el oxígeno entre AOB y NOB. Además, desde un punto de vista económico esta opción resulta interesante debido al ahorro energético que conlleva trabajar con una consigna de oxígeno más baja y ajustar la duración de la fase aerobia a la estrictamente necesaria (J. Guo et al., 2009). El control de la duración de la fase aerobia puede hacerse de diversas formas. Por un lado, se puede realizar haciendo un seguimiento al pH. Durante el consumo de NH_4 el pH va descendiendo debido a la liberación de H^+ durante el proceso (ecuación 1.1). Cuando todo el NH_4 es oxidado, el pH tenderá a estabilizarse o subir ligeramente. Este punto de inflexión se conoce como *Ammonia valley* (Figura 1.16) y ha sido empleado por autores como (J. H. Guo et al., 2009) con buenos resultados, ya que lograron incrementar el ratio de acumulación de NO_2 del 20% al 92% en 10 días de operación. Este indicador del fin del proceso de oxidación del amonio puede ser combinado con otros, como por ejemplo

el cálculo de pendientes de consumo de oxígeno (OURs de sus siglas en inglés *Oxygen Uptake Rate*). Durante la oxidación del amonio (y otros compuestos como materia orgánica), la velocidad a la que el oxígeno es consumida es elevada. Esta velocidad de consumo se va frenando a medida que los sustratos se van agotando hasta llegar a una velocidad de consumo basal, resultado de la respiración endógena de las bacterias (Figura 1.17). Lemaire et al. (2008) combinaron la detección del *Ammonia valley* y las OURs para determinar el fin de la fase aerobia, mientras que Blackburne et al. (2008a) tan solo emplearon las OURs.

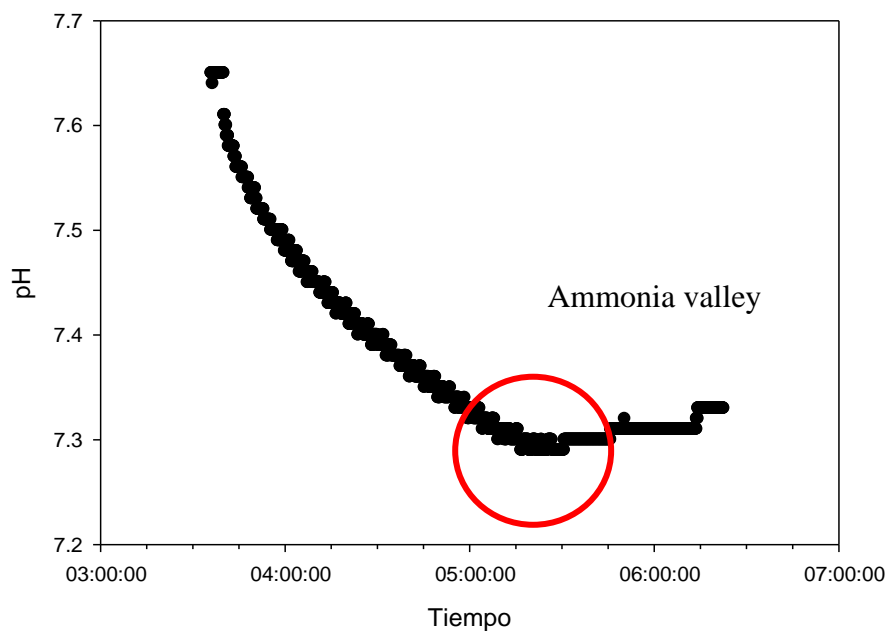


Figura 1.16. Evolución del pH durante la fase aerobia, donde se puede apreciar el Ammonia valley. Datos registrados durante uno de los periodos experimentales de esta tesis.

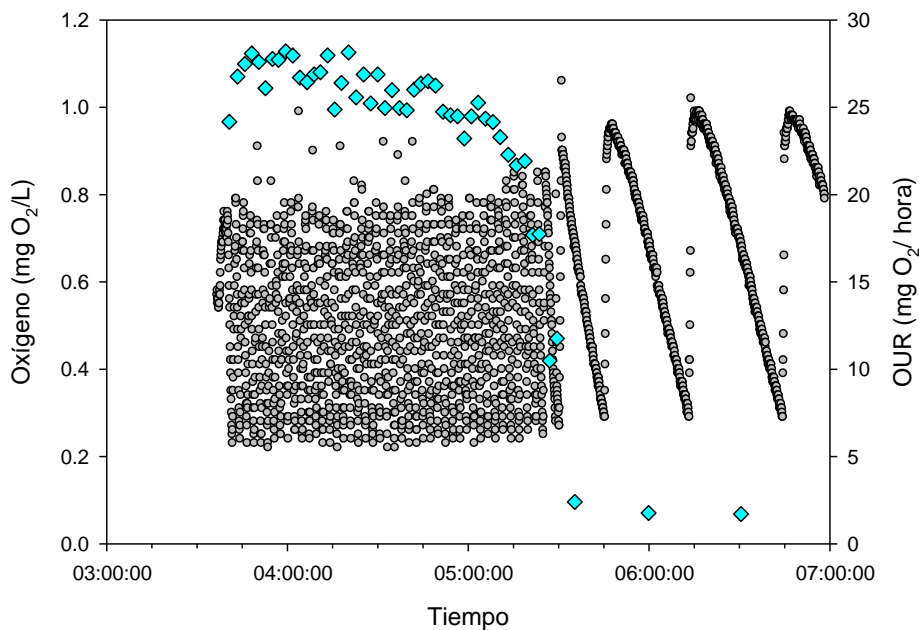


Figura 1.17. Evolución del oxígeno (gris) y OURs (cian). Durante los primeros momentos el consumo de oxígeno es tan elevado que las rampas de oxígeno se observan como una nube de puntos. Cuando la velocidad de consumo de oxígeno se frena se pueden observar mejor las curvas del oxígeno. Datos registrados durante uno de los periodos experimentales de esta tesis.

Se pueden emplear otras estrategias de control de la fase aerobia si lo que se desea es frenar la duración de esta fase antes de que todo el amonio sea consumido. Según apuntan Corbalá-Robles et al. (2016), para cada concentración de oxígeno y para cada fango (según la calibración de la $K_{O_2,AOB}$ y $K_{O_2,NOB}$) se necesitará una concentración mínima en el efluente para garantizar el desplazamiento de las NOB. En este sentido, algunos autores como D. Wang et al. (2016) han empleado un mecanismo sencillo basado únicamente en la concentración de NH_4 en el influente. Para un mayor control de la duración de la fase aerobia, Jemaat et al. (2013) y Bartrolí et al. (2010) desarrollaron un sistema de control basado en dos ciclos cerrados independientes. Este sistema necesita que se fije como consigna la relación $mgO_2/mg N-NH_4$. Para mantener esta relación constante, por un lado, se ajusta la intensidad de una soplante para mantener el nivel de oxígeno en los valores deseados. Por otro lado, una sonda de amonio va registrando el valor de este compuesto en el reactor para ajustar la frecuencia de la bomba de alimento y así controlar la concentración de amonio en el reactor (se aplica en reactores granulares, por lo que el efluente se recoge por rebose) (Figura 1.18).

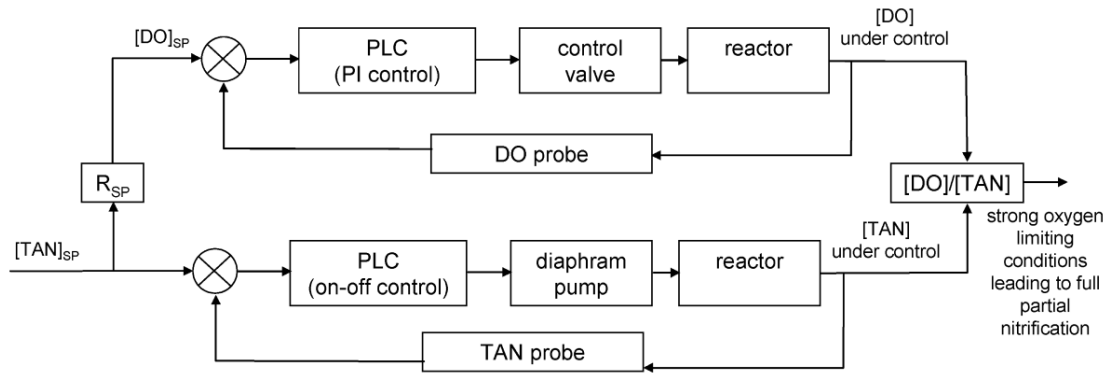


Figura 1.18. Lógica de control empleada por Jemaat et al. (2013) y Bartrolí et al. (2010) para mantener una concentración de amonio residual al término de la fase aerobia

Un sistema de control similar ha sido desarrollado por Isanta et al. (2013) basándose también en el control del OD y el NH_4 . De igual manera es un sistema empleado en continuo y para fangos granulares. En este caso no son dos ciclos cerrados independientes, sino que es un control en cascada (Figura 1.19). En primer lugar, se controla y ajusta la consigna de amonio y después se activa el control de oxígeno. La particularidad de esta estrategia de control fue que el bucle de control de amonio solo actúa una vez por ciclo. Por lo tanto, después de medir la concentración de amonio al final del ciclo, el bucle de control establecerá el punto de ajuste de OD para el siguiente ciclo.

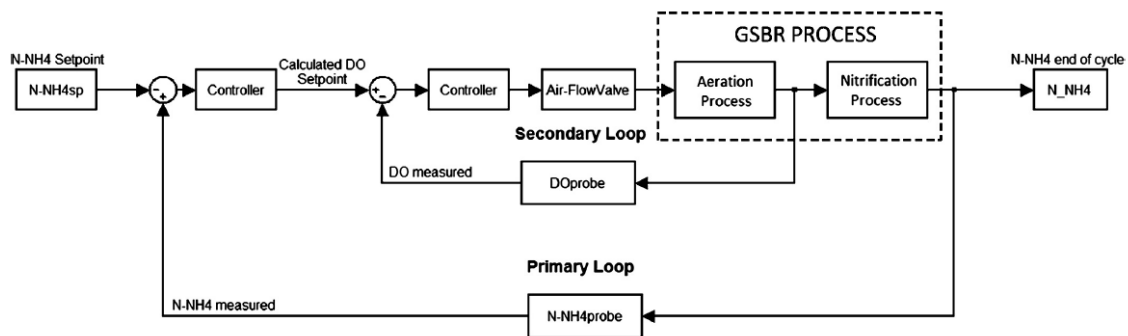
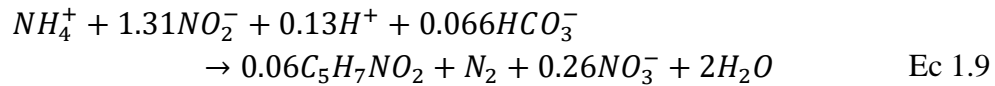


Figura 1.19. Lógica de control empleada por Isanta et al. (2013) para mantener una concentración de amonio residual al término de la fase aerobia

Anammox

Las bacterias Anammox reciben su nombre debido al proceso que llevan a cabo, la oxidación anaerobia del amonio (en inglés *ANaerobic AMMonium OXidation*). La primera vez que se identificó a estas bacterias fue en una planta piloto en 1992 (Mulder, 1992). Estas bacterias son capaces de oxidar el amonio empleando el NO_2 como aceptor de electrones y llevando el nitrógeno principalmente a su forma gaseosa, N_2 (ecuación 1.9). Es decir, son capaces de eliminar el nitrógeno del agua residual sin necesidad de

materia orgánica. De la ecuación 1 se deduce la necesidad de obtener un influente con una proporción de 1 mg N-NH₄/1.31 mg N-NO₂ para poder lograr una completa eliminación del nitrógeno del agua residual. Además, cabe destacar que aproximadamente el 10% del nitrógeno total influente terminará bajo la forma de N-NO₃.



Estas bacterias están caracterizadas por tener una velocidad específica de crecimiento muy baja, 0.18 d⁻¹ en comparación con otras bacterias como AOB o NOB que pueden alcanzar velocidades de 0.97 y 0.42 d⁻¹, respectivamente. Esta lenta capacidad para su duplicación implica que las puestas en marcha de estos reactores son extendidas en el tiempo y además se necesita buscar configuraciones para retener el máximo posible a la biomasa. Es por ello que este proceso suele llevarse a cabo en reactores SBR (de las siglas en inglés *Sequential Batch Reactor*) ya que permite una buena retención de sólidos, una baja concentración de NO₂ (ya que elevadas concentraciones puede inhibir y bloquear el proceso Anammox) y además es posible modificar rápidamente la configuración del reactor para ajustarla a las condiciones óptimas (Strous et al., 1998). También es frecuente el uso de reactores Gaslift. Estos reactores trabajan como un reactor de lecho fluidizado pero incorporan una corriente interna de gas para fluidizar el lecho donde se desarrolla la biomasa. Este sistema permite elevadas concentraciones de sólidos y trabajar con altos tiempos de retención celular (Figura 1.20). Otra de las configuraciones que permiten una alta retención de biomasa son los reactores de lecho expandido (EGSB de las siglas en inglés *Expanded Granular Sludge Bed*), los cuales son una versión optimizada de los reactores anaerobios de lecho y flujo ascendente (UASB de las siglas en inglés *Up flow Anaerobic Sludge Bed*) (Figura 1.20). En estos reactores se permite que las bacterias Anammox se desarrollen en la parte interna del fango granular. El flujo ascendente del agua de trabajo mantiene agitado y en suspensión al fango granular, pero debido a su densidad y tamaño estos gránulos son retenidos en el reactor. Las fuerzas tangenciales del flujo ascensional son las que controlan el tamaño del flóculo (Morales et al., 2016). Este sistema permite lavar del reactor aquellas bacterias que no son capaces de agregarse en flóculos y alcanzar los mayores valores de TRC y concentración de sólidos suspendidos totales.

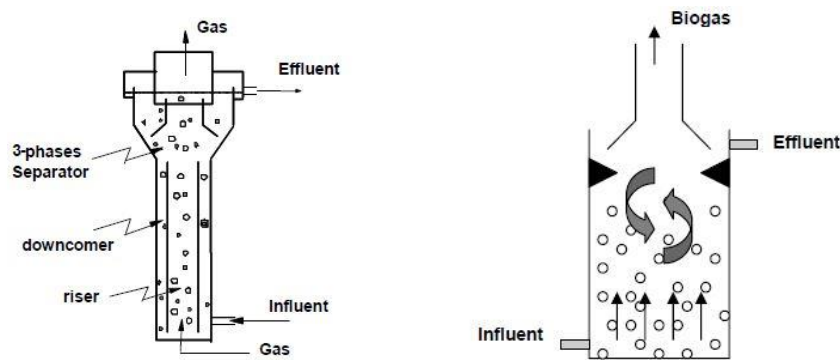


Figura 1.20. Reactor Gas airlift. B) Reactor UASB. De Dapena Mora (2007)

Combinación Parcial Nitrificación / Anammox

La integración de ambos procesos se ha estado llevando a cabo en corrientes con elevadas concentraciones de amonio y elevadas temperaturas (30°C o superior) como el sobrenadante de la digestión anaerobia. Se han desarrollado diferentes formas para integrar ambos procesos como el Sharon-Anammox. Bajo esta configuración se realiza la nitrificación parcial en una primera etapa, para conseguir un influente adecuado que después se alimentará a un reactor Anammox. En comparación con un sistema convencional de depuración basado en la nitrificación-desnitrificación, este sistema requiere 1.9 kg O₂/Kg N en vez de 4.6 kg O₂/Kg N, también permite trabajar sin necesidad de materia orgánica (es decir, no es necesario consumir al menos 2.6 kg DBO /kg N) y también se produce mucho menos cantidad de fango, debido a este lento crecimiento celular (0.08 en vez de 1 kg SSV/ kgN) (Van Loosdrecht & Jetten, 1998).

Existen otras configuraciones, como el proceso CANON y el OLAND, donde ambas etapas tienen lugar en un mismo reactor bajo limitadas concentraciones de oxígeno. Bajo estas condiciones de baja aireación se consigue que las AOB compitan con las NOB por el oxígeno y las NOB tengan que competir con las Anammox por el oxígeno. Esta configuración es recomendable que se lleve a cabo con fangos granulares, ya que de esta manera se pueden crear diferentes nichos ecológicos dentro del mismo gránulo (Figura 1.21). En la capa más externa del gránulo se desarrollarán las bacterias AOB, ya que tienen acceso al oxígeno y al NH₄ del medio. Debido a que las bacterias Anammox son sensibles al oxígeno, estas se podrán desarrollar en las capas más profundas, donde el oxígeno no llegue debido a que se haya consumido antes y no puede difundirse hasta estas profundidades. En esta zona, las bacterias Anammox tomarán el NH₄ y el NO₂ generado por las AOB en la capa anterior para producir el N₂. El núcleo del gránulo estará formado por material mineralizado.

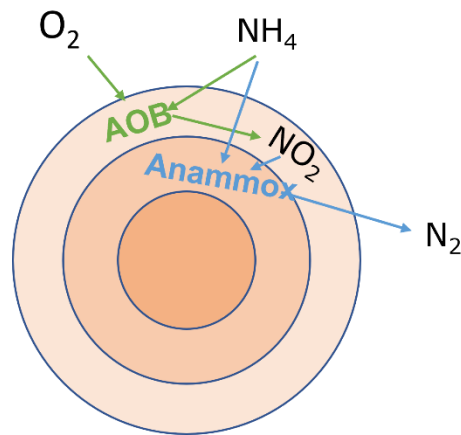


Figura 1.21. Procesos biológicos dentro del flóculo

Llevar este proceso a la línea principal de aguas, donde la concentración de amonio no es tan elevada y se suelen tener temperaturas en el rango de 10-20°C implica que las bacterias Anammox vean reducida considerablemente su actividad biológica (Vázquez-Padín et al., 2011). Aunque el proceso en la línea principal de aguas está todavía bajo estudio (Morales et al., 2016; Reino et al., 2018) todo indica que su correcta implementación pasa por trabajar con un reactor que permita retener en gran medida la biomasa como los UASB o EGSB. Pero lo más importante es que a estas bajas temperaturas, el proceso de nitrificación parcial se presenta como el principal cuello de botella, ya que lo más complicado es poder controlar la inhibición de las NOB a la temperatura ambiente (H. et al., 2019; Reino et al., 2016). Es decir, llevar el proceso en una sola etapa conlleva dos dificultades, por un lado, conseguir mantener inhibidas a las NOB en todo momento, aplicando las mismas condiciones que para el desarrollo de las AOB y las Anammox, por otro lado, lograr acoplar las velocidades de producción de NO_2 de las AOB con la de consumo de NO_2 por las Anammox para evitar así una elevada concentración del NO_2 que inhiba el proceso completamente.

Por estos motivos, la aplicación de este sistema en la línea de aguas se suele plantear como dos etapas independientes. Ya que por un lado nos permite generar las condiciones adecuadas para la inhibición de las NOB y por otro, podemos configurar el reactor de las Anammox de tal manera que se acople la velocidad de consumo de NO_2 a la tasa de alimento. Además, como en la nitrificación parcial se genera una alta concentración de NO_2 , se favorece a las bacterias *Nitrobacter* (estrategas de la r) en vez de a las *Nitrospira* (estrategas de la K), lo cual favorece la estabilidad del proceso (Isanta et al., 2015). Estos sistemas han sido probados con buenos resultados en ensayos a temperatura ambiente (Reino et al., 2016; Isanta et al., 2015; Lotti et al., 2015).

Otra de las ventajas de separar ambos reactores, es que permite diseñar los reactores por separado. En este caso, se podrían emplear los reactores existentes en una EDAR para llevar a cabo la etapa de nitrificación parcial y solo tener que construir el reactor para el proceso Anammox. En escenarios con agua residual de elevada dureza, como en el que

se ha desarrollado esta tesis, se sugiere que solo el 50% del caudal influente entre al proceso de Nitrificación parcial, ya que se espera que todo el amonio se oxide a NO_2 , si no se aplica alguna estrategia de control de la duración de la fase aerobia (Tabla 1.12 extraída de Pedrouso et al. (2017)). El el otro 50% del caudal se bypasea esta etapa y se lleve directamente al proceso Anammox para aportar el NH_4 .

En nuestro caso, debido a la inclusión del proceso de Ultrafiltración el esquema quedaría como se muestra en la Figura 1.22. Además, cabe destacar, que debido a que el permeado del proceso de UF presenta una baja concentración de materia orgánica, esta no supondrá ningún efecto inhibitorio o competitivo para las bacterias Anammox, ya que en estas condiciones las bacterias heterótrofas prefieren emplear el NO_3 antes que el NO_2 para la desnitrificación. Logrando así eliminar el NO_3 generado por las Anammox, y mejorando por lo tanto la calidad del efluente (Reino et al., 2018).

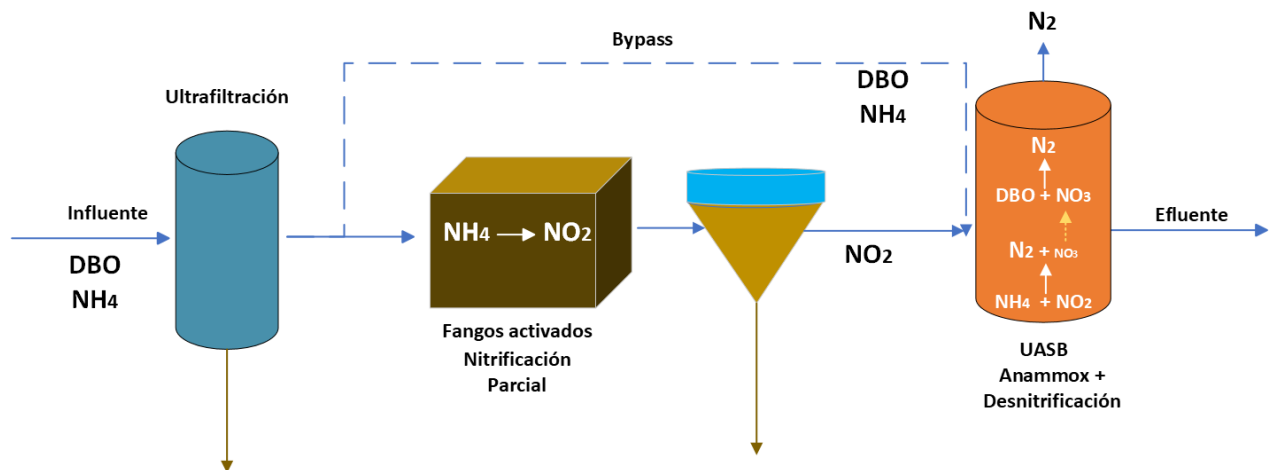


Figura 1.22. Esquema propuesto en la línea principal de aguas combinando el proceso de Parcial Nitrificación en un reactor de fangos activados y el proceso Anammox en un reactor UASB.

Debido a que uno de los principales costes económicos de las EDAR actuales se ubican en la aireación del reactor biológico, la alternativa propuesta en la Figura 1.22 permite reducir el consumo de oxígeno en un 75%, al reducir la cantidad de materia orgánica que puede ser oxidada y sobre todo, al eliminar la vía de la oxidación del NO_2 al NO_3 y permitir solo que una fracción del NH_4 sea consumido hasta NO_2 . El proceso de Anammox requiere de un influente con la relación molar de $\text{NO}_2:\text{NH}_4$ de 1, por lo que para conseguir ese ratio se puede apostar por dos vías. Por un lado, incorporar un sistema de control de la duración de la fase aerobia que nos indique cuando la concentración de ambos compuestos es la deseada, para de esta manera ajustar el TRH. Por otro lado, incorporar un sistema que únicamente detecte cuándo el NH_4 es consumido por completo y generar un efluente solamente de NO_2 . Para compensar el déficit de NH_4 , se baipasea parte del permeado de UF directamente el reactor Anammox.

Las propuestas biológicas pueden ser interesantes ya que permiten aprovechar al máximo las infraestructuras existentes en las EDAR, sin embargo, debido a las peculiaridades del

permeado (ausencia de sólidos suspendidos, baja concentración de materia orgánica y concentración de amonio igual a la del influente), se pueden proponer otro tipo de procesos enfocados a la recuperación del nitrógeno del agua residual.

1.2.2.2 Procesos de concentración y recuperación de nitrógeno

A diferencia de los procesos biológicos de depuración del agua residual, con los procesos de recuperación del nitrógeno no solo se logra reducir la carga contaminante asociada a este nutriente, sino que también se puede extraer un productor de valor. Los procesos de recuperación de nitrógeno suelen trabajar mejor con corrientes con una alta concentración de NH_4 , de forma general, por lo que para poder aplicarlo a la línea de principal de aguas se suelen combinar tecnologías que permitan primero su concentración y después su recuperación. Aunque el nitrógeno se emplea principalmente para producir diferentes fertilizantes, también es posible transformar el contenido de nitrógeno en proteínas aptas para la industria agroalimentaria o compuestos lipídicos aptos para la producción de biodiesel.

Cristalización de estruvita

La estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MAP) es un fertilizante de liberación lenta caracterizado por su elevado contenido de fósforo (13% en masa), su baja solubilidad y un contenido de nitrógeno de 1 gramo por cada 2.2 gramos de fósforo. Debido a este ratio desfavorable para el nitrógeno y la mayor concentración de nitrógeno que fósforo en el agua residual, que esta técnica no permite alcanzar efluentes de gran calidad respecto al nitrógeno y suele ser empleado principalmente para la recuperación de fósforo tras etapas como la digestión anaerobia (Zhou et al., 2019). Debido a que tras el proceso de cristalización con estruvita el pH es básico (cercano a 9) y todavía hay una cierta cantidad de amonio, se pueden integrar otras etapas de recuperación de nitrógeno como los contactores de membrana o el stripping (Morales et al., 2013).

Stripping

El stripping es un proceso que ha sido muy estudiado en la recuperación de nitrógeno, tradicionalmente bajo la forma de sulfato amónico. Para ello, a la corriente enriquecida en amonio se le incrementa la temperatura y el pH (9-11) para desplazar el amonio a su forma amoniacal, mucho más volátil. Esta corriente se pone en contacto con un aire a contracorriente, que es posteriormente tratado mediante un lavador o *scrubber*. En este lavador, el aire cargado de NH_3 interactúa con gotas de ácido sulfúrico (u otro ácido). De la reacción entre el amoniaco y el ácido sulfúrico se genera sulfato amónico. Al final del proceso se obtiene una corriente enriquecida en sulfato amónico a pH neutro (Figura 1.23).

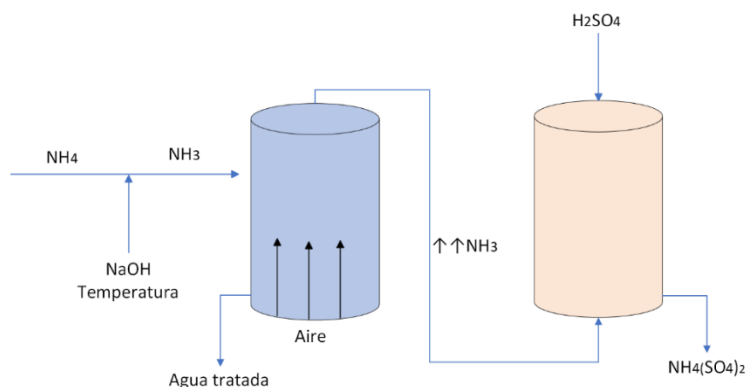


Figura 1.23. Esquema de un proceso de stripping

Este sistema presenta eficacias de recuperación del nitrógeno por encima del 85%, pero por otro lado conlleva una serie de inconvenientes, como el elevado consumo de ácido para el lavado de la corriente gaseosa o el consumo de NaOH para elevar el pH de la corriente de entrada. También es necesario considerar el consumo energético asociado al incremento de temperatura inicial y las soplantes. Con el fin de mejorar la transferencia de materia entre el aire y la corriente enriquecida en nitrógeno y así reducir los costes asociados a la temperatura y la aireación, Yuan et al. (2016) introdujeron un lecho rotativo para sustituir la columna inicial. Por otro lado, Boehler et al. (2015) proponen un pretratamiento para elevar el pH de la corriente reduciendo el consumo de sosa en un 40-50%. Este pretratamiento consiste en extraer el CO_2 de la corriente enriquecida.

Sistemas bioelectroquímicos

Los sistemas bioelectroquímicos se basan en el flujo de electrones como mecanismo para forzar el desplazamiento de cationes a través de una membrana selectiva a cationes, membrana de intercambio catiónico (MIC). Esta membrana separa dos celdas donde en una de ellas se encuentra el cátodo y en la otra el ánodo. El ánodo, cargado negativamente, es la fuente de electrones debido a las reacciones de oxidación que tienen lugar. Mientras que en el cátodo las reacciones de reducción hacen que cumpla el papel de aceptor de electrones (Kuntke et al., 2018). En el cátodo también tienen lugar reacciones catalíticas del agua, tras la cual se generan OH^- que provocan que se eleve el pH de esta celda sin la necesidad de reactivos como NaOH . El amonio, al ser un catión, puede desplazarse hasta el cátodo a través de la MIC. En esta celda se irá reconcentrando y dado el elevado pH pasará a su forma NH_3 gaseosa. Esta corriente gaseosa rica en NH_3 puede ser recuperada posteriormente mediante el proceso de *stripping*. La materia orgánica es oxidada en el ánodo generando CO_2 , protones y electrones tras el proceso (Rodríguez Arredondo et al., 2015) (Figura 1.24).

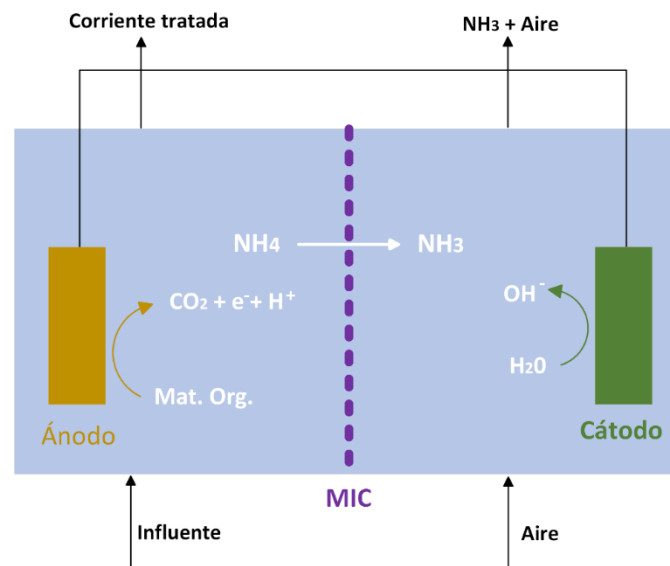


Figura 1.24. Esquema de un proceso bioelectroquímico

Los sistemas bioelectroquímicos pueden diferenciarse en dos grandes bloques: Celdas de combustible microbiana (MFC del inglés *microbial fuel cell*) y celdas de electrolisis microbiana (MEC, del inglés *microbial electrolysis cell*). Si la producción de electrones se consigue acoplando la oxidación anódica a la reducción de un aceptor de electrones adecuado, como O_2 , Fe^{3+} o Cu^{2+} , hablamos de MFC. Mientras que si se necesita electricidad para impulsar la reacción de reducción en el cátodo estaríamos en un sistema MEC.

A pesar de las ventajas que presenta este sistema, también se enfrenta a futuros retos que debe solventar para mejorar su extensión y aplicabilidad. Un aspecto muy importante es su baja eficacia para recuperar el nitrógeno, por ejemplo algunos estudios con urina indican un valor máximo de recuperación del 30% (Kuntke et al., 2012). Por otro lado, es necesario realizar ensayos a escala industrial con un lavador de gases acoplados para poder conocer la eficacia real de todo el proceso (Rodríguez Arredondo et al., 2015). Principalmente el mayor problema en el escalado será que el mayor espaciado entre electrodos que provocará una mayor resistencia eléctrica y por lo tanto menores eficacias de separación de los cationes. Por otro lado, como cualquier otro sistema que emplee membranas para la separación, será necesario desarrollar buenas estrategias de limpieza y de prevención del ensuciamiento para no perder selectividad y rendimientos de separación (Noriega Hevia, 2021).

Electrodiálisis

La electrodiálisis (ED) es un sistema que comparte ciertas similitudes con los sistemas bioelectroquímicos explicados anteriormente. La mayor diferencia es que en la ED se oxidan compuestos inorgánicos y el proceso no está catalizado por la acción de las bacterias. Además, en este proceso se aplica una corriente eléctrica para generar un gradiente de potencial con el que concentrar o diluir los iones (Thompson Brewster et al., 2016). La configuración de la ED es similar a los sistemas bioelectroquímicos, en los extremos del reactor se incluyen un ánodo y un cátodo para provocar la migración de los iones. Entre estos electrodos se disponen varias membranas catiónicas y aniónicas para la selección de los iones en su migración (Vineyard et al., 2020).

Esta tecnología ha sido muy empleada en el campo del agua potable y recientemente ha ido ganando interés en el ámbito de la depuración con el objetivo de la recuperación de recursos. Su aplicación se ha demostrado con éxito en montajes a escala piloto para el tratamiento del sobrenadante de la digestión anaerobia (Ward et al., 2018) o purines de cerdo (Shi et al., 2018). Aunque su aplicación a gran escala está todavía bajo estudio debido a sus limitaciones (Vaneckhaute et al., 2017).

De manera análoga a los sistemas bioelectroquímicos, uno de los principales inconvenientes es el ensuciamiento de las membranas empleadas, lo cual provoca una pérdida en la capacidad de flujo y selectividad de las mismas. Para poder mitigar este problema o al menos poder solucionarlo cuando se presenta, se están estudiando diferentes alternativas o mejoras, como la electrodiálisis reversible. Debido a que el principal ensuciamiento de la membrana se debe a la deposición de sólidos y precipitados, al invertir los electrodos se rompen estos agregados formados sobre la superficie, permitiendo así la recuperación del estado inicial. Este sistema permite mantener una eficacia de recuperación del nitrógeno en valores superiores al 80% (Shi et al., 2019). También se están desarrollando nuevas estrategias para mejorar el rendimiento de recuperación de nitrógeno, como la integración de membranas bipolares al sistema. Estas membranas permiten la separación de OH^- y H^+ en los compartimientos, generando zonas con disoluciones de ácido y otras bases, a partir de las sales iniciales (Shi et al., 2018). Debido al elevado pH que se alcanza en el compartimento básico, es posible extraer el NH_4 bajo la forma amoniacal y aplicar posteriormente un proceso de stripping para recuperarlo.

Osmosis directa

De entre los procesos para concentrar nutrientes podemos encontrar la ósmosis directa. A diferencia de la ósmosis inversa, donde la transferencia de fluido se realiza en contra del gradiente de concentración y por lo tanto es necesario aplicar una energía extra para vencerlo, en la ósmosis directa la fuerza impulsora es la presión osmótica. En este caso el agua se fluye desde una solución diluida (donde tenemos los nutrientes a concentrar) hacia una solución extractora más concentrada en sales (normalmente agua de mar o una disolución con elevada concentración de iones) hasta que se iguale la concentración en

ambas (Figura 1.25). De esta manera se consigue eliminar agua de nuestra corriente de entrada y por lo tanto se va enriqueciendo en los iones de interés. Como en este caso el flujo de agua ocurre de forma natural, no es necesario aplicar una presión hidráulica y por lo tanto supone un ahorro energético (Xie et al., 2016). Por otro lado, el producto obtenido es de alta calidad y a diferencia de las electrodiálisis o los procesos bioelectroquímicos, el ensuciamiento es menor (Robles et al., 2020)

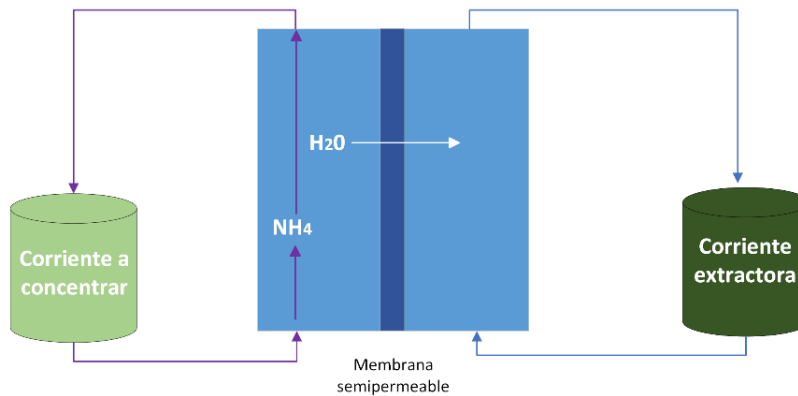


Figura 1.25. Esquema de un proceso de ósmosis directa

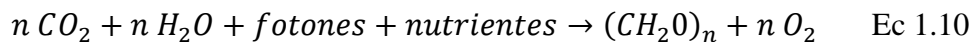
El principal inconveniente de este proceso es limitar o evitar la difusión incontrolada de iones desde la solución extractora hacia nuestra solución a concentrar, reduciendo la efectividad del proceso y el grado de purificación de la corriente extraída. La elección de esta corriente extractora es un factor importante de este proceso. Por un lado, a mayor concentración de iones respecto a la corriente a tratar, mayor gradiente se obtendrá y por lo tanto mejores rendimientos se podrán obtener. Este es uno de los motivos por lo que se suele emplear agua de mar como solución extractora cuando su disponibilidad lo permite, debido a su alta salinidad y el nulo coste. Por otro lado, a medida que la solución extractora va recibiendo el agua de nuestra solución a concentrar, se va reduciendo el gradiente de concentraciones y por lo tanto, la fuerza impulsora. En este sentido, para poder mantener un buen gradiente de concentraciones, (Hancock et al., 2013) complementaron este proceso con la ósmosis inversa. Tras concentrar la corriente de interés, la solución extractora (ahora diluida) es sometida a un proceso de ósmosis inversa, para generar de esta manera una nueva corriente diluida y reconcentrar la solución extractora. Sin embargo, esta estrategia debería ser evaluada debido a los altos costes energéticos de la ósmosis inversa. Mediante un buen control del proceso de ósmosis directa se han logrado obtener factores de concentración del orden de 2.5 -7.2 para el amonio, manteniendo por debajo del 20% la pérdida de amonio durante todo el proceso (J. Zhang et al., 2014; Nguyen et al., 2013).

Microalgas

Las microalgas son un amplio grupo organismos que incluyen a *microalgae* y cianobacterias procariontas (Garrido-Cardenas et al., 2018) Estos organismos son

principalmente fotoautótrofos, es decir, emplean el carbono inorgánico como fuente de carbono y la luz solar como fuente energética, aunque existen algas fotoheterotróficas e incluso heterótrophas (Behera et al., 2019). Debido a que en el tratamiento de aguas residuales nos encontramos principalmente a las microalgas fotoautótrofas, nos centraremos en ellas.

El principal proceso diferenciador de estas algas respecto a otros procesos que pueden llevar otros organismos es su metabolismo fotosintético. Mediante la absorción de fotones y la reducción de moléculas de agua, junto con el consumo de carbono inorgánico, estos organismos logran su crecimiento asimilando nutrientes y capturando electrones libres para la síntesis orgánica y liberando oxígeno como residuo (ecuación 1.10)



El cultivo de las microalgas depende de varios factores, algunos relacionados con las condiciones meteorológicas, mientras que otros dependen de los parámetros operacionales y la configuración del reactor:

-Luz

Debido a su actividad fotosintética la luz es un recurso clave para su correcto desarrollo. La luz tiene que ser aplicada a una intensidad, duración y longitud adecuada para maximizar el crecimiento de las microalgas (Xu et al., 2019). En cuanto a su intensidad, González-Camejo et al. (2018) encontraron que a medida que se incrementa la intensidad, mejora el rendimiento de las microalgas, hasta un valor máximo de intensidad de 125 $\mu\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$. Por encima de este valor, las algas no solo se saturan si no que la luz pasaba a tener efectos inhibitorios. En reactores gobernados por la luz natural, las algas desarrollan su capacidad de fotoaclimatación y son capaces de extender el óptimo de intensidad, evitando daños por exceso de intensidad o baja actividad en el caso opuesto (Straka & Rittmann, 2018). Sin embargo, si la intensidad cambia bruscamente, las microalgas se verán afectadas de igual manera (Pires et al., 2017).

No solo es importante considerar la radiación solar o lumínica que incide sobre el reactor, sino que también hay que tener en cuenta los procesos de atenuación lumínica que ocurren dentro del reactor. Debido a que las microalgas presentan clorofila, un pigmento natural verde, la luz que llega a la superficie del reactor se va viendo atenuada a medida que se incrementa la profundidad de este. Las algas que se encuentran en la superficie están expuestas a una alta intensidad lumínica y pueden verse afectadas por la fotoinhibición (Pires et al., 2017), mientras que las algas del fondo permanecerán en una zona oscura donde apenas llega la luz (Raeisossadati et al., 2019). Por lo que es importante que estos reactores se encuentren bien mezclados, de esta manera las algas podrán encontrarse igualmente repartidas entre las zonas más desfavorables para la fotosíntesis y la zona lumínica óptima (Kubelka et al., 2018). Para evitar la atenuación lumínica debido a las condiciones ambientales se puede optar por emplear luz artificial, la cual permite

controlar tanto su intensidad como su duración, aunque esta alternativa implica un mayor consumo energético (Abu-Ghosh et al., 2016).

-Temperatura

De manera análoga a la luz, las microalgas suelen trabajar correctamente dentro un rango de temperatura (20-35°C, normalmente) por encima o debajo del cual la actividad biológica se ve mermada por la degradación proteica o la baja actividad enzimática, respectivamente (Serra-Maia et al., 2016). Pero la temperatura no solo afecta a la actividad biológica, sino también a otras variables que afectan al crecimiento algal, como la solubilidad del CO₂, el equilibrio químico entre las especies y el pH (Solimeno et al., 2015).

-pH

Aunque cada microalga tiene un pH óptimo para el cual su crecimiento es máximo, se puede decir que en términos generales presentan un valor adecuado de trabajo entre un valor de pH de 7 a 8 (Eze et al., 2018). Es importante considerar que la actividad fotosintética consume el CO₂ del medio, basificando de esta manera la matriz del reactor, llegando a alcanzar valores de pH de 9 cuando la intensidad lumínica es mayor (Acién et al., 2016). En estos intervalos de pH (7 -9) el carbono inorgánico se encuentra bajo la forma HCO₃⁻, el cual es la especie preferida por las microalgas para su crecimiento (Q. Huang et al., 2017). Sin embargo, los valores básicos de pH tienen un efecto negativo en la disponibilidad de nutrientes. A valores más básicos de pH, mayor proporción de amoníaco habrá respecto al amonio. Esto es un problema ya que no solo el NH₃ puede perderse en el reactor por *stripping*, provocando una posible carencia de nutrientes en las microalgas, sino que además el NH₃ tiene efectos inhibitorias para estos organismos (Acién et al., 2016). En cuanto al fósforo, bajo estos valores de pH básicos el fosfato tenderá a precipitar dejando de estar disponible para las microalgas. Por este motivo se recomienda la inyección de CO₂ con el objetivo de reducir el pH hasta valores cercanos a 7.5 (Tan et al., 2016).

-Otras variables

Como todo organismo, las microalgas necesitan de macronutrientes (carbono, nitrógeno y fósforo) y micronutrientes (como el sulfuro, calcio, magnesio, hierro o manganeso, entre otros) para su crecimiento. El nitrógeno suele ser un nutriente principal, llegando a ser hasta el 12% del peso seco del alga en algunos casos (Reynolds, 2006). Aunque puede ser asimilado bajo distintas formas como NO₂ o NO₃, el NH₄ es la especie preferida (Barbera et al., 2018); El fósforo también es un elemento esencial para su crecimiento y principalmente se asimila bajo la forma de ortofosfato (PO₄) (Barbera et al., 2018). Bajo algunas condiciones, las microalgas son capaces de tomar más fósforo del medio del que necesitan y acumularlo internamente bajo la forma de polifosfato para posteriormente emplearlo cuando este nutriente escasee en el medio (Ruiz Martínez, 2015). El principal

componente de las microalgas es el carbono, hasta el 50% del peso seco (Behera et al., 2019). De forma general, el agua residual no presenta suficiente cantidad de carbono inorgánico disponible para estas microalgas, por lo que se suele necesitar de una fuente de carbono externo para suplir esta deficiencia y lograr mayores tasas de crecimiento (Uggetti et al., 2018).

Otro aspecto importante a tener en cuenta es la relación de las microalgas con otros organismos del medio. Por un lado, las bacterias AOB son claras competidoras de estas algas, ya que ambas toman el NH_4 y el carbono inorgánico como sustratos (González-Camejo et al., 2018), por lo que es necesario trabajar bajo unas condiciones que favorezcan el crecimiento de las microalgas frente a las AOB. Por otro lado, la actividad de las bacterias heterótrofas mejora el crecimiento de las microalgas. Al consumir la materia orgánica presente en el medio las bacterias liberan CO_2 que puede ser empleado por las microalgas para su crecimiento. Por su parte, las microalgas liberan el O_2 necesario para que tenga lugar la degradación aerobia de la materia orgánica (Figura 1.26).

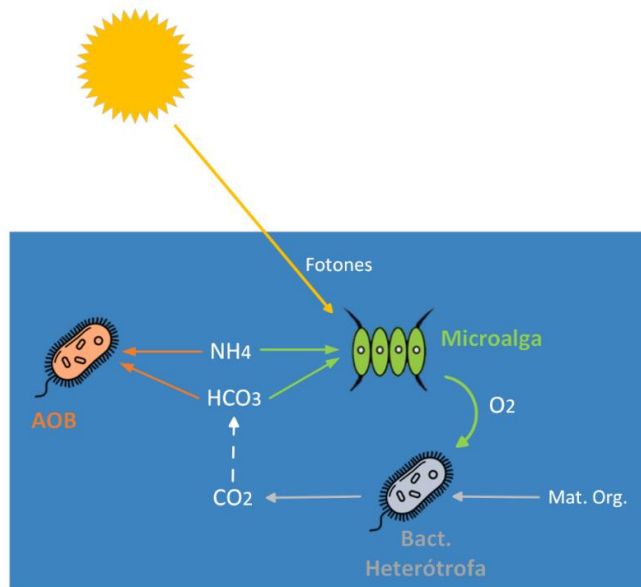


Figura 1.26. Consorcio alga – bacteria

Las microalgas se han empleado para tratar diversos influentes (desde agua residual bruta, hasta efluente del decantador secundario e incluso el sobrenadante de un reactor anaerobio de membranas) con tasas de eliminación de fósforo y nitrógeno cercanas al 100% (González-Camejo et al., 2018; Delgadillo-Mirquez et al., 2016; Y. H. Wu et al., 2017; Gupta et al., 2016). Los reactores que se emplean para esta función son variados, desde reactores abiertos estilo *Raceway* (los cuales presentan los menores costes de mantenimiento, pero una mayor dependencia de los factores ambientales) a reactores cerrados, fotobiorreactores (en los cuales las variables del proceso están más controladas, se obtiene una mayor productividad de algas y eliminación de nutrientes pero implica un mayor coste en cuanto a la limpieza, luz artificial en algunos casos e inyección de CO_2).

Tan importante como la selección del reactor es el mecanismo para separar la biomasa algal en el efluente. Las algas presentan una baja capacidad de sedimentación, por lo que este mecanismo suele ser descartado debido a la mala calidad del efluente y la baja concentración de algas recuperadas (Japar et al., 2017). Aunque este mecanismo puede potenciarse mediante la adición de coagulantes o floculantes, principalmente sales metálicas, implica un consumo de reactivos y la imposibilidad de emplear posteriormente a las algas (Daverey et al., 2019). En vista de estos inconvenientes, los procesos de separación mediante filtración resultan una buena alternativa, capaces de generar una corriente concentrada en algas y un permeado libre de sólidos (Mohd Udaiyappan et al., 2017)

Las microalgas cosechadas presentan una alta concentración de lípidos y proteínas (12-22% y 40-60%, respectivamente, según Cai et al. (2013) a la vez que permiten capturar el CO₂ de la atmósfera. El nitrógeno, fijado principalmente en las proteínas, puede ser aprovechado posteriormente mediante un proceso de extracción donde se recuperen las proteínas de las microalgas. Estas proteínas pueden servir de materia prima para diferentes procesos industriales (López Barreiro et al., 2014; Nagarajan et al., 2020). Mediante un proceso similar de extracción con disolventes es posible recuperar los lípidos de las algas para posteriormente producir un biodiesel a partir de ellas (Milledge, 2011). Sin embargo, debido a la alta capacidad de acumulación de metales pesados y otros contaminantes, a veces se hace necesario un post-tratamiento de las algas cosechadas para eliminar estas impurezas para garantizar una calidad y seguridad a los productos de valor obtenidos (Beckinghausen et al., 2020).

Contactores de membrana

Los contactores de membrana, o HFMC de las siglas en inglés *Hollow Fiber Membrane Contactors*, están formados por membranas de fibra hueca permeables a gases e impermeables a líquidos. De esta manera, se hace fluir por un lado de la membrana una corriente rica en nitrógeno con pH elevado (para que el amonio se encuentre principalmente en la forma de NH₃, el cual es gaseoso), mientras que por el otro lado de la membrana se bombea una corriente ácida. Por difusión el NH₃ gaseoso atravesará la membrana y llegará a la corriente ácida. En contacto con el ácido el NH₃ se retiene bajo la forma salina correspondiente. Esta diferencia de concentración de NH₃ entre las dos corrientes es la que genera la fuerza impulsora. La corriente ácida suele ser ácido sulfúrico (H₂SO₄), por lo que el nitrógeno queda retenido bajo la forma de sulfato amónico (NH₄(SO)₂) (Figura 1.27).

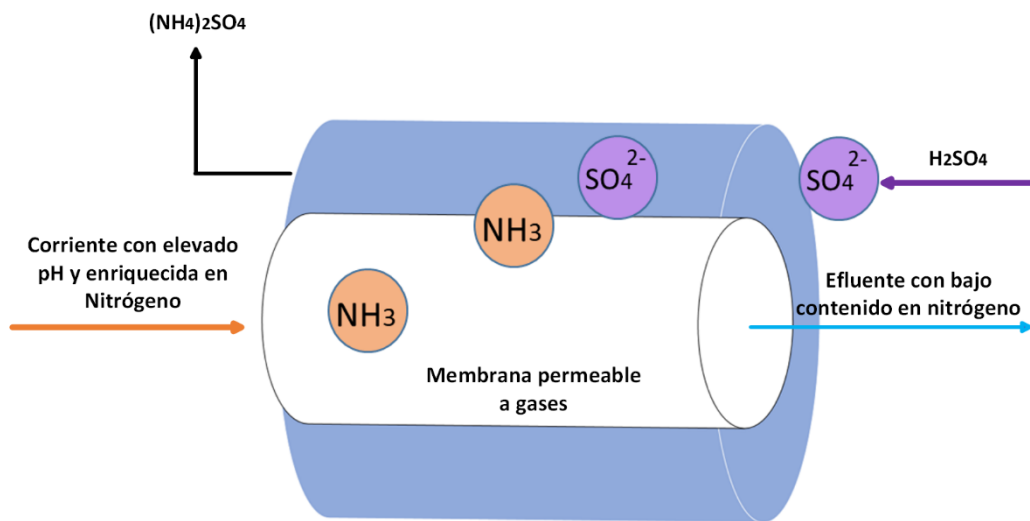


Figura 1.27. Esquema del funcionamiento de un HFMC

A medida que la corriente ácida se va enriqueciendo en sulfato amónico, va teniendo hacia la neutralidad de pH y con ello reduciendo su capacidad para recuperar el nitrógeno, además que también se van igualando las concentraciones de amoníaco a ambos lados de la membrana y con ello la fuerza impulsora va perdiendo capacidad. En la corriente rica en nitrógeno, a medida que se va perdiendo NH_3 se van liberando protones y con ello se va reduciendo el pH de esta corriente. Si este proceso no se controla, el pH puede llegar a ser limitante y provocar que todo el nitrógeno se encuentre bajo la forma de amonio y no de amoníaco. Por este motivo es necesario realizar un control de este proceso y mantener siempre el pH por encima de 8.6, ya sea mediante la adición de reactivos (Noriega-Hevia et al., 2020) o mediante aireación (Boehler et al., 2015)

A la hora de seleccionar el tipo de membrana a emplear hay algunos parámetros importantes a considerar, como puede ser el ángulo de contacto, a mayores ángulos de contacto, menor probabilidad de que una corriente líquida atraviese la membrana (*wetting*) o la estabilidad química, ya que se trabajará con una corriente ácida y otra básica. De entre los parámetros de operación caben destacar algunos, como el pH, anteriormente explicado, o la velocidad de alimentación. A mayor velocidad, mayor turbulencia y por lo tanto mayor transferencia de amonio. Sin embargo, mayores velocidades generan mayores diferencias de presión en la membrana, las cuales pueden llegar a romper o dañar la membrana. Por lo que para evitar estas diferencias de presión se recomienda elevar el caudal de ácido a medida que se eleva el caudal de alimento, en una relación 1:3 (Noriega Hevia, 2021).

Este tipo de tecnología permite recuperar el nitrógeno con bajos requisitos de superficie, es altamente selectivo para el amonio y tiene bajos requisitos energéticos (Darestani et al., 2017). Debido a esta alta selectividad para el amonio se obtiene un producto de elevada calidad, ya que se imposibilita el paso a sustancias tales como metales pesados o compuestos orgánicos (Licon Bernal et al., 2016). Por otro lado, aunque este sistema

funciona en un gran rango de concentraciones de amonio, incluso a bajos valores, se recomienda trabajar con corrientes concentradas para optimizar el uso de reactivo para elevar el pH. Es decir, en el caso del agua residual urbana se recomienda como tecnología de recuperación tras una etapa previa de concentración (Sancho et al., 2017).

Como ya se ha mencionado anteriormente, el *wetting* es un proceso a evitar, ya que supone que parte de la corriente ácida pasa a la corriente rica en nitrógeno y viceversa. Este contacto supone, por un lado, la neutralización de la corriente afectada, ya que estará recibiendo una corriente con un pH opuesto. Por otro lado, esto provoca una reducción en la velocidad de transferencia de amoniaco como en la calidad del producto obtenido (Rezaei et al., 2018). Como cualquier equipo que lleve membranas, también está expuesto al ensuciamiento de estas. En este caso, el ensuciamiento puede llegar a comprometer la hidrofobicidad de la membrana, provocando procesos de *wetting*. Además, provoca una reducción en el flujo de amoniaco por la obstrucción de los poros. Aunque el ensuciamiento puede deberse a la actividad orgánica, en este tipo de sistemas, debido al pH elevado de la corriente rica en nitrógeno, suele deberse a la deposición de sales como el carbonato cálcico (Rezaei et al., 2018).

De entre los trabajos realizados con este tipo de tecnología, encontramos diferentes influentes, como purines, lixiviados o sobrenadantes de la digestión anaerobia, todos ellos caracterizados por presentar elevadas concentraciones de nitrógeno (por encima de 3g/L) y a un pH básico por encima de 8.6. En todos se pudieron obtener eficacias de recuperación del nitrógeno superiores al 80% y en algunos casos hasta del 98.5% (Wäeger-Baumann & Fuchs, 2012; Amaral et al., 2016; Garcia-González & Vanotti, 2015). Esta técnica ya ha sido probada a escala industrial, mostrando de igual manera unos altos resultados en cuanto a recuperación de nitrógeno, como Boehler et al. (2015) quienes trataron un caudal de 28.8m³/d o Richter et al. (2019) quienes lo aplicaron para tratar el sobrenadante de la digestión anaerobia, con una concentración de 0.8 g N/L en un caudal de 360 m³/d. Logrando eficiencias del 96%.

Intercambio catiónico

Los procesos de intercambio catiónico permiten retener cationes de interés como el amonio en sus puntos activos. Para llevar a cabo este proceso se requiere de un material con gran capacidad de adsorción que permita el reemplazo de los cationes en su superficie, como zeolitas o resinas catiónicas. El amonio retenido en este material después puede ser liberado mediante una etapa de regeneración. Si las condiciones de regeneración son las adecuadas (caudal y regenerante), es posible liberar el catión objetivo en un volumen menor al que se empleó durante la fase de adsorción, es decir, se puede concentrar el catión, a la vez que se separa del resto de compuestos presentes en la corriente de entrada. Para llevar a cabo el proceso de intercambio catiónico se requiere del estudio de selección del material adsorbente en función del catión objetivo y el agua de trabajo, así como un estudio de los parámetros de operación de la fase de adsorción y regeneración.

1.2.2.3 Intercambio catiónico

El proceso de intercambio catiónico es un proceso que tiene lugar en tres etapas consecutivas entre la matriz de trabajo y el sólido adsorbente (Figura 1.28). En primer lugar, el catión tiene que lograr pasar de la corriente líquida a la interfaz líquido-sólido. Después, una vez está en la interfaz, tiene que desplazarse hasta la superficie del sólido, una vez allí, se difundirá por los poros de las zeolitas hasta encontrar puntos activos (Alshameri et al., 2014). Los puntos activos son zonas de intercambio de cationes. En el proceso que estamos explicando principalmente suele haber un intercambio de sodio por amonio, aunque los cationes implicados dependen tanto del objetivo de aplicación como del material. En función del material de trabajo y la forma de trabajar, la velocidad de adsorción estará limitada (y por lo tanto gobernada) por uno de estos tres procesos. Por ejemplo, en los ensayos de caracterización mediante isotermas, como se trata de medios agitados con una baja concentración de material adsorbente, las primeras etapas de difusión del amonio desde el medio acuoso a la superficie sólida son rápidas y por lo tanto la velocidad de adsorción estará ligada a la estructura del material, ya que su desplazamiento por los poros será la etapa limitante (Cheng, Zhu, & Xing, 2019). Cuando el proceso tiene lugar en una columna de intercambio catiónico el caudal de trabajo puede ayudar a generar esta agitación (Canellas et al., 2019), aunque también disminuye el tiempo de contacto (Malovanyy et al., 2013). Un incremento en la concentración del amonio en el medio acuoso también acelera esta proceso al provocar un mayor gradiente de concentración entre el medio acuoso y la interfaz líquido-sólido. Por lo que nuevamente es la difusión interna quien estará limitando la velocidad de intercambio.

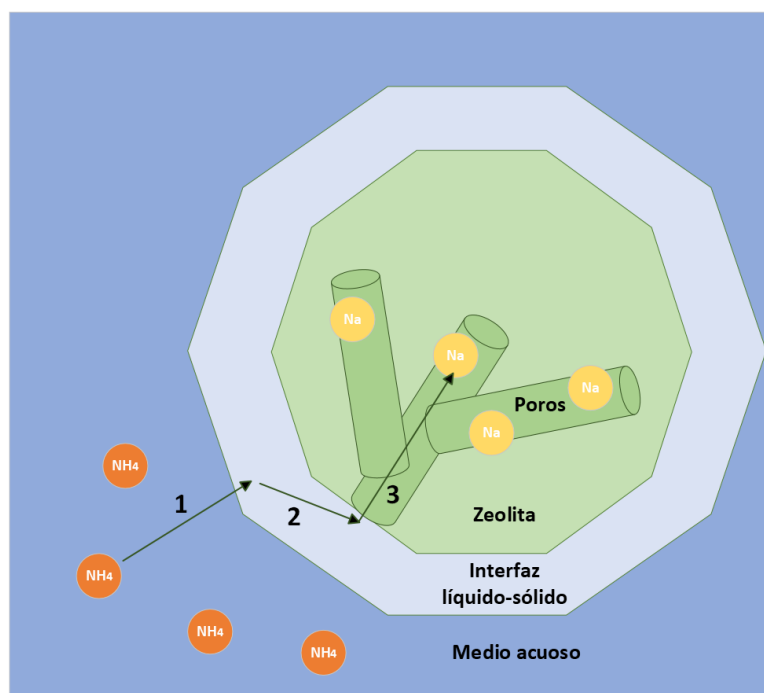
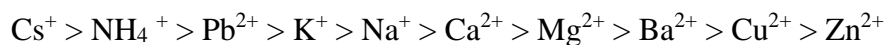


Figura 1.28. Representación de las fases que tienen lugar en el proceso de intercambio catiónico. 1: El catión objetivo supera la interfaz líquido-sólido. 2: El catión alcanza la superficie del sólido. 3: El catión se difunde por los poros del material hasta encontrar un punto activo donde intercambiarse

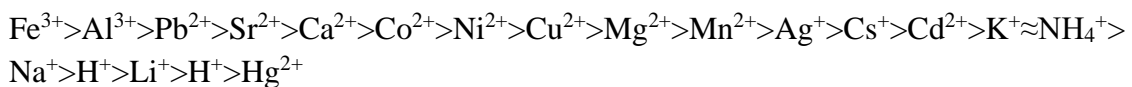
Materiales adsorbentes

Para el proceso de intercambio de catiónico enfocado a la recuperación del amonio principalmente se emplean dos materiales adsorbentes, las zeolitas naturales y las resinas catiónicas ácidas fuertes.

Las zeolitas naturales presentan la ventaja de que son más baratas debido a que se encuentran en la naturaleza. Las zeolitas son minerales aluminosilicatos porosos que tienen una capacidad de adsorción moderada comparada con otros materiales. Por ejemplo, con un agua sintética con 70 mgN-NH₄/L, Godifredo et al. (2023) obtuvo una adsorción de 9.44 mg N-NH₄/g con una clinoptilolita y con una entrada de 311 mg N-NH₄/l y bentonita (Millar et al., 2016) obtuvo 10.40 mg N-NH₄/g. Además su velocidad de adsorción aunque rápida, no es tan elevada como en otros materiales, ya que en los ensayos de isotermas se necesitan al menos 3 horas para alcanzar el 90% de su capacidad máxima de adsorción (Alshameri et al., 2014; Guaya et al., 2015; Yin & Kong, 2014). Aunque el orden de afinidad por los cationes varíe según el tipo de zeolita de que se trate, mayoritariamente presentan una gran afinidad por los cationes monovalentes como el amonio, y después por cationes bivalentes y trivalentes, por ejemplo, el orden de afinidad de una Clinoptilolita es el siguiente :



En oposición, las resinas catiónicas ácidas fuerte presentan un mayor coste de adquisición debido a que son compuestos sintéticos. Sin embargo, este motivo les otorga una mayor capacidad de adsorción del amonio ya que su estructura se ha optimizado (28.23 mg N-NH₄/g según Sica et al. (2014) trabajando con Purolite C150H) y una mayor velocidad de adsorción, necesitando menos de 20 minutos para alcanzar el 90% de la capacidad máxima de adsorción (Al-Sheikh et al., 2021; Godifredo et al., 2023). Aunque es importante destacar que el orden de afinidad en estos materiales es inverso al de las zeolitas naturales :



Por este motivo, cuando se trabaja con aguas con baja presencia de otros cationes, como el calcio o el magnesio que aportan dureza al agua, se prefiere trabajar con resinas, ya que el mayor coste compensa el incremento en su capacidad de adsorción. Mientras que cuando el agua a tratar presenta una elevada dureza, las zeolitas son la opción más recomendada ya que su elevada afinidad por el amonio amortigua la competencia con otros cationes, mientras que las resinas saturarán sus puntos activos principalmente con los cationes Ca²⁺ y Mg²⁺ en vez de adsorber el NH₄⁺ (Al-Sheikh et al., 2021). Trabajando con una resina Gong et al. (2017) solo pudo recuperar menos del 40% del NH₄ del agua residual debido a la interferencia de cationes, mientras que Y. Wang et al. (2006). Solo reportó una pérdida de eficacia del 10% por las mismas razones, pero empleado una zeolita natural.

Interferentes

El efecto de la dureza del agua sobre el proceso de intercambio catiónico demuestra la importancia de determinar la influencia de los posibles interferentes presentes en el agua de trabajo. Además de la dureza del agua, existen otros parámetros que pueden provocar una pérdida en la capacidad de adsorción. Por un lado, el PO_4 a elevadas concentraciones puede provocar una pérdida notable en la capacidad de adsorción de hasta el 65% a elevadas concentraciones de PO_4 (Mazloomi & Jalali, 2016), mientras que a bajas concentraciones el PO_4 no muestra ningún efecto (Godifredo et al., 2023). El efecto de los aniones sobre la capacidad de adsorción y los mecanismos que intervienen necesitan ser estudiados con más detalle (H. Huang et al., 2010).

La materia orgánica también afecta a la capacidad de adsorción del amonio, ya que a altas concentraciones se observa una pérdida en la cantidad de amonio retenido, posiblemente debido a que los protones de la materia orgánica puedan competir con los puntos activos del material adsorbente (Yin & Kong, 2014; Guaya et al., 2016). Sin embargo, a bajas concentraciones se puede esperar el efecto contrario. La materia orgánica puede ayudar a reducir la tensión superficial del agua (Lei et al., 2008), favoreciendo la difusión del agua dentro de los poros de la zeolita e incrementando la cantidad de puntos activos al permitir que poros más estrechos sean ahora accesibles (Jorgensen & Weatherley, 2003; Godifredo et al., 2023).

Por otro lado, el pH del agua de trabajo también tiene una gran influencia en el rendimiento del material adsorbente. Los procesos de adsorción presentan un óptimo donde la capacidad de retención es máxima y fuera de este rango la adsorción disminuye. En el caso del amonio, valores básicos favorecen que la forma amoniaca, la cual no tiene carga positiva y por lo tanto no puede ser intercambiada por otros cationes (Alshameri et al., 2014). Si por el contrario el medio es demasiado ácido, los protones competirán por los sitios activos con el amonio y por lo tanto se reducirá la cantidad de NH_4 que es retenida (Moussavi et al., 2011).

Activación

Para contrarrestar el posible efecto de los interferentes y mejorar la capacidad de adsorción con zeolitas, estas pueden activarse. El proceso de activación consiste en desplazar los cationes existentes en los puntos activos por cationes por los que el material tenga menos afinidad que por el amonio, para que después el amonio pueda fácilmente intercambiar el catión retenido. Normalmente este catión suele ser el sodio. Las resinas se comercializan en su forma sódica pero las zeolitas naturales, sin embargo, pueden llevarse a su forma sódica mediante un pretratamiento. Esta activación suele consistir en poner en contacto la zeolita con una solución con elevada concentración de sodio, bajo la forma de NaCl (Liang & Ni, 2009) o NaOH (Lin et al., 2015), principalmente, aunque existen otros pretratamientos como la calcinación térmica (Lei et al., 2008). Exponiendo la zeolita a una elevada concentración de sodio se logra que, aunque este catión tenga

menos afinidad que los cationes retenidos, debido a su elevada concentración logra desplazar a los cationes existentes.

Además de este cambio en la presencia de cationes con menos afinidad que el NH_4 , algunos autores afirman que el NaOH modifica la estructura de la zeolita. Una concentración moderada de NaOH genera nuevos meso y microporos que favorecen la difusión de los iones dentro de la partícula (Fu et al., 2020). Sin embargo, cuando la concentración de NaOH supera los 3M se obtiene el efecto opuesto, ya que se destruye la estructura mesoporosa, reduciendo los puntos activos de intercambio y con ello su capacidad de intercambio (Q. Liu et al., 2018).

Regeneración

A medida que el amonio va ocupando los puntos activos del material adsorbente, este va reduciendo su capacidad de retener el amonio que se va introduciendo al sistema. Cuando la calidad del efluente no cumple con los requisitos de vertido fijados es necesario cesar el proceso de adsorción y regenerar el material adsorbente para llevarlo a su estado inicial. El proceso de regeneración consiste en liberar el amonio retenido y ubicar en los puntos activos cationes fácilmente intercambiables. Para que el proceso de intercambio catiónico pueda concentrar el amonio se requiere que el volumen de regenerante empleado sea menor que el volumen total que se ha empleado hasta el término de la fase de adsorción. Se suelen lograr un factor de concentración entre 8 y 30 veces (Godifredo et al., 2023; Qin et al., 2023) lo cual demuestra la capacidad de este sistema como etapa de concentración.

La regeneración guarda similitud con la actividad ya que el proceso es el mismo, aunque este caso se aplica tanto a zeolitas naturales como resinas catiónicas. Se pone en contacto el material agotado con una solución a elevada concentración de NaCl (30- 60 g/L de NaCl) (W. Zhang et al., 2017; Rahmani et al., 2009) o con NaOH (a 2 -8 g/l de NaOH) (Thornton et al., 2007; Sancho et al., 2017). La ventaja de emplear NaOH es que además de aportar sodio, se está modificando el pH de la zeolita, lo cual favorece la liberación del amonio (Du et al., 2005). Otros autores emplean sales potásicas (KCl) como Guida et al. (2021), aunque la elección depende del orden de preferencia del material de trabajo.

A pesar de que las tecnologías explicadas presentan unos buenos rendimientos y en los últimos años se ha ido demostrado la viabilidad de estas tecnologías a escala industrial, en esta tesis hemos empleado el intercambio catiónico como mecanismo para la concentración de nitrógeno. Esta decisión se fundamenta en la idoneidad de la calidad del permeado de ultrafiltración para ser tratado mediante esta técnica, ya que no presenta elevadas concentraciones de nitrógeno, está exentos de sólidos (lo cual implica que no se registrarán pérdidas de rendimiento por obstrucción de los poros) y el contenido en materia orgánica cumple los requisitos de vertido, por lo que no es necesario plantear un tratamiento para reducir la DQO y DBO. Además, la corriente concentrada en nitrógeno obtenida en este proceso se puede integrar en un proceso de contactores de membranas, debido a su alta concentración en nitrógeno y elevado pH (si se opta por la regeneración

con NaOH). Además, el grupo de investigación tiene experiencia en el estudio de contactores de membrana, lo cual facilita su futura integración. De esta manera, se puede plantear un esquema de tratamiento que permita recuperar el nitrógeno bajo la forma de sulfato amónico en un esquema que suponga un gran ahorro de requisitos de superficie, ya que en este caso la planta estaría formada por columnas de filtración, columnas de intercambio catiónico y columnas de contactores de membrana. Por otro lado, los costes económicos asociados al consumo de sosa para elevar el pH de la corriente rica en nitrógeno serían eliminado de la ecuación, ya que este reactivo es necesario para la regeneración del material adsorbente y se alcanza valores elevados. Por otro lado, ambos sistemas han ofrecido elevados porcentajes de eficiencia, por lo que al combinar ambos se esperan resultados igual de promotores, ya que el intercambio catiónico no supone ningún inconveniente para los contactores de membrana. En la Figura 1.29 se muestra un diagrama del esquema de tratamiento propuesto.

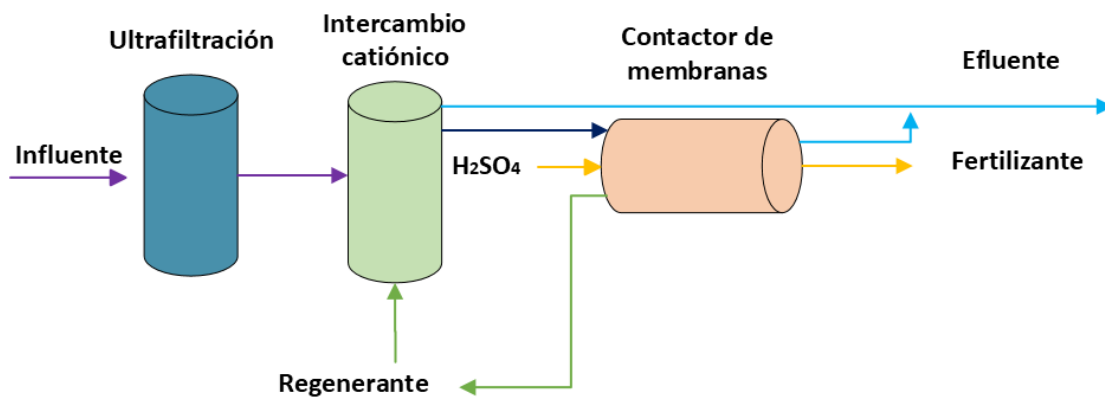


Figura 1.29. Esquema de tratamiento propuesto. Las líneas moradas hacen referencia al agua residual antes de modificar su concentración de amonio. En azul claro, el efluente con concentraciones de nitrógeno por debajo de los límites de vertido. En azul oscuro, la corriente concentrada en amonio obtenida tras la regeneración de la columna. En verde, las corrientes relacionadas con el regenerante de la columna. En amarillo, las corrientes relativas al ácido y el fertilizante obtenido.

1.3 Referencias

- Abdessemed, D., & Nezzal, G. (2002). Treatment of primary effluent by coagulation-adsorption-ultrafiltration for reuse. *Desalination*, 152(1–3), 367–373. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)01085-8](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)01085-8)
- Abu-Ghosh, S., Fixler, D., Dubinsky, Z., & Iluz, D. (2016). Flashing light in microalgae biotechnology. In *Bioresource Technology* (Vol. 203). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.057>
- Achak, M., Mandi, L., & Ouazzani, N. (2009). Removal of organic pollutants and nutrients from olive mill wastewater by a sand filter. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2771–2779. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2009.03.012>
- Acién, F. G., Gómez-Serrano, C., Morales-Amaral, M. M., Fernández-Sevilla, J. M., & Molina-Grima, E. (2016). Wastewater treatment using microalgae: how realistic a contribution might it be to significant urban wastewater treatment? In *Applied Microbiology and Biotechnology* (Vol. 100, Issue 21, pp. 9013–9022). Springer Verlag. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7835-7>
- Ahn, K.-H., & Song, K.-G. (1999). Treatment of domestic wastewater using microfiltration for reuse of wastewater. *Desalination*, 126(1–3), 7–14. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(99\)00150-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(99)00150-2)
- Ahn, K. H., & Song, K. G. (2000). Application of microfiltration with a novel fouling control method for reuse of wastewater from a large-scale resort complex. *Desalination*, 129(3), 207–216. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)00061-8](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00061-8)
- Ahn, K. H., Song, K. G., Yeom, I. T., & Park, K. Y. (2001). Performance comparison of direct membrane separation and membrane bioreactor for domestic wastewater treatment and water reuse. *Water Science and Technology: Water Supply*, 1(5–6), 315–323. <https://doi.org/10.2166/ws.2001.0128>
- Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process Biochemistry*, 40(3–4), 997–1026. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2004.04.008>
- Al-Sheikh, F., Moralejo, C., Pritzker, M., Anderson, W. A., & Elkamel, A. (2021). Batch adsorption study of ammonia removal from synthetic/real wastewater using ion exchange resins and zeolites. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 56(3), 462–473. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1718706>
- Alshameri, A., Ibrahim, A., Assabri, A. M., Lei, X., Wang, H., & Yan, C. (2014). The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics. *Powder Technology*, 258, 20–31. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2014.02.063>

Amaral, M. C., Magalhães, N. C., Moravia, W. G., & Ferreira, C. D. (2016). Ammonia recovery from landfill leachate using hydrophobic membrane contactors. *Water Science and Technology*, 74(9). <https://doi.org/10.2166/wst.2016.375>

Andrei, H., Badea, C. A., Andrei, P., & Spertino, F. (2020). Energetic-Environmental-Economic Feasibility and Impact Assessment of Grid-Connected Photovoltaic System in Wastewater Treatment Plant: Case Study. *Energies* 2021, Vol. 14, Page 100, 14(1), 100. <https://doi.org/10.3390/EN14010100>

Annajhala, M. K., Kapoor, V., Santo-Domingo, J., & Chandran, K. (2018). Comammox Functionality Identified in Diverse Engineered Biological Wastewater Treatment Systems. *Environmental Science and Technology Letters*, 5(2), 110–116. https://doi.org/10.1021/ACS.ESTLETT.7B00577/SUPPL_FILE/EZ7B00577_SI_001.PDF

Ansari, A. J., Hai, F. I., Guo, W., Ngo, H. H., Price, W. E., & Nghiem, L. D. (2016). Factors governing the pre-concentration of wastewater using forward osmosis for subsequent resource recovery. *Science of the Total Environment*, 566–567. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.139>

Anthonisen, a C., Srinath, E. G., Loehr, R. C., & Prakasam, T. B. S. (1976). Inhibition of nitrification and nitrous acid compounds. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 48(5), 835–852. <https://doi.org/10.2307/25038971>

Barat, R., Serralta, J., Ruano, M. V., Jiménez, E., Ribes, J., Seco, A., & Ferrer, J. (2013). Biological Nutrient Removal Model No. 2 (BNRM2): a general model for wastewater treatment plants. *Water Science & Technology*, 67(7), 1481. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.004>

Barbera, E., Bertucco, A., & Kumar, S. (2018). Nutrients recovery and recycling in algae processing for biofuels production. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 90). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.004>

Bartrolí, A., Pérez, J., & Carrera, J. (2010). Applying Ratio Control in a Continuous Granular Reactor to Achieve Full Nitritation under Stable Operating Conditions. *Environmental Science & Technology*, 44(23), 8930–8935. <https://doi.org/10.1021/es1019405>

Batstone, D. J., Hülsen, T., Mehta, C. M., & Keller, J. (2015). Platforms for energy and nutrient recovery from domestic wastewater: A review. *Chemosphere*, 140, 2–11. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2014.10.021>

Beckinghausen, A., Odlare, M., Thorin, E., & Schwede, S. (2020). From removal to recovery: An evaluation of nitrogen recovery techniques from wastewater. *Applied Energy*, 263, 114616. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2020.114616>

- Behera, B., Acharya, A., Gargey, I. A., Aly, N., & P, B. (2019). Bioprocess engineering principles of microalgal cultivation for sustainable biofuel production. In *Bioresource Technology Reports* (Vol. 5). <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.08.001>
- Bendick, J. A., Miller, C. J., Kindle, B. J., Shan, H., Vidic, R. D., & Neufeld, R. D. (2005). Pilot Scale Demonstration of Cross-Flow Ceramic Membrane Microfiltration for Treatment of Combined and Sanitary Sewer Overflows. *Journal of Environmental Engineering*, 131(11). [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9372\(2005\)131:11\(1532\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0733-9372(2005)131:11(1532))
- Blackburne, R., Vadivelu, V. M., Yuan, Z., & Keller, J. (2007). Kinetic characterisation of an enriched *Nitrospira* culture with comparison to *Nitrobacter*. *Water Research*, 41(14), 3033–3042. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.043>
- Blackburne, R., Yuan, Z., & Keller, J. (2008a). Demonstration of nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater. *Water Research*, 42(8–9), 2166–2176. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2007.11.029>
- Blackburne, R., Yuan, Z., & Keller, J. (2008b). Partial nitrification to nitrite using low dissolved oxygen concentration as the main selection factor. *Biodegradation*, 19(2), 303–312. <https://doi.org/10.1007/s10532-007-9136-4>
- Boehler, M. A., Heisele, A., Seyfried, A., Grömping, M., & Siegrist, H. (2015). (NH₄)₂SO₄ recovery from liquid side streams. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(10). <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3392-8>
- Breitbart, D., Levin, L. A., Oschlies, A., Grégoire, M., Chavez, F. P., Conley, D. J., Garçon, V., Gilbert, D., Gutiérrez, D., Isensee, K., Jacinto, G. S., Limburg, K. E., Montes, I., Naqvi, S. W. A., Pitcher, G. C., Rabalais, N. N., Roman, M. R., Rose, K. A., Seibel, B. A., ... Zhang, J. (2018). Declining oxygen in the global ocean and coastal waters. *Science*, 359(6371). <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAM7240>
- Cai, T., Park, S. Y., & Li, Y. (2013). Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: Status and prospects. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 19). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.030>
- Camejo, P. Y., Santo Domingo, J., McMahan, K. D., & Noguera, D. R. (2017). Genome-Enabled Insights into the Ecophysiology of the Comammox Bacterium “*Candidatus Nitrospira nitrosa*”. *MSystems*, 2(5). https://doi.org/10.1128/MSYSTEMS.00059-17/SUPPL_FILE/SYS005172133SD8.TXT
- Canellas, J., Soares, A., & Jefferson, B. (2019). A Comparison of Natural and Synthetic Zeolites in Continuous Column-Based Experiments for Removing Ammonia From Wastewater. <https://doi.org/10.26434/CHEMRXIV.9857615.V1>
- Carlsson, M., Lagerkvist, A., & Morgan-Sagastume, F. (2016). Energy balance performance of municipal wastewater treatment systems considering sludge anaerobic biodegradability and biogas utilisation routes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 4680–4689. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2016.10.030>

Carré, E., Beigbeder, J., Jauzein, V., Junqua, G., & Lopez-Ferber, M. (2017). Life cycle assessment case study: Tertiary treatment process options for wastewater reuse. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 13(6). <https://doi.org/10.1002/ieam.1956>

Carrera, J., Lafuente Sancho, F. J., & Vicent i Huguet, T. (2004). Eliminación biológica de nitrógeno en un efluente con alta carga estudio de los parámetros del proceso y diseño de una depuradora industrial. *Universitat Autònoma de Barcelona*. <https://ddd.uab.cat/record/37914>

Claros Bedoya, J. A. (2012). ESTUDIO DEL PROCESO DE NITRIFICACIÓN Y DESNITRIFICACIÓN VÍA NITRITO PARA EL TRATAMIENTO BIOLÓGICO DE CORRIENTES DE AGUA RESIDUAL CON ALTA CARGA DE NITRÓGENO AMONICAL.

Corbalá-Robles, L., Picioreanu, C., van Loosdrecht, M. C. M., & Pérez, J. (2016). Analysing the effects of the aeration pattern and residual ammonium concentration in a partial nitrification-anammox process. *Environmental Technology*, 37(6), 694–702. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1077895>

Cotto, I., Dai, Z., Huo, L., Anderson, C. L., Vilardi, K. J., Ijaz, U., Khunjar, W., Wilson, C., De Clippeleir, H., Gilmore, K., Bailey, E., & Pinto, A. J. (2020). Long solids retention times and attached growth phase favor prevalence of comammox bacteria in nitrogen removal systems. *Water Research*, 169, 115268. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2019.115268>

Daims, H., Lücker, S., & Wagner, M. (2016). A New Perspective on Microbes Formerly Known as Nitrite-Oxidizing Bacteria. *Trends in Microbiology*, 24(9), 699–712. <https://doi.org/10.1016/J.TIM.2016.05.004>

Dapena Mora, A. (2007). Wastewater treatment by anammox process: A short-circuit in the natural nitrogen cycle [Universidad de Santiago de Compostela]. <https://doi.org/978-84-691-7328-2>

Darestani, M., Haigh, V., Couperthwaite, S. J., Millar, G. J., & Nghiem, L. D. (2017). Hollow fibre membrane contactors for ammonia recovery: Current status and future developments. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 5, Issue 2, pp. 1349–1359). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.016>

Daverey, A., Pandey, D., Verma, P., Verma, S., Shah, V., Dutta, K., & Arunachalam, K. (2019). Recent advances in energy efficient biological treatment of municipal wastewater. *Bioresource Technology Reports*, 7. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100252>

De Graaff, M. S., Van Den Brand, T. P. H., Roest, K., Zandvoort, M. H., Duin, O., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2016). Full-Scale Highly-Loaded Wastewater Treatment Processes (A-Stage) to Increase Energy Production from Wastewater: Performance and

Design Guidelines. *Environmental Engineering Science*, 33(8).
<https://doi.org/10.1089/ees.2016.0022>

Delgadillo-Mirquez, L., Lopes, F., Taidi, B., & Pareau, D. (2016). Nitrogen and phosphate removal from wastewater with a mixed microalgae and bacteria culture. *Biotechnology Reports*, 11. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2016.04.003>

Delgado Diaz, S., Vera Peña, L., González Cabrera, E., Martínez Soto, M., Vera Cabezas, L. M., & Bravo Sánchez, L. R. (2012). Effect of previous coagulation in direct ultrafiltration of primary settled municipal wastewater. *Desalination*, 304, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.08.005>

Diamantis, V., Melidis, P., Aivasidis, A., Verstraete, W., & Vlaeminck, S. E. (2019). Efficiency and sustainability of urban wastewater treatment with maximum separation of the solid and liquid fraction. In *Comprehensive Biotechnology*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64046-8.00373-6>

Dimitri Kits, K., Sedlacek, C. J., Lebedeva, E. V., Han, P., Bulaev, A., Pjevac, P., Daebeler, A., Romano, S., Albertsen, M., Stein, L. Y., Daims, H., & Wagner, M. (2017). Kinetic analysis of a complete nitrifier reveals an oligotrophic lifestyle. *Nature* 2017 549:7671, 549(7671), 269–272. <https://doi.org/10.1038/nature23679>

Du, Q., Liu, S., Cao, Z., & Wang, Y. (2005). Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite. *Separation and Purification Technology*, 44(3), 229–234. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2004.04.011>

Ersahin, M. E., Ozgun, H., Dereli, R. K., Ozturk, I., Roest, K., & van Lier, J. B. (2012). A review on dynamic membrane filtration: Materials, applications and future perspectives. *Bioresource Technology*, 122, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.086>

Eze, V. C., Velasquez-Orta, S. B., Hernández-García, A., Monje-Ramírez, I., & Orta-Ledesma, M. T. (2018). Kinetic modelling of microalgae cultivation for wastewater treatment and carbon dioxide sequestration. *Algal Research*, 32. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.03.015>

Fewtrell, L. (2004). Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: A discussion. In *Environmental Health Perspectives* (Vol. 112, Issue 14). <https://doi.org/10.1289/ehp.7216>

Frank, D. A., & Iii, T. F. S. (2006). Side By Side By Side The Evaluation of Three High Rate Process Technologies for Wet Weather Treatment.

Fu, H., Li, Y., Yu, Z., Shen, J., Li, J., Zhang, M., Ding, T., Xu, L., & Lee, S. S. (2020). Ammonium removal using a calcined natural zeolite modified with sodium nitrate. *Journal of Hazardous Materials*, 393. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.122481>

Fujioka, T., & Nghiem, L. D. (2015). Fouling control of a ceramic microfiltration membrane for direct sewer mining by backwashing with ozonated water. *Separation and Purification Technology*, 142, 268–273. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2014.12.049>

Gao, F., Peng, Y. Y., Li, C., Cui, W., Yang, Z. H., & Zeng, G. M. (2018). Coupled nutrient removal from secondary effluent and algal biomass production in membrane photobioreactor (MPBR): Effect of HRT and long-term operation. *Chemical Engineering Journal*, 335. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.151>

Garcia-González, M. C., & Vanotti, M. B. (2015). Recovery of ammonia from swine manure using gas-permeable membranes: Effect of waste strength and pH. *Waste Management*, 38(1). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.021>

Garrido-Cardenas, J. A., Manzano-Agugliaro, F., Acien-Fernandez, F. G., & Molina-Grima, E. (2018). Microalgae research worldwide. In *Algal Research* (Vol. 35). <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.08.005>

Ghadimkhani, A., Zhang, W., & Marhaba, T. (2016). Ceramic membrane defouling (cleaning) by air Nano Bubbles. *Chemosphere*, 146, 379–384. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2015.12.023>

Godifredo, J., Ferrer, J., Seco, A., & Barat, R. (2023). Zeolites for Nitrogen Recovery from the Anaerobic Membrane Bioreactor Permeate: Zeolite Characterization. *Water* 2023, Vol. 15, Page 1007, 15(6), 1007. <https://doi.org/10.3390/W15061007>

Gong, H., Jin, Z., Wang, X., & Wang, K. (2015). Membrane fouling controlled by coagulation/adsorption during direct sewage membrane filtration (DSMF) for organic matter concentration. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 32, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.01.002>

Gong, H., Jin, Z., Xu, H., Wang, Q., Zuo, J., Wu, J., & Wang, K. (2018). Redesigning C and N mass flows for energy-neutral wastewater treatment by coagulation adsorption enhanced membrane (CAEM)-based pre-concentration process. *Chemical Engineering Journal*, 342, 304–309. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.02.086>

Gong, H., Jin, Z., Xu, H., Yuan, Q., Zuo, J., Wu, J., & Wang, K. (2019). Enhanced membrane-based pre-concentration improves wastewater organic matter recovery: Pilot-scale performance and membrane fouling. *Journal of Cleaner Production*, 206, 307–314. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.09.209>

Gong, H., Wang, X., Zheng, M., Jin, Z., & Wang, K. (2014). Direct sewage filtration for concentration of organic matters by dynamic membrane. *Water Science & Technology*, 70(8), 1434. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.379>

Gong, H., Wang, Z., Zhang, X., Jin, Z., Wang, C., Zhang, L., & Wang, K. (2017). Organics and nitrogen recovery from sewage via membrane-based pre-concentration combined with ion exchange process. *Chemical Engineering Journal*, 311, 13–19. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.11.068>

González-Camejo, J., Barat, R., Pachés, M., Murgui, M., Seco, A., & Ferrer, J. (2018). Wastewater nutrient removal in a mixed microalgae–bacteria culture: effect of light and temperature on the microalgae–bacteria competition. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 39(4). <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1305001>

Gonzalez-Martinez, A., Rodriguez-Sanchez, A., van Loosdrecht, M. C. M., Gonzalez-Lopez, J., & Vahala, R. (2016). Detection of comammox bacteria in full-scale wastewater treatment bioreactors using tag-454-pyrosequencing. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(24), 25501–25511. <https://doi.org/10.1007/S11356-016-7914-4/FIGURES/11>

Guaya, D., Hermassi, M., Valderrama, C., Farran, A., & Cortina, J. L. (2016). Recovery of ammonium and phosphate from treated urban wastewater by using potassium clinoptilolite impregnated hydrated metal oxides as N-P-K fertilizer. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 3519–3526. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2016.07.031>

Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A., Armijos, C., & Cortina, J. L. (2015). Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 271, 204–213. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.03.003>

Guida, S., Conzelmann, L., Remy, C., Vale, P., Jefferson, B., & Soares, A. (2021). Resilience and life cycle assessment of ion exchange process for ammonium removal from municipal wastewater. *Science of The Total Environment*, 783, 146834. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.146834>

Guo, J. H., Peng, Y. Z., Wang, S. Y., Zheng, Y. N., Huang, H. J., & Ge, S. J. (2009). Effective and robust partial nitrification to nitrite by real-time aeration duration control in an SBR treating domestic wastewater. *Process Biochemistry*, 44(9), 979–985. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2009.04.022>

Guo, J., Peng, Y., Wang, S., Zheng, Y., Huang, H., & Wang, Z. (2009). Long-term effect of dissolved oxygen on partial nitrification performance and microbial community structure. *Bioresource Technology*, 100(11), 2796–2802. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2008.12.036>

Gupta, S. K., Ansari, F. A., Shriwastav, A., Sahoo, N. K., Rawat, I., & Bux, F. (2016). Dual role of *Chlorella sorokiniana* and *Scenedesmus obliquus* for comprehensive wastewater treatment and biomass production for bio-fuels. *Journal of Cleaner Production*, 115. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.040>

H., D., Q., W., M., Z., X., L., Z., W., Z., Y., L., Y., Duan, H., Ye, L., Wang, Q., Zheng, M., Lu, X., Wang, Z., & Yuan, Z. (2019). Nitrite oxidizing bacteria (NOB) contained in influent deteriorate mainstream NOB suppression by sidestream inactivation. *Water Research*, 162.

Hancock, N. T., Xu, P., Roby, M. J., Gomez, J. D., & Cath, T. Y. (2013). Towards direct potable reuse with forward osmosis: Technical assessment of long-term process performance at the pilot scale. *Journal of Membrane Science*, 445. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.056>

Hellings, C., Schellen, A. A. J. C., Mulder, J. W., Van Loosdrecht, M. C. M., & Heijnen, J. J. (1998). The SHARON process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Science and Technology*, 37(9), 135–142. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00281-9](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00281-9)

Henze, M. (1991). Capabilities of Biological Nitrogen Removal Processes from Wastewater. *Water Science and Technology*, 23(4–6). <http://wst.iwaponline.com/content/23/4-6/669>

Hey, T., Bajraktari, N., Davidsson, Å., Vogel, J., Madsen, H. T., Hélix-Nielsen, C., Jansen, J. la C., & Jönsson, K. (2018). Evaluation of direct membrane filtration and direct forward osmosis as concepts for compact and energy-positive municipal wastewater treatment. *Environmental Technology*, 39(3), 264–276. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1298677>

Hey, T., Väänänen, J., Heinen, N., la Cour Jansen, J., & Jönsson, K. (2016). Potential of combining mechanical and physicochemical municipal wastewater pre-treatment with direct membrane filtration. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 38(1), 108–115. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1186746>

Huang, H., Xiao, X., Yan, B., & Yang, L. (2010). Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1–3), 247–252. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.09.156>

Huang, Q., Jiang, F., Wang, L., & Yang, C. (2017). Design of Photobioreactors for Mass Cultivation of Photosynthetic Organisms. *Engineering*, 3(3). <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.03.020>

Isanta, E., Figueroa, M., Mosquera-Corral, A., Campos, L., Carrera, J., & Pérez, J. (2013). A novel control strategy for enhancing biological N-removal in a granular sequencing batch reactor: A model-based study. *Chemical Engineering Journal*, 232, 468–477. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.118>

Isanta, E., Reino, C., Carrera, J., & Pérez, J. (2015). Stable partial nitrification for low-strength wastewater at low temperature in an aerobic granular reactor. *Water Research*, 80, 149–158. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2015.04.028>

J. V. Hunter and H. Heukelekian. (1965). The Composition of Domestic Sewage Fractions. *Water Environment Federation*, 37(8), 1142–1163. <https://doi.org/10.2307/25035344>

Japar, A. S., Takriff, M. S., & Yasin, N. H. M. (2017). Harvesting microalgal biomass and lipid extraction for potential biofuel production: A review. In *Journal of*

Environmental Chemical Engineering (Vol. 5, Issue 1).
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.016>

Jemaat, Z., Bartrolí, A., Isanta, E., Carrera, J., Suárez-Ojeda, M. E., & Pérez, J. (2013). Closed-loop control of ammonium concentration in nitrification: Convenient for reactor operation but also for modeling. *Bioresource Technology*, 128, 655–663.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.10.045>

Jiménez-Benítez, A., Ferrer, J., Rogalla, F., Vázquez, J. R., Seco, A., & Robles, Á. (2020). Energy and environmental impact of an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) demonstration plant treating urban wastewater. In *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Advanced Membrane Separation Processes for Sustainable Water and Wastewater Management - Case Studies and Sustainability Analysis*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819854-4.00012-5>

Jiménez Douglas, E. (2010). Modelación matemática del proceso de nitrificación en dos etapas. Desarrollo de metodologías de calibración del modelo para un reactor SHARON y un proceso de fangos activados. Unversitat Politècnica de Valencia.

Jimenez, J. A., La Motta, E. J., & Parker, D. S. (2007). Effect of Operational Parameters on the Removal of Particulate Chemical Oxygen Demand in the Activated Sludge Process. *Water Environment Research*, 79(9).
<https://doi.org/10.2175/106143007x175717>

Jimenez, J., Miller, M., Bott, C., Murthy, S., De Clippeleir, H., & Wett, B. (2015). High-rate activated sludge system for carbon management - Evaluation of crucial process mechanisms and design parameters. *Water Research*, 87, 476–482.
<https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2015.07.032>

Jin, Z., Gong, H., Temmink, H., Nie, H., Wu, J., Zuo, J., & Wang, K. (2016). Efficient sewage pre-concentration with combined coagulation microfiltration for organic matter recovery. *Chemical Engineering Journal*, 292, 130–138.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.02.024>

Jin, Z., Gong, H., & Wang, K. (2015). Application of hybrid coagulation microfiltration with air backflushing to direct sewage concentration for organic matter recovery. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 824–831.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2014.10.038>

Jorgensen, T. C., & Weatherley, L. R. (2003). Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. *Water Research*, 37(8), 1723–1728.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00571-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00571-7)

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 modeling. *Chemical Engineering Journal*, 144(3), 407–419.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2008.02.010>

- Kim, D. J., & Kim, S. H. (2006). Effect of nitrite concentration on the distribution and competition of nitrite-oxidizing bacteria in nitrification reactor systems and their kinetic characteristics. *Water Research*, 40(5). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.12.023>
- Kim, J.-H., Guo, X., & Park, H.-S. (2008). Comparison study of the effects of temperature and free ammonia concentration on nitrification and nitrite accumulation. *Process Biochemistry*, 43(2), 154–160. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2007.11.005>
- Kimura, K., Honoki, D., & Sato, T. (2017). Effective physical cleaning and adequate membrane flux for direct membrane filtration (DMF) of municipal wastewater: Up-concentration of organic matter for efficient energy recovery. *Separation and Purification Technology*, 181, 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.005>
- Kinh, C. T., Ahn, J., Suenaga, T., Sittivorakulpong, N., Noophan, P., Hori, T., Riya, S., Hosomi, M., & Terada, A. (2017). Free nitrous acid and pH determine the predominant ammonia-oxidizing bacteria and amount of N₂O in a partial nitrifying reactor. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 101(4), 1673–1683. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7961-2>
- Kinyua, M. N., Elliott, M., Wett, B., Murthy, S., Chandran, K., & Bott, C. B. (2017). The role of extracellular polymeric substances on carbon capture in a high rate activated sludge A-stage system. *Chemical Engineering Journal*, 322. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.043>
- Koch, H., van Kessel, M. A. H. J., & Lücker, S. (2019). Complete nitrification: insights into the ecophysiology of comammox *Nitrospira*. In *Applied Microbiology and Biotechnology* (Vol. 103, Issue 1). <https://doi.org/10.1007/s00253-018-9486-3>
- Kubelka, B. G., Roselet, F., Pinto, W. T., & Abreu, P. C. (2018). The action of small bubbles in increasing light exposure and production of the marine microalga *Nannochloropsis oceanica* in massive culture systems. *Algal Research*, 35. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.09.030>
- Kumar, P., Sharma, N., Ranjan, R., Kumar, S., Bhat, Z. F., & Jeong, D. K. (2013). Perspective of membrane technology in dairy industry: A review. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 26(9). <https://doi.org/10.5713/ajas.2013.13082>
- Kuntke, P., Sleutels, T. H. J. A., Rodríguez Arredondo, M., Georg, S., Barbosa, S. G., ter Heijne, A., Hamelers, H. V. M., & Buisman, C. J. N. (2018). (Bio)electrochemical ammonia recovery: progress and perspectives. In *Applied Microbiology and Biotechnology* (Vol. 102, Issue 9). <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8888-6>
- Kuntke, P., Śmiech, K. M., Bruning, H., Zeeman, G., Saakes, M., Sleutels, T. H. J. A., Hamelers, H. V. M., & Buisman, C. J. N. (2012). Ammonium recovery and energy production from urine by a microbial fuel cell. *Water Research*, 46(8). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.02.025>

- Lateef, S. K., Soh, B. Z., & Kimura, K. (2013). Direct membrane filtration of municipal wastewater with chemically enhanced backwash for recovery of organic matter. *Bioresource Technology*, 150, 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.111>
- Lei, L., Li, X., & Zhang, X. (2008). Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. *Separation and Purification Technology*, 58(3), 359–366. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2007.05.008>
- Lemaire, R., Marcelino, M., & Yuan, Z. (2008). Achieving the nitrite pathway using aeration phase length control and step-feed in an SBR removing nutrients from abattoir wastewater. *Biotechnology and Bioengineering*, 100(6). <https://doi.org/10.1002/bit.21844>
- Levitsky, I., Tavor, D., & Gitis, V. (2021). Microbubbles and organic fouling in flat sheet ultrafiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 268. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118710>
- Levitsky, I., Tavor, D., & Gitis, V. (2022). Micro and nanobubbles in water and wastewater treatment: A state-of-the-art review. In *Journal of Water Process Engineering* (Vol. 47). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102688>
- Li, J., Zhang, Q., Li, X., & Peng, Y. (2019). Rapid start-up and stable maintenance of domestic wastewater nitrification through short-term hydroxylamine addition. *Bioresource Technology*, 278. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.056>
- Liang, Z., & Ni, J. (2009). Improving the ammonium ion uptake onto natural zeolite by using an integrated modification process. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 52–60. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.11.002>
- Licon Bernal, E. E., Maya, C., Valderrama, C., & Cortina, J. L. (2016). Valorization of ammonia concentrates from treated urban wastewater using liquid-liquid membrane contactors. *Chemical Engineering Journal*, 302. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.094>
- Lin, H., Liu, Q. L., Dong, Y. B., He, Y. H., & Wang, L. (2015). Physicochemical properties and mechanism study of clinoptilolite modified by NaOH. *Microporous and Mesoporous Materials*, 218, 174–179. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2015.07.017>
- Liu, Q., Lin, H., Dong, Y., & He, Y. (2018). Anion Effect and Mechanism of Sodium Modified Clinoptilolite for Ammonia Nitrogen Removal from Aqueous Solution. *Environmental Engineering Science*, 35(7), 710–719. <https://doi.org/10.1089/EES.2017.0276>
- Liu, S., Wang, Q., Ma, H., Huang, P., Li, J., & Kikuchi, T. (2010). Effect of microbubbles on coagulation flotation process of dyeing wastewater. *Separation and Purification Technology*, 71(3). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.12.021>

- López Barreiro, D., Samorì, C., Terranella, G., Hornung, U., Kruse, A., & Prins, W. (2014). Assessing microalgae biorefinery routes for the production of biofuels via hydrothermal liquefaction. *Bioresource Technology*, 174. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.031>
- Lotti, T., Kleerebezem, R., Hu, Z., Kartal, B., De Kreuk, M. K., Van Erp Taalman Kip, C., Kruit, J., Hendrickx, T. L. G., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2015). Pilot-scale evaluation of anammox-based mainstream nitrogen removal from municipal wastewater. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 36(9), 1167–1177. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.982722>
- Ma, J., Wang, Z., Xu, Y., Wang, Q., Wu, Z., & Grasmick, A. (2013). Organic matter recovery from municipal wastewater by using dynamic membrane separation process. *Chemical Engineering Journal*, 219, 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.085>
- Malovanyy, A., Sakalova, H., Yatchyshyn, Y., Plaza, E., & Malovanyy, M. (2013). Concentration of ammonium from municipal wastewater using ion exchange process. *Desalination*, 329, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.09.009>
- Marrs, J., Manager, P., Lundt, J., County, K., Hastings, T., & Curl, J. (2017). Ballasted Sedimentation for Water & Wastewater Treatment. 1–80.
- Matějů, V., Čížinská, S., Krejčí, J., & Janoch, T. (1992). Biological water denitrification—A review. In *Enzyme and Microbial Technology* (Vol. 14, Issue 3, pp. 170–183). [https://doi.org/10.1016/0141-0229\(92\)90062-S](https://doi.org/10.1016/0141-0229(92)90062-S)
- Mazloomi, F., & Jalali, M. (2016). Ammonium removal from aqueous solutions by natural Iranian zeolite in the presence of organic acids, cations and anions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1664–1673. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2015.11.031>
- Meerburg, F. A., Boon, N., Van Winckel, T., Pauwels, K. T. G., & Vlaeminck, S. E. (2016). Live fast, die young: Optimizing retention times in high-rate contact stabilization for maximal recovery of organics from wastewater. *Environmental Science and Technology*, 50(17). <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01888>
- Meerburg, F. A., Boon, N., Van Winckel, T., Vercamer, J. A. R., Nopens, I., & Vlaeminck, S. E. (2015). Toward energy-neutral wastewater treatment: A high-rate contact stabilization process to maximally recover sewage organics. *Bioresource Technology*, 179, 373–381. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.12.018>
- Mehrani, M. J., Kowal, P., Sobotka, D., Godzieba, M., Ciesielski, S., Guo, J., & Makinia, J. (2023). The coexistence and competition of canonical and comammox nitrite oxidizing bacteria in a nitrifying activated sludge system – Experimental observations and simulation studies. *Science of The Total Environment*, 864, 161084. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.161084>

Mehrani, M. J., Sobotka, D., Kowal, P., Guo, J., & Małkinia, J. (2022). New insights into modeling two-step nitrification in activated sludge systems – The effects of initial biomass concentrations, comammox and heterotrophic activities. *Science of the Total Environment*, 848. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.157628>

Mezohegyi, G., Bilad, M. R., & Vankelecom, I. F. J. (2012). Direct sewage up-concentration by submerged aerated and vibrated membranes. *Bioresource Technology*, 118, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.022>

Millar, G. J., Winnett, A., Thompson, T., & Couperthwaite, S. J. (2016). Equilibrium studies of ammonium exchange with Australian natural zeolites. *Journal of Water Process Engineering*, 9, 47–57. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2015.11.008>

Milledge, J. J. (2011). Commercial application of microalgae other than as biofuels: A brief review. In *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* (Vol. 10, Issue 1). <https://doi.org/10.1007/s11157-010-9214-7>

Miller, M., Elliott, M., Kinyua, M., ... B. W.-... H.-R. A., & 2015, U. (2015). Optimizing High-Rate Activated Sludge: Organic Substrate for Biological Nitrogen Removal and Energy Recovery. *Vtechworks.Lib.Vt.Edu*.

Mohan, S. M., & Nagalakshmi, S. (2020). A review on aerobic self-forming dynamic membrane bioreactor: Formation, performance, fouling and cleaning. In *Journal of Water Process Engineering* (Vol. 37). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101541>

Mohd Udaiyappan, A. F., Abu Hasan, H., Takriff, M. S., & Sheikh Abdullah, S. R. (2017). A review of the potentials, challenges and current status of microalgae biomass applications in industrial wastewater treatment. In *Journal of Water Process Engineering* (Vol. 20). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.09.006>

Morales, N., Boehler, M. A., Buettner, S., Liebi, C., & Siegrist, H. (2013). Recovery of N and P from urine by struvite precipitation followed by combined stripping with digester sludge liquid at full scale. *Water (Switzerland)*, 5(3). <https://doi.org/10.3390/w5031262>

Morales, N., Val del Río, Á., Vázquez-Padín, J. R., Méndez, R., Campos, J. L., & Mosquera-Corral, A. (2016). The granular biomass properties and the acclimation period affect the partial nitrification/anammox process stability at a low temperature and ammonium concentration. *Process Biochemistry*, 51(12), 2134–2142. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2016.08.029>

Moussavi, G., Talebi, S., Farrokhi, M., & Sabouti, R. M. (2011). The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1159–1169. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.05.016>

Mulder, A. (1992). Anoxic Ammonium Oxidation US patent 427849 (5078884).

Munz, G., Lubello, C., & Oleszkiewicz, J. A. (2011). Factors affecting the growth rates of ammonium and nitrite oxidizing bacteria. *Chemosphere*, 83(5). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.058>

Nagarajan, D., Lee, D. J., Chen, C. Y., & Chang, J. S. (2020). Resource recovery from wastewaters using microalgae-based approaches: A circular bioeconomy perspective. In *Bioresource Technology* (Vol. 302). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122817>

Nascimento, T. A., Fdz-Polanco, F., & Peña, M. (2018). Membrane-Based Technologies for the Up-Concentration of Municipal Wastewater: A Review of Pretreatment Intensification. In *Separation and Purification Reviews* (Vol. 49, Issue 1, pp. 1–19). Taylor and Francis Inc. <https://doi.org/10.1080/15422119.2018.1481089>

Nascimento, T. A., Mejía, F. R., Fdz-Polanco, F., & Peña Miranda, M. (2017). Improvement of municipal wastewater pretreatment by direct membrane filtration. *Environmental Technology*, 38(20), 2562–2572. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1271017>

Nguyen, N. C., Chen, S. S., Yang, H. Y., & Hau, N. T. (2013). Application of forward osmosis on dewatering of high nutrient sludge. *Bioresource Technology*, 132. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.028>

Noophan, P. L., Figueroa, L. A., & Munakata-Marr, J. (2004). Nitrite oxidation inhibition by hydroxylamine: Experimental and model evaluation. *Water Science and Technology*, 50(6), 295–304. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0388>

Noriega Hevia, G. (2021). Recuperación de nitrógeno mediante contactores de membrana: aplicación, modelación y control [Universitat Politècnica de València]. <https://doi.org/10.4995/THESIS/10251/178972>

Palomo, A., Pedersen, A. G., Fowler, S. J., Dechesne, A., Sicheritz-Pontén, T., & Smets, B. F. (2018). Comparative genomics sheds light on niche differentiation and the evolutionary history of comammox Nitrospira. *The ISME Journal* 2018 12:7, 12(7), 1779–1793. <https://doi.org/10.1038/s41396-018-0083-3>

Park, K. Y., Jang, H. M., Park, M.-R., Lee, K., Kim, D., & Kim, Y. M. (2016). Combination of different substrates to improve anaerobic digestion of sewage sludge in a wastewater treatment plant. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 109, 73–77. <https://doi.org/10.1016/J.IBIOD.2016.01.006>

Park, S., & Bae, W. (2009). Modeling kinetics of ammonium oxidation and nitrite oxidation under simultaneous inhibition by free ammonia and free nitrous acid. *Process Biochemistry*, 44(6), 631–640. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2009.02.002>

Pedrouso, A., Val del Río, Á., Morales, N., Vázquez-Padín, J. R., Campos, J. L., Méndez, R., & Mosquera-Corral, A. (2017). Nitrite oxidizing bacteria suppression based on in-situ free nitrous acid production at mainstream conditions. *Separation and Purification Technology*, 186, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.05.043>

Peng, Y., & Zhu, G. (2006). Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. In *Applied Microbiology and Biotechnology* (Vol. 73, Issue 1, pp. 15–26). <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0534-z>

Pires, J. C. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., & Martins, F. G. (2017). Photobioreactor design for microalgae production through computational fluid dynamics: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 79). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.064>

Puyol, D., Batstone, D. J., Hülsen, T., Astals, S., Peces, M., & Krömer, J. O. (2017). Resource recovery from wastewater by biological technologies: Opportunities, challenges, and prospects. *Frontiers in Microbiology*, 7(JAN), 2106. <https://doi.org/10.3389/FMICB.2016.02106/BIBTEX>

Qian, F., Wang, J., Shen, Y., Wang, Y., Wang, S., & Chen, X. (2017). Achieving high performance completely autotrophic nitrogen removal in a continuous granular sludge reactor. *Biochemical Engineering Journal*, 118, 97–104. <https://doi.org/10.1016/J.BEJ.2016.11.017>

Qin, Y., Wang, K., Xia, Q., Yu, S., Zhang, M., An, Y., Zhao, X., & Zhou, Z. (2023). Up-concentration of nitrogen from domestic wastewater: A sustainable strategy from removal to recovery. *Chemical Engineering Journal*, 451, 138789. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.138789>

Raeisossadati, M., Moheimani, N. R., & Parlevliet, D. (2019). Luminescent solar concentrator panels for increasing the efficiency of mass microalgal production. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 101). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.029>

Rahman, A., Meerburg, F. A., Ravadagundhi, S., Wett, B., Jimenez, J., Bott, C., Al-Omari, A., Riffat, R., Murthy, S., & De Clippeleir, H. (2016). Bioflocculation management through high-rate contact-stabilization: A promising technology to recover organic carbon from low-strength wastewater. *Water Research*, 104. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.047>

Rahmani, A. R., Samadi, M. T., & Ehsani, H. R. (2009). Investigation of clinoptilolite natural zeolite regeneration by air stripping followed by ion exchange for removal of ammonium from aqueous solutions. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 6(3).

Ramon, G., Green, M., Semiat, R., & Dosoretz, C. (2004). Low strength graywater characterization and treatment by direct membrane filtration. *Desalination*, 170(3), 241–250. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.02.100>

Ravazzini, A. M. (2008a). Crossflow ultrafiltration of raw municipal wastewater.

Ravazzini, A. M. (2008b). Crossflow Ultrafiltration of Raw Municipal Wastewater investigations using PVDF tubular membranes. PhD Thesis. Politecnico di Milano.

Ravazzini, A. M., van Nieuwenhuijzen, A. F., & van der Graaf, J. H. M. J. (2005). Direct ultrafiltration of municipal wastewater: Comparison between filtration of raw sewage and primary clarifier effluent. *Desalination*, 178(1-3 SPEC. ISS.), 51–62. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.028>

Razon, L. F. (2014). Life cycle analysis of an alternative to the haber-bosch process: Non-renewable energy usage and global warming potential of liquid ammonia from cyanobacteria. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33(2), 618–624. <https://doi.org/10.1002/EP.11817>

Reino, C., Suárez-Ojeda, M. E., Pérez, J., & Carrera, J. (2016). Kinetic and microbiological characterization of aerobic granules performing partial nitrification of a low-strength wastewater at 10 °C. *Water Research*, 101, 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.059>

Reino, C., Suárez-Ojeda, M. E., Pérez, J., & Carrera, J. (2018). Stable long-term operation of an upflow anammox sludge bed reactor at mainstream conditions. *Water Research*, 128, 331–340. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2017.10.058>

Ren, Y., Hao Ngo, H., Guo, W., Wang, D., Peng, L., Ni, B. J., Wei, W., & Liu, Y. (2020). New perspectives on microbial communities and biological nitrogen removal processes in wastewater treatment systems. *Bioresource Technology*, 297, 122491. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.122491>

Reynolds, C. S. (2006). The ecology of phytoplankton. In *The Ecology of Phytoplankton*. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511542145>

Rezaei, M., Warsinger, D. M., Lienhard V, J. H., Duke, M. C., Matsuura, T., & Samhaber, W. M. (2018). Wetting phenomena in membrane distillation: Mechanisms, reversal, and prevention. In *Water Research* (Vol. 139). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.058>

Richter, L., Wichern, M., Grömping, M., Robecke, U., & Haberkamp, J. (2019). Nitrogen Recovery from Process Water of Digested Sludge Dewatering with Membrane Contactors. 3rd IWA Resource Recovery Conference, 13–14.

Robles, Á., Aguado, D., Barat, R., Borrás, L., Bouzas, A., Giménez, J. B., Martí, N., Ribes, J., Ruano, M. V., Serralta, J., Ferrer, J., & Seco, A. (2020). New frontiers from removal to recycling of nitrogen and phosphorus from wastewater in the Circular Economy. In *Bioresource Technology* (Vol. 300). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122673>

Rodríguez Arredondo, M., Kuntke, P., Jeremiasse, A. W., Sleutels, T. H. J. A., Buisman, C. J. N., & Ter Heijne, A. (2015). Bioelectrochemical systems for nitrogen removal and recovery from wastewater. In *Environmental Science: Water Research and Technology* (Vol. 1, Issue 1). <https://doi.org/10.1039/c4ew00066h>

Roots, P., Wang, Y., Rosenthal, A. F., Griffin, J. S., Sabba, F., Petrovich, M., Yang, F., Kozak, J. A., Zhang, H., & Wells, G. F. (2019). Comammox Nitrospira are the dominant

ammonia oxidizers in a mainstream low dissolved oxygen nitrification reactor. *Water Research*, 157, 396–405. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2019.03.060>

Ruiz Martínez, A. (2015). NUTRIENT REMOVAL FROM AN ANAEROBIC MEMBRANE BIOREACTOR EFFLUENT USING MICROALGAE. STUDY AND MODELING OF THE PROCESS. Universitat Politècnica de València.

Rulkens, W., van Houten, R., Futselaar, H., Temmink, H., Bruning, H., Grolle, K., Bisselink, R., & Brouwer, H. (2005). Innovative Concept for sustainable treatment of municipal wastewater. In IWA Publishing (Ed.), *Proceedings of IWA Conference Wastewater Reclamation and Reuse for Sustainability*.

Saby, S., Djafer, M., & Chen, G. H. (2003). Effect of low ORP in anoxic sludge zone on excess sludge production in oxic-settling-anoxic activated sludge process. *Water Research*, 37(1), 11–20. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00253-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00253-1)

Sakoula, D., Koch, H., Frank, J., Jetten, M. S. M., van Kessel, M. A. H. J., & Lücker, S. (2020). Enrichment and physiological characterization of a novel comammox *Nitrospira* indicates ammonium inhibition of complete nitrification. *The ISME Journal* 2020 15:4, 15(4), 1010–1024. <https://doi.org/10.1038/s41396-020-00827-4>

Sakr, M., Mohamed, M. M., Maraqa, M. A., Hamouda, M. A., Aly Hassan, A., Ali, J., & Jung, J. (2022). A critical review of the recent developments in micro–nano bubbles applications for domestic and industrial wastewater treatment. *Alexandria Engineering Journal*, 61(8), 6591–6612. <https://doi.org/10.1016/J.AEJ.2021.11.041>

Sanchis-Perucho, P., Aguado, D., Ferrer, J., Seco, A., & Robles, Á. (2023). Direct Membrane Filtration of Municipal Wastewater: Studying the Most Suitable Conditions for Minimizing Fouling Rate in Commercial Porous Membranes at Demonstration Scale. *Membranes*, 13(1), 99. <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES13010099/S1>

Sancho, I., Licon, E., Valderrama, C., de Arespacochaga, N., López-Palau, S., & Cortina, J. L. (2017). Recovery of ammonia from domestic wastewater effluents as liquid fertilizers by integration of natural zeolites and hollow fibre membrane contactors. *Science of the Total Environment*, 584–585. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.123>

Sancho, I., Lopez-Palau, S., Arespacochaga, N., & Cortina, J. L. (2019). New concepts on carbon redirection in wastewater treatment plants: A review. *Science of The Total Environment*, 647, 1373–1384. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.08.070>

Schaubroeck, T., De Clippeleir, H., Weissenbacher, N., Dewulf, J., Boeckx, P., Vlaeminck, S. E., & Wett, B. (2015). Environmental sustainability of an energy self-sufficient sewage treatment plant: Improvements through DEMON and co-digestion. *Water Research*, 74. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.013>

- Sengupta, S., Nawaz, T., & Beaudry, J. (2015). Nitrogen and Phosphorus Recovery from Wastewater. *Current Pollution Reports*, 1(3), 155–166. <https://doi.org/10.1007/S40726-015-0013-1/TABLES/2>
- Serra-Maia, R., Bernard, O., Gonçalves, A., Bensalem, S., & Lopes, F. (2016). Influence of temperature on *Chlorella vulgaris* growth and mortality rates in a photobioreactor. *Algal Research*, 18. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.06.016>
- Seuntjens, D., Han, M., Kerckhof, F. M., Boon, N., Al-Omari, A., Takacs, I., Meerburg, F., De Mulder, C., Wett, B., Bott, C., Murthy, S., Carvajal Arroyo, J. M., De Clippeleir, H., & Vlaeminck, S. E. (2018). Pinpointing wastewater and process parameters controlling the AOB to NOB activity ratio in sewage treatment plants. *Water Research*, 138. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.044>
- Shi, L., Hu, Y., Xie, S., Wu, G., Hu, Z., & Zhan, X. (2018). Recovery of nutrients and volatile fatty acids from pig manure hydrolysate using two-stage bipolar membrane electrodialysis. *Chemical Engineering Journal*, 334. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.010>
- Shi, L., Xie, S., Hu, Z., Wu, G., Morrison, L., Croot, P., Hu, H., & Zhan, X. (2019). Nutrient recovery from pig manure digestate using electrodialysis reversal: Membrane fouling and feasibility of long-term operation. *Journal of Membrane Science*, 573. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.037>
- Sica, M., Duta, A., Teodosiu, C., & Draghici, C. (2014). Thermodynamic and kinetic study on ammonium removal from a synthetic water solution using ion exchange resin. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(2). <https://doi.org/10.1007/s10098-013-0625-3>
- Smith, R. L., & Smith, T. (2008). *Ecology* (ADDISON-WESLEY (ed.)). ADDISON-WESLEY.
- Smitshuijzen, J., Pérez, J., Duin, O., & Loosdrecht, M. C. M. va. (2016). A simple model to describe the performance of highly-loaded aerobic COD removal reactors. *Biochemical Engineering Journal*, 112, 94–102. <https://doi.org/10.1016/J.BEJ.2016.04.004>
- Solimeno, A., Samsó, R., Uggetti, E., Sialve, B., Steyer, J. P., Gabarró, A., & García, J. (2015). New mechanistic model to simulate microalgae growth. In *Algal Research* (Vol. 12). <https://doi.org/10.1016/j.algal.2015.09.008>
- Stieglmeier, M., Mooshammer, M., Kitzler, B., Wanek, W., Zechmeister-Boltenstern, S., Richter, A., & Schleper, C. (2014). Aerobic nitrous oxide production through N-nitrosating hybrid formation in ammonia-oxidizing archaea. *The ISME Journal* 2014 8:5, 8(5), 1135–1146. <https://doi.org/10.1038/ismej.2013.220>

Straka, L., & Rittmann, B. E. (2018). Light-dependent kinetic model for microalgae experiencing photoacclimation, photodamage, and photodamage repair. *Algal Research*, 31. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.02.022>

Strous, M., Heijnen, J. J., Kuenen, J. G., & Jetten, M. S. M. (1998). The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 50(5), 589–596. <https://doi.org/10.1007/s002530051340>

Sun, Z., Liu, C., Cao, Z., & Chen, W. (2018). Study on regeneration effect and mechanism of high-frequency ultrasound on biological activated carbon. *Ultrasonics Sonochemistry*, 44, 86–96. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2018.01.024>

Tan, X. B., Zhang, Y. L., Yang, L. Bin, Chu, H. Q., & Guo, J. (2016). Outdoor cultures of *Chlorella pyrenoidosa* in the effluent of anaerobically digested activated sludge: The effects of pH and free ammonia. *Bioresource Technology*, 200. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.095>

Thompson Brewster, E., Mehta, C. M., Radjenovic, J., & Batstone, D. J. (2016). A mechanistic model for electrochemical nutrient recovery systems. *Water Research*, 94. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.032>

Thornton, A., Pearce, P., & Parsons, S. A. (2007). Ammonium removal from digested sludge liquors using ion exchange. *Water Research*, 41(2). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.021>

Torà, J. A., Lafuente, J., Baeza, J. A., & Carrera, J. (2010). Combined effect of inorganic carbon limitation and inhibition by free ammonia and free nitrous acid on ammonia oxidizing bacteria. *Bioresource Technology*, 101(15). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.005>

Wastewater Technology Fact Sheet, 1 (2000). [https://doi.org/EPA 832-F-99-062](https://doi.org/EPA%20832-F-99-062).

Uggetti, E., Sialve, B., Hamelin, J., Bonnafous, A., & Steyer, J. P. (2018). CO₂ addition to increase biomass production and control microalgae species in high rate algal ponds treating wastewater. *Journal of CO₂ Utilization*, 28. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.10.009>

Usman, M., Belkasm, A. I., Kastoyiannis, I. A., & Ernst, M. (2021). Pre-deposited dynamic membrane adsorber formed of microscale conventional iron oxide-based adsorbents to remove arsenic from water: application study and mathematical modeling. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 96(6). <https://doi.org/10.1002/jctb.6728>

Van Loosdrecht, M. C. M., & Jetten, M. S. M. (1998). Microbiological conversions in nitrogen removal. *Water Science and Technology*, 38(1 pt 1). [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00383-7](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00383-7)

van Nieuwenhuijzen, A. F., Evenblij, H., & van der Graaf, J. H. J. M. (2000). Direct Wastewater Membrane Filtration for Advanced Particle Removal from Raw Wastewater. In *Chemical Water and Wastewater Treatment VI* (pp. 235–244). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-59791-6_22

van Nieuwenhuijzen, A. F., van der Graaf, J. H. J. M., Kampschreur, M. J., & Mels, A. R. (2004). Particle related fractionation and characterisation of municipal wastewater. *Water Science and Technology*, 50(12), 125–132. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0704>

Vaneekhaute, C., Lebuf, V., Michels, E., Belia, E., Vanrolleghem, P. A., Tack, F. M. G., & Meers, E. (2017). Nutrient Recovery from Digestate: Systematic Technology Review and Product Classification. In *Waste and Biomass Valorization* (Vol. 8, Issue 1). <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9642-x>

Vázquez-Padín, J. R., Fernández, I., Morales, N., Campos, J. L., Mosquera-Corral, A., & Méndez, R. (2011). Autotrophic nitrogen removal at low temperature. *Water Science and Technology*, 63(6). <https://doi.org/10.2166/wst.2011.370>

Vázquez-Padín, J. R., Figueroa, M., Mosquera-Corral, A., Campos, J. L., & Méndez, R. (2009). Population dynamics of nitrite oxidizers in nitrifying granules. *Water Science and Technology*, 60(10). <https://doi.org/10.2166/wst.2009.602>

Verma, S., Daverey, A., & Sharma, A. (2017). Slow sand filtration for water and wastewater treatment—a review. In *Environmental Technology Reviews* (Vol. 6, Issue 1). <https://doi.org/10.1080/21622515.2016.1278278>

Vineyard, D., Hicks, A., Karthikeyan, K. G., & Barak, P. (2020). Economic analysis of electro dialysis, denitrification, and anammox for nitrogen removal in municipal wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, 262. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121145>

Wäeger-Baumann, F., & Fuchs, W. (2012). The Application of Membrane Contactors for the Removal of Ammonium from Anaerobic Digester Effluent. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 47(10). <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.653468>

Wan, J., Gu, J., Zhao, Q., & Liu, Y. (2016). COD capture: A feasible option towards energy self-sufficient domestic wastewater treatment. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep25054>

Wang, D., Wang, Q., Laloo, A., Xu, Y., Bond, P. L., & Yuan, Z. (2016). Achieving Stable Nitritation for Mainstream Deammonification by Combining Free Nitrous Acid-Based Sludge Treatment and Oxygen Limitation. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep25547>

Wang, Q., Ye, L., Jiang, G., Hu, S., & Yuan, Z. (2014). Side-stream sludge treatment using free nitrous acid selectively eliminates nitrite oxidizing bacteria and achieves the nitrite pathway. *Water Research*, 55, 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.029>

- Wang, Y., Liu, S., Xu, Z., Han, T., Chuan, S., & Zhu, T. (2006). Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 735–740. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.01.002>
- Wang, Z., Zhang, L., Zhang, F., Jiang, H., Ren, S., Wang, W., & Peng, Y. (2020). Nitrite accumulation in comammox-dominated nitrification-denitrification reactors: Effects of DO concentration and hydroxylamine addition. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121375. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2019.121375>
- Wang, Z., Zheng, J., Tang, J., Wang, X., & Wu, Z. (2016). A pilot-scale forward osmosis membrane system for concentrating low-strength municipal wastewater: Performance and implications. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep21653>
- Ward, A. J., Arola, K., Thompson Brewster, E., Mehta, C. M., & Batstone, D. J. (2018). Nutrient recovery from wastewater through pilot scale electro dialysis. *Water Research*, 135. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.021>
- Wett, B., Buchauer, K., & Fimml, C. (2007). Energy self-sufficiency as a feasible Energy self-sufficiency as a feasible concept for wastewater treatment systems concept for wastewater treatment systems. IWA Leading Edge Technology Conference, Asian Water Singapore, 21–24.
- Winckel, T. Van. (2013). Development of high-rate activated sludge processes for energy-efficient wastewater treatment.
- Wu, J., Yan, G., Zhou, G., & Xu, T. (2015). New insights in partial nitrification start-up revealed by a model based approach. *RSC Advances*, 5(121). <https://doi.org/10.1039/c5ra20743f>
- Wu, L., Shen, M., Li, J., Huang, S., Li, Z., Yan, Z., & Peng, Y. (2019). Cooperation between partial-nitrification, complete ammonia oxidation (comammox), and anaerobic ammonia oxidation (anammox) in sludge digestion liquid for nitrogen removal. *Environmental Pollution*, 254, 112965. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2019.112965>
- Wu, Y. H., Zhu, S. F., Yu, Y., Shi, X. J., Wu, G. X., & Hu, H. Y. (2017). Mixed cultivation as an effective approach to enhance microalgal biomass and triacylglycerol production in domestic secondary effluent. *Chemical Engineering Journal*, 328. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.088>
- Xie, M., Shon, H. K., Gray, S. R., & Elimelech, M. (2016). Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: Technology, challenges, and future direction. In *Water Research* (Vol. 89). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.045>
- Xiong, J., Yu, S., Hu, Y., Yang, Y., & Wang, X. C. (2019). Applying a dynamic membrane filtration (DMF) process for domestic wastewater preconcentration: Organics recovery and bioenergy production potential analysis. *Science of the Total Environment*, 680, 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.080>

Xu, X., Gu, X., Wang, Z., Shatner, W., & Wang, Z. (2019). Progress, challenges and solutions of research on photosynthetic carbon sequestration efficiency of microalgae. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 110). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.050>

Yin, H., & Kong, M. (2014). Simultaneous removal of ammonium and phosphate from eutrophic waters using natural calcium-rich attapulgite-based versatile adsorbent. *Desalination*, 351, 128–137. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2014.07.029>

Yuan, M. H., Chen, Y. H., Tsai, J. Y., & Chang, C. Y. (2016). Ammonia removal from ammonia-rich wastewater by air stripping using a rotating packed bed. *Process Safety and Environmental Protection*, 102. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.021>

Zhang, J., She, Q., Chang, V. W. C., Tang, C. Y., & Webster, R. D. (2014). Mining nutrients (N, K, P) from urban source-separated urine by forward osmosis dewatering. *Environmental Science and Technology*, 48(6). <https://doi.org/10.1021/es405266d>

Zhang, T., Wang, Q., Ye, L., & Yuan, Z. (2016). Effect of free nitrous acid pre-treatment on primary sludge biodegradability and its implications. *Chemical Engineering Journal*, 290, 31–36. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.01.028>

Zhang, W., Zhou, Z., An, Y., Du, S., Ruan, D., Zhao, C., Ren, N., & Tian, X. (2017). Optimization for zeolite regeneration and nitrogen removal performance of a hypochlorite-chloride regenerant. *Chemosphere*, 178, 565–572. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.03.091>

Zhou, K., Remy, C., Kabbe, C., & Barjenbruch, M. (2019). Comparative environmental life cycle assessment of phosphorus recovery with different generations of the AirPrex® systems. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(5). <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1881-x>

Capítulo 2. Objetivos de la tesis y estructura

2. OBJETIVOS DE LA TESIS Y ESTRUCTURA

La depuración de aguas residuales está reorientándose hacia la recuperación de los recursos presentes en esta corriente. En este contexto, la filtración directa del agua residual presenta una serie de ventajas, como redirigir gran parte de la materia orgánica a valorización energética o producir un permeado libre de sólidos suspendidos, donde se encuentra una fracción importante de los nutrientes. Sin embargo, la calidad del permeado obtenido supone un gran reto ya que su tratabilidad mediante los procesos convencionales de depuración en la línea de aguas puede verse comprometida.

El objetivo principal de esta tesis es evaluar experimentalmente diferentes alternativas de tratamiento para el permeado de la ultrafiltración del agua residual. Para ello se dispuso de una planta piloto de filtración alimentada con dos tipos de influentes: agua obtenida a la salida del proceso de pretratamiento (desbaste y desarenado/desengrasado) y con el clarificado de la decantación primaria.

Se comenzará estudiando la viabilidad del proceso convencional de nitrificación – desnitrificación, ya que este esquema permitiría aprovechar completamente las infraestructuras de las EDARs existentes. En segundo lugar, se estudiarán las condiciones de operación que permiten asegurar la nitrificación parcial en la línea de aguas, para complementarlo con un proceso Anammox posterior. Este escenario permite aprovechar parte de las infraestructuras actuales, aunque requiere de la construcción de nuevos elementos. Sin embargo, supone un ahorro energético relativo a la aireación. El último escenario que se plantea es un proceso de intercambio catiónico que permita la concentración del amonio para su posterior recuperación en forma de sulfato amónico tras un contactor de membranas. En este planteamiento el aprovechamiento de infraestructuras es menor, pero permite recuperar el nitrógeno y obtener un producto con valor añadido. Finalmente, se realizará un análisis económico y ambiental que permita establecer la viabilidad económica de los distintos escenarios y qué mejoras ambientales aportan al sustituir el proceso convencional de depuración.

Esta tesis se ha desarrollado dentro del marco de trabajo del proyecto '*Aplicación de la tecnología de membranas para potenciar la transformación de las EDAR actuales en estaciones de recuperación de recursos* Proyecto MEM4REC (Código del proyecto: CTM2017-86751-C2-1-R), financiado por el Ministerio de economía, industria y competitividad (MINECO). También esta tesis se ha visto financiada por la ayuda para la formación de profesorado universitario (FPU) (código de la ayuda: FPU17/00540), financiada por el Ministerio de Universidades.

En consonancia con el objetivo principal mencionado anteriormente, cada capítulo se ha centrado en los siguientes aspectos:

Capítulo 4. Influencia de los parámetros de operación de la membrana de ultrafiltración en la calidad del permeado

Se ha evaluado la influencia de varios parámetros de operación en la filtración (flujo de permeado, caudal de gas de agitación, origen del agua residual y presencia o ausencia de torta filtrante) sobre la calidad del permeado de la ultrafiltración del agua residual urbana real. Se identificaron a los principales parámetros que condicionan las características del permeado respecto al contenido de materia orgánica y nutrientes (nitrógeno y fósforo). Se determinó la calidad del permeado obtenido, la cual condicionará los tratamientos propuestos para su tratamiento posterior.

Capítulo 5. Estudio de la viabilidad del proceso de nitrificación – desnitrificación con el permeado de ultrafiltración del agua residual urbana

Se ha comprobado experimentalmente si el proceso convencional de nitrificación – desnitrificación permite alcanzar un efluente de calidad al tratar el permeado de la ultrafiltración. Se analizaron diferentes configuraciones de este proceso biológico, como la nitrificación-desnitrificación simultánea, el tipo de alimentación (única o escalonada) entre ciclos de un reactor SBR, el número de etapas de alimento incluidas dentro de un ciclo del reactor y el comportamiento del reactor a diferentes ratios DQO/N (de 2.66 a 7.0 mg DQO/N).

Capítulo 6. Nitrificación parcial con el permeado de ultrafiltración del agua residual urbana

Se ha estudiado en el reactor SBR la viabilidad del proceso de nitrificación parcial en la línea principal de aguas tras un proceso de ultrafiltración. Se ha operado el reactor bajo diferentes condiciones para probar el efecto de la acumulación de NH_3 , y de HNO_2 y la limitación de carbono inorgánico sobre las bacterias NOB. Además, se han llevado a cabo varios periodos experimentales manteniendo una baja concentración de oxígeno, bajos tiempos de retención celular y controlando la duración de la fase aerobia (mediante la variación del pH y la velocidad de consumo de oxígeno) para alcanzar una acumulación de N- NO_2 que permita un tratamiento Anammox posterior de este efluente. Al reactor SBR se le acopló un módulo de ultrafiltración para evitar la pérdida de la biomasa y mejorar su estabilidad.

Capítulo 7. Modelación de los procesos biológicos implicados en la nitrificación parcial: calibración y validación

Los datos experimentales obtenidos en los ensayos de nitrificación parcial han sido empleados para calibrar de forma dinámica y validar el modelo BNRM2. Una vez calibrado el modelo, se ha realizado un análisis de sensibilidad que ha permitido conocer

el grado de influencia de los parámetros de operación y así como bajo qué condiciones el fango puede lograr la acumulación de N-NO₂ si es alimentado con el permeado de la ultrafiltración.

Capítulo 8. Caracterización del material de relleno (adsorbente) de las columnas de intercambio catiónico para la recuperación del nitrógeno del permeado de ultrafiltración del agua residual

Se ha realizado un conjunto de pruebas cinéticas para determinar, entre la zeolitas naturales y resinas catiónicas ácidas fuertes, qué material adsorbente es más adecuado para tratar el permeado de la ultrafiltración. Tras seleccionar el material, se ha caracterizado mediante ensayos de isothermas su capacidad máxima de adsorción de amonio y el grado de influencia de los posibles interferentes presentes en el permeado (cationes, materia orgánica, fosfato) y las condiciones de trabajo (pH del medio y tamaño de la zeolita). Tanto los ensayos cinéticos como las isothermas han sido ajustados a los modelos matemáticos que mejor describen su comportamiento. También se ha realizado un barrido de agentes regenerantes y concentración de empleo, para seleccionar el que mejor resultados ofrecía.

Capítulo 9. Recuperación del nitrógeno del permeado de ultrafiltración mediante columnas de intercambio catiónico

El material seleccionado y caracterizado en el anterior capítulo se ha empleado para llevar a cabo los ensayos de intercambio catiónico en columnas de adsorción. Se ha evaluado cómo afecta el caudal de trabajo y la concentración sobre la capacidad de adsorción en la columna. De forma análoga se ha evaluado la capacidad de regeneración, consumo de regenerante y concentración de amonio obtenida, según el caudal de regeneración y la concentración del regenerante. Además, mediante el seguimiento y velocidad de variación de la conductividad del efluente, se ha estudiado el desarrollo de un posible controlador de la duración de la fase de adsorción y regeneración de la columna. Para los ensayos de carga se han empleado tres modelos matemáticos que permitan representar el comportamiento experimental bajo las distintas condiciones estudiadas y obtener información adicional para su posterior optimización.

Capítulo 10. Análisis económico de las condiciones de operación del proceso de recuperación de nitrógeno en la forma de sulfato amónico

Los datos obtenidos en el apartado anterior relativos a las condiciones de regeneración y los diferentes escenarios alcanzados mediante el modelo de Thomas se han empleado para realizar un análisis económico de las diferentes condiciones de operación de la fase de adsorción. En base a los resultados del análisis económico se han seleccionado los

parámetros de operación adecuados que permitan conseguir un efluente de calidad y recuperar nitrógeno del agua residual al menor coste posible.

Capítulo 11. Evaluación de las diferentes alternativas de tratamiento propuestas al esquema convencional

En este capítulo han comparado los tres escenarios propuestos y estudiados experimentalmente (Ultrafiltración del agua residual seguida de: proceso convencional de nitrificación – desnitrificación, nitrificación parcial-Anammox, Intercambio catiónico – Contactor de membranas) respecto a un escenario base o de referencia, en el cual el agua residual urbana es depurada mediante un tratamiento convencional. Se ha realizado un balance económico de cada alternativa y un breve análisis ambiental, para conocer el grado de mejora de cada escenario, así como cuantificar la importancia en el aspecto económico de poder proponer alternativas capaces de aprovechar las infraestructuras existentes.

Capítulo 12. Discusiones generales

Se ha incluido un resumen de los principales resultados alcanzados durante esta tesis en cada capítulo y apartado. Además, se han planteado posibles estudios a llevar a cabo en un futuro para continuar y avanzar en el conocimiento de las diferentes alternativas que se han planteado en esta tesis.

Capítulo 13. Conclusiones

Finalmente, en este capítulo se recogen las principales conclusiones extraídas para los diferentes temas de estudio de la tesis.

Capítulo 3. Materiales y métodos: Descripción de la planta piloto de ultrafiltración y de los montajes experimentales

3. MATERIALES Y MÉTODOS: DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA PILOTO DE ULTRAFILTRACIÓN Y LOS MONTAJES EXPERIMENTALES

En este apartado se van a describir los materiales y métodos utilizados en los capítulos experimentales de la tesis. Adicionalmente, la información específica de cada capítulo se describirá con detalle en su correspondiente apartado de materiales y métodos, como las diversas configuraciones del reactor SBR, los ensayos de caracterización de material adsorbente y el montaje de las columnas de intercambio o los modelos matemáticos empleados para representar los procesos biológicos y físico químicos estudiados.

3.1 Planta piloto de Ultrafiltración

La planta de ultrafiltración estaba situada en la EDAR “Conca del Carraixet”, Alboraya (España). El agua empleada durante toda la tesis proviene de la ultrafiltración de agua residual urbana. Esta planta fue alimentada con agua residual urbana real que llega a esta depuradora. Se trabajó con dos tipos de influentes, agua obtenida a la salida del pretratamiento (desbaste y desarenado/desengrasado) y con el efluente de la decantación primaria. En ambos casos, el agua fue previamente tamizada con un roto-tamiz de 0.5 mm de luz de paso, para añadir una protección extra a los equipos. La calidad del agua influente se recoge en la Tabla 3.1

Tabla 3.1. Características del agua municipal urbana

Parámetro	Agua tras pretratamiento	Clarificado decantación primaria
SST (mg SST/L)	308 ± 78	121 ± 36
DQO (mg DQO/L)	479 ± 87	182 ± 43
DQOs (mg DQO/L)	80 ± 24	73 ± 19
DBOs (mg DQO/L)	22 ± 6	17 ± 6
NT (mg N/L)	48.3 ± 12.3	45.1 ± 11.9
NTs (mg N/L)	40.4 ± 9.8	40.3 ± 8.9
NH ₄ (mg N-NH ₄ /L)	28.1 ± 9.1	27.2 ± 8.8
PT (mg P/L)	6.8 ± 2.3	6.0 ± 1.9
PTs (mg P/L)	5.7 ± 2.1	4.9 ± 1.6
PO ₄ (mg P-PO ₄ /L)	4.2 ± 1.8	3.9 ± 1.2
Alk (mg CaCO ₃ /L)	350 ± 120	345 ± 116
pH	7.4 ± 0.6	7.4 ± 0.6

La planta piloto de Ultrafiltración estaba equipada con un módulo comercial de membrana PULSION® Koch Membrane Systems, con un tamaño de poro de $0.03\mu\text{m}$ y 43.5m^2 . Tras el roto-tamiz el agua de entrada era homogeneizada en un tanque de 745L. Se emplearon tres bombas de tornillo helicoidal EcoMoineau™, una para introducir el agua en el módulo de membranas, otra para mantener continuamente agitado el contenido del módulo de filtración y así evitar la estratificación de sólidos y la última para llevar a cabo la filtración y los contralavados. Para evitar el ensuciamiento de la membrana y extender los periodos de operación antes de proceder a una limpieza química, y por lo tanto, extender la vida útil de la membrana, también se ha empleado una soplante GBH7 Elmo Rietschle que inyectaba aire desde el fondo. El permeado obtenido era recogido en un tanque CIP (del inglés, *Clean in place*) de 100L donde después se bombeaba a la caseta de trabajo donde se ubicaba el reactor SBR para los ensayos biológicos. La planta de filtración también contaba con dos tanques de 80L para las limpiezas químicas con NaOCl y ácido cítrico. En esta planta se ha operado con diferentes configuraciones de trabajo; flujos de permeado de 10 a 15 LMH, diferentes concentraciones de sólidos en el tanque de membrana (1.0, 2.6, 6.0 y 11.0 g/L) y un caudal de gas de $0.1 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \text{ h}$. En Sanchís Perucho (2023) se recoge con mayor detalle el control de esta planta o los parámetros de operación empleados. En la Figura 3.1 se puede observar una fotografía de esta planta y en la Figura 3.2 el diagrama de flujo simplificado.



Figura 3.1. Fotografía de la planta piloto de Ultrafiltración. RT: Roto-tamiz. TH: Tanque de homogeneización. BA: Bomba alimentación. UF: Módulo de ultrafiltración. S-UF: Soplante de la Ultrafiltración. BM: Bomba de mezcla. BF: Bomba de filtración. CIP: Tanque de almacenamiento del permeado. LB y LA: Tanques de limpieza básica y ácida, respectivamente.

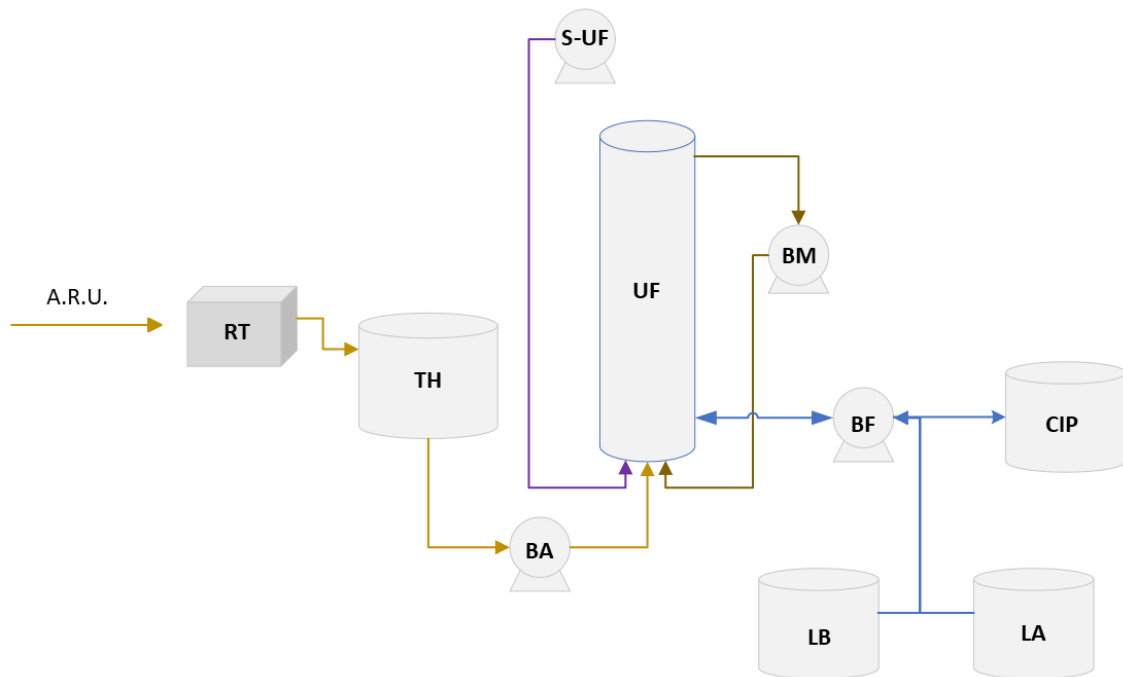


Figura 3.2. Esquema de la planta piloto de Ultrafiltración.

3.2 Analíticas de seguimiento

Para poder alcanzar el objetivo propuesto en esta tesis, se ha necesitado realizar diferentes analíticas de seguimiento y control en todos los estudios experimentales. Las principales analíticas que se han llevado a cabo han sido medidas de Demanda química de oxígeno total y soluble (DQO y DQOs, respectivamente), la demanda biológica de oxígeno total y soluble (DBO y DBOs, respectivamente), nitrógeno total (NT), nitrógeno total soluble (NTs), nitrógeno amoniacal (N-NH₄), fósforo total y total soluble (PT y PTs, respectivamente), cantidad de fósforo en la forma de fosfato (P-PO₄), alcalinidad, turbidez y cationes e iones. Todas las medidas se han realizado siguiendo los procedimientos fijados en APHA (2005). La fracción soluble de las corrientes con sólidos suspendidos ha sido obtenida mediante la filtración a vacío con filtros de fibra de vidrio de 0.45 µm de tamaño de poro (Millipore, Merck). La medida de los nutrientes se ha realizado con el analizador Smartchem 450 (AMS), excepto el NT y NTs que se midieron con el kit 14537 de Merck. Para las DQO colorimétricas se ha empleado el espectrofotómetro Spectroquant® Prove 300 (Merck) y para las muestras con una mayor concentración de DQO se ha empleado el método de determinación por reflujó abierto. Los cationes e iones han sido obtenidos a través del cromatógrafo 919 IC Autosampler plus (Metrohm). El modelo del turbidímetro empleado es el Lovibond Water Testing TB 210 IR.

Para el seguimiento microbiológico de muestras frescas se ha empleado el microscopio óptico Leica DM 2500 con oculares 10x y objetivos 10x y 40x acoplado con una cámara fotográfica que ha permitido tomar imágenes del campo visual. En las medidas con fluorescencia (para las muestras de FISH) también se ha hecho uso de una fuente externa de haluro metálico de mercurio Kubler CODIX (Leica). Para las medidas de FISH se ha seguido la metodología desarrollada por Amann et al. (1990) y se han empleado diferentes sondas según el grupo de bacterias que se deseaba analizar:

- NSO1225 LNA. Para las bacterias Nitrosomonas (AOB) (Mobarry et al., 1996).
- NIT 3. Para identificar las bacterias Nitrobacter (NOB) (Wagner et al., 1996).
- Ntspa 662 y Ntspa 712. Para identificar las bacterias Nitrospira (NOB) (Daims et al., 2001).
- EUB 338. Para detectar la mayoría de las bacterias. Mide a las Eubacterias en general (Daims et al., 1999).

3.3 Referencias

Amann, R. I., Krumholz, L., & Stahl, D. A. (1990). Fluorescent-oligonucleotide probing of whole cells for determinative, phylogenetic, and environmental studies in microbiology. *Journal of Bacteriology*, 172(2). <https://doi.org/10.1128/jb.172.2.762-770.1990>

APHA AWWA WPCF. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater (Centennial). American Public Health Association.

Daims, H., Brühl, A., Amann, R., Schleifer, K. H., & Wagner, M. (1999). The domain-specific probe EUB338 is insufficient for the detection of all bacteria: Development and evaluation of a more comprehensive probe set. *Systematic and Applied Microbiology*, 22(3). [https://doi.org/10.1016/S0723-2020\(99\)80053-8](https://doi.org/10.1016/S0723-2020(99)80053-8)

Daims, H., Nielsen, J. L., Nielsen, P. H., Schleifer, K. H., & Wagner, M. (2001). In Situ Characterization of Nitrospira-Like Nitrite-Oxidizing Bacteria Active in Wastewater Treatment Plants. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(3–12). <https://doi.org/10.1128/aem.67.11.5273-5284.2001>

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. *Applied and Environmental Microbiology*, 62(6). <https://doi.org/10.1128/aem.62.6.2156-2162.1996>

Sanchís Perucho, P. (2023). Direct membrane filtration to boost resource recovery from municipal wastewater. Universitat de Valencia.

Wagner, M., Rath, G., Koops, H. P., Flood, J., & Amann, R. (1996). In situ analysis of nitrifying bacteria in sewage treatment plants. *Water Science and Technology*, 34(1-2–2 pt 1). [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00514-8](https://doi.org/10.1016/0273-1223(96)00514-8)

Capítulo 4. Influencia de los parámetros de operación de la membrana de ultrafiltración en la calidad del permeado

4. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE LA MEMBRANA DE ULTRAFILTRACIÓN EN LA CALIDAD DEL PERMEADO

4.1 Introducción

Los sistemas de depuración de agua residual urbana están tendiendo a la aplicación de sistemas de redirección de carbono que permita valorizar de forma separada la materia orgánica y los nutrientes presentes en el agua residual (Sancho Lacalle, 2018). Entre las diferentes tecnologías para separar la corriente rica en carbono orgánico de la corriente con nutrientes podemos encontrar los procesos de ultrafiltración del agua residual urbana (Ravazzini, 2008). Mediante esta tecnología se genera una corriente donde toda la materia orgánica suspendida se ha concentrado y otra corriente, el permeado, donde se puede encontrar el amonio, el fosfato y parte de la materia orgánica soluble. Por lo tanto, la aplicación de la filtración altera la calidad de la línea principal de aguas (Xiong et al., 2019).

La forma de operar de la membrana puede tener algunas implicaciones en la calidad del permeado, sobre todo en cuanto a degradación de materia orgánica, generación de torta filtrante o solubilización de compuestos orgánicos (Gong et al., 2015, Lateef et al., 2013 y Mezohegyi et al., 2012).

Debido a que esta tesis se enmarcaba dentro del proyecto MEM4REC (Aplicación de la tecnología de membranas para potenciar la transformación de las EDAR actuales en estaciones de recuperación de recursos), financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad, no solo se ha estado investigando la tratabilidad del permeado, sino que también ha sido motivo de estudio las condiciones de operación de la membrana (Sanchís Perucho, 2023) y la digestión anaerobia del rechazo de la membrana (tesis en progreso). Dado que las condiciones de trabajo con la membrana iban a ser modificadas durante todo el periodo experimental de esta tesis, se decidió realizar un estudio previo para conocer si la calidad del permeado iba a sufrir modificaciones asociadas a la forma de operar la membrana. Además, este estudio inicial ha permitido obtener una buena caracterización del permeado necesaria para poder plantear diferentes alternativas de tratamiento.

4.2 Materiales y métodos

4.2.1 Montaje experimental

Los ensayos preliminares se llevaron a cabo en una planta piloto de filtración con un módulo de membranas de ultrafiltración de fibra hueca de PVDF (PURON® Koch Membrane Systems (PUR-PSH31), de 0.03 μm de tamaño nominal de poro). El agua de entrada, tanto decantada como sin decantar, es pretratada con un rototamiz de 0.5 mm de

luz de paso para eliminar elementos que puedan dañar a las membranas. Las membranas permanecen agitadas continuamente gracias a una corriente de aireación desde la parte inferior del módulo. La descripción más detallada de esta planta así como un esquema de sus componentes se ha explicado en el capítulo anterior de 03. Materiales y métodos.

4.2.2 Influencia de las variables de filtración

Los ensayos experimentales se realizaron para conocer la influencia del flujo transmembrana (en litro por metro cuadrado y hora, LMH), del caudal de aire necesario para la agitación de las membranas, de la concentración de sólidos suspendidos en el tanque de filtración, del origen del agua (decantada y sin decantar) y el efecto de la torta filtrante. Para ello, se realizaron tres conjuntos de ensayos formados por 7 experimentos cada uno. Los tres conjuntos de ensayos se diferencian según el origen del agua: decantada o sin decantar y por la concentración de sólidos suspendidos totales de la matriz; 1g/L y 5 g/L. Para el agua sin decantar solo se trabajó a 1 g/L. El conjunto de 7 experimentos se realizó para los tres tipos de influente (agua decantada concentrada a 1 y 5 g SST/l y agua bruta a 1 g SST/L) en la misma forma de acuerdo a la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Orden de los experimentos realizados, según el caudal de gas de agitación de la membrana y flujo de permeado, para los ensayos con agua decantada y sin decantar

	6.9 LMH	12.0 LMH	16.2 LMH
1.25 m ³ /h	E1	E2	E3
0.5 m ³ /h	E4	E5	E6*/E6

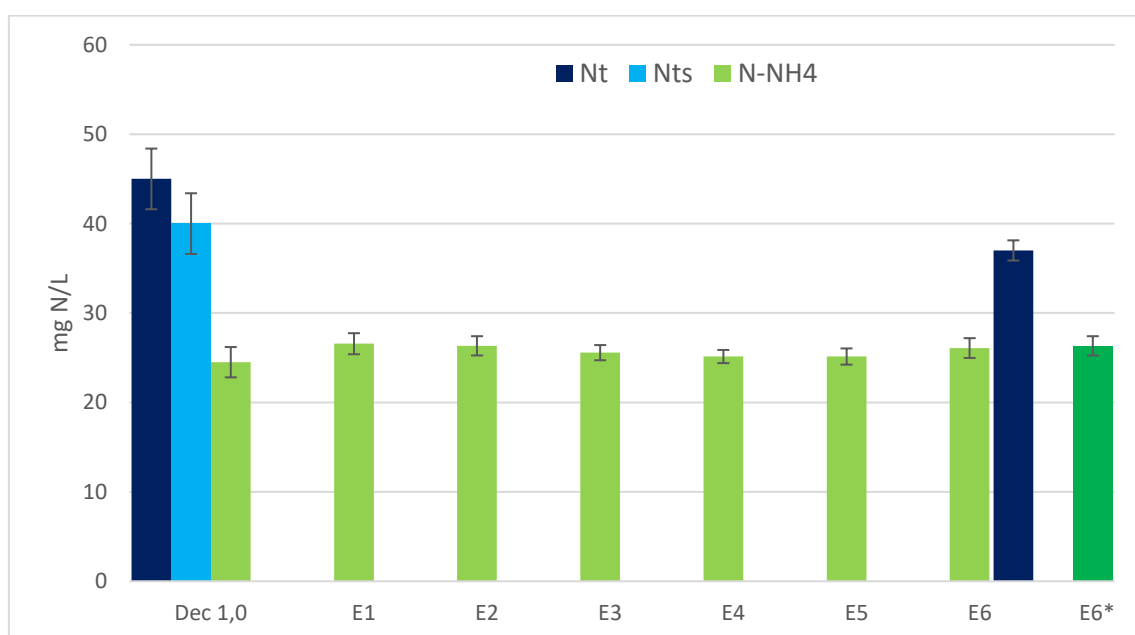
E6*: Muestra tomada al inicio del ensayo, sin desarrollo de torta filtrante

Las muestras de permeado se tomaron tras una hora de operar bajo las condiciones fijadas. Para conocer el efecto de la torta generada sobre la membrana se escogió el ensayo 6. Esto se debe a que bajo las condiciones de trabajo del E6, el mayor flujo transmembrana junto al menor caudal de aireación, permiten generar la mayor torta de filtración. Se comprobó con el gráfico de presión transmembrana que la presión indicaba la presencia de una resistencia en la filtración. Para evaluar el efecto de la torta filtrante, en el ensayo 6 se tomó además una muestra al inicio del ensayo (permeado 6*) cuando todavía no se había podido desarrollar la torta. Una vez concluido el ensayo con las condiciones de estudio, se realizó un contralavado durante 120 segundos a 65 L/h, para eliminar la torta filtrante y asegurar unas buenas condiciones iniciales antes del siguiente ensayo.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Nutrientes

El nitrógeno presentó un comportamiento similar en todos los ensayos debido a su naturaleza. Tal y como se muestra en las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3, el $N-NH_4$ es el principal componente del nitrógeno total del agua residual y la fracción suspendida es minoritaria. Dado que el amonio tiene un tamaño muy inferior al poro de la membrana, este atraviesa la membrana en su totalidad y es recogido en el permeado, sin sufrir ningún tipo de retención o proceso de concentración. Es por ello que la concentración del nitrógeno total soluble y el amonio en el permeado es igual a la que presenta el influente, tal y como se concluye de los resultados del ANOVA (Tabla 4.2 y Tablas del material suplementario S4.1, S4.2), donde no se observa diferencias entre los ensayos, ni por la presencia de torta filtrante (entre los ensayos E6 y E6*). El valor de F (el cual es un parámetro que mide el grado de dispersión de un conjunto de datos en la prueba estadística ANOVA) respecto a la fila muestra (2.94 para agua decantada a 1.0g/L) es menor que el valor crítico para F (4.74), es decir, no hay diferencias significativas respecto al flujo del permeado ya que su dispersión es menor que el valor crítico por encima del cual se atribuye que dicha muestra tiene una alta dispersión asociada a la variables de estudio. Esta conclusión también se puede obtener observando que el valor de probabilidad es mucho mayor a 0.05 (se realizó con una confianza del 95%), es decir, se acepta la hipótesis inicial de que los promedios de los grupos son iguales. En la fila “columna” se puede hacer el mismo análisis y obtener las mismas conclusiones, pero respecto a la influencia del caudal de gas de agitación de la membrana. Por último, con los resultados de la fila “interacción” se comprueba si alguno de los grupos difiere, observándose en este caso que ninguno de ellos lo hace. Este análisis fue válido para los tres ensayos.



Capítulo 4. Influencia de los parámetros de operación de la membrana de Ultrafiltración en la calidad del permeado

Figura 4.1. Concentración del amonio, el nitrógeno total y total soluble en los ensayos con agua decantada concentrada a 1.0 g SST/L

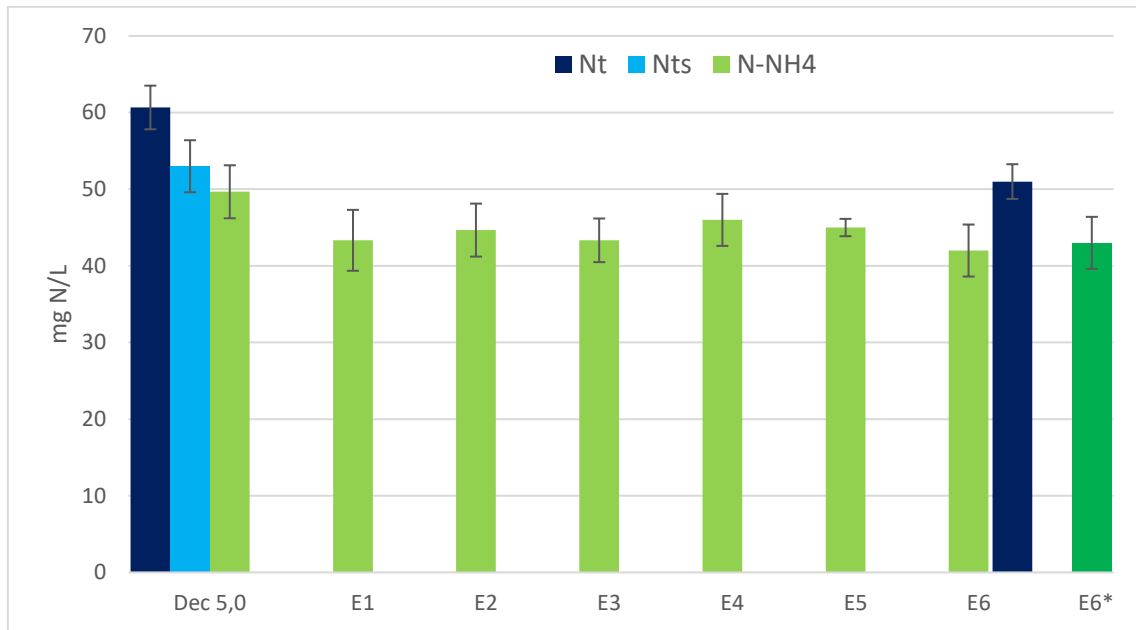


Figura 4.2. Concentración del amonio, el nitrógeno total y total soluble medidas en los ensayos con agua decantada concentrada a 5.0 g SST/L

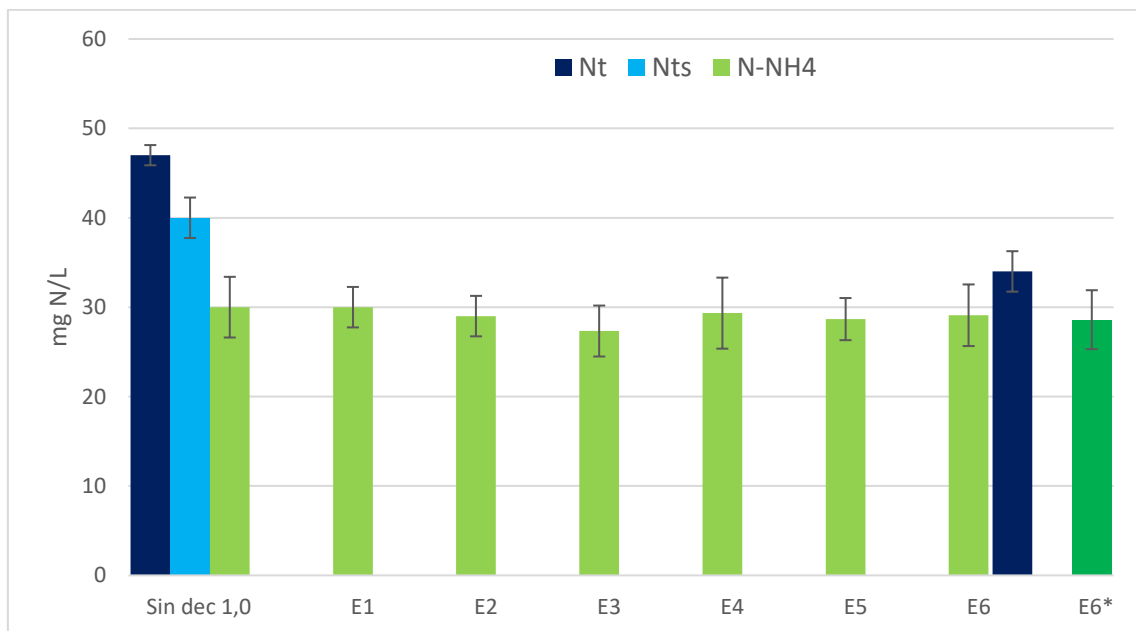


Figura 4.3. Concentración del amonio, el nitrógeno total y total soluble medidas en los ensayos con agua sin decantar concentrada a 1.0 g SST/L

Capítulo 4. Influencia de los parámetros de operación de la membrana de Ultrafiltración en la calidad del permeado

Tabla 4.2. Análisis de la varianza para los promedios NH_4 para los permeados obtenidos en el ensayo con agua decantada a 1.0 g/L

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Muestra	2.24	1	2.24	2.91	0.1	4.74
Columnas	0.045	2	0.02	0.03	0.97	3.89
Interacción	3.40	2	1.70	2.23	0.15	3.89
Dentro del grupo	9.15	12	0.76			
Total	14.83	17				

La reducción del nitrógeno es tan solo de un 10-20%, el asociado al material particulado. Es decir, la calidad del permeado respecto al nitrógeno, y al amonio en particular, no depende de las condiciones de operación de la membrana sino de la calidad del influente. Este hecho ya ha sido constatado por múltiples autores, como por ejemplo Ravazzini et al. (2005) quienes reportaron una retención de tan solo el 5% mientras que Xiong et al. (2019) obtuvieron una retención del 28%, donde a pesar de este porcentaje de reducción, el amonio en el permeado es igual al del influente, reteniéndose únicamente la fracción suspendida. En todos los casos, el nitrógeno en el rechazo corresponde a la fracción suspendida y todo el amonio medido en la entrada se encuentra en el permeado.

Respecto al fósforo, se debería esperar un comportamiento análogo al del nitrógeno, debido a que comparten la misma particularidad respecto a su composición, principalmente está constituido por ortofosfato (P- PO_4), una especie soluble que no es retenida durante la Ultrafiltración. En la Figura 4.4 relativa al ensayo con agua decantada a 5.0 g/l se puede observar este comportamiento, donde el fósforo total solo es reducido en un 30% tras el paso de la filtración. Esta reducción se debe únicamente a la fracción orgánica suspendida del fósforo. Por lo que de forma similar al nitrógeno, en condiciones normales, se puede afirmar que el fósforo medido en el permeado depende de la calidad del influente y no de los parámetros de operación, tal y como indican los resultados del ANOVA donde no se reflejan diferencias entre los ensayos (Tabla 4.3). Es por ello que la capacidad de retención del fósforo que se puede obtener en literatura es tan variada, ya que no depende de la forma de operar si no de la naturaleza del influente. Por ejemplo, podemos encontrar autores que han obtenido una reducción del 20 % en la concentración de fósforo total en el permeado (Ravazzini et al., 2005), mientras que para otros autores, la filtración del agua residual permite reducir en un 36% la concentración de fósforo en el permeado (van Nieuwenhuijzen et al., 2000). En cuanto a los parámetros operacionales, cabe destacar la aplicación de un pretratamiento de coagulación-floculación. Mediante este tratamiento se logra precipitar al P- PO_4 y por ello la reducción de P- PO_4 durante el proceso de filtración puede llegar a valores por encima del 80% (Gong et al., 2018, 2019; Jin et al., 2016).

Capítulo 4. Influencia de los parámetros de operación de la membrana de Ultrafiltración en la calidad del permeado

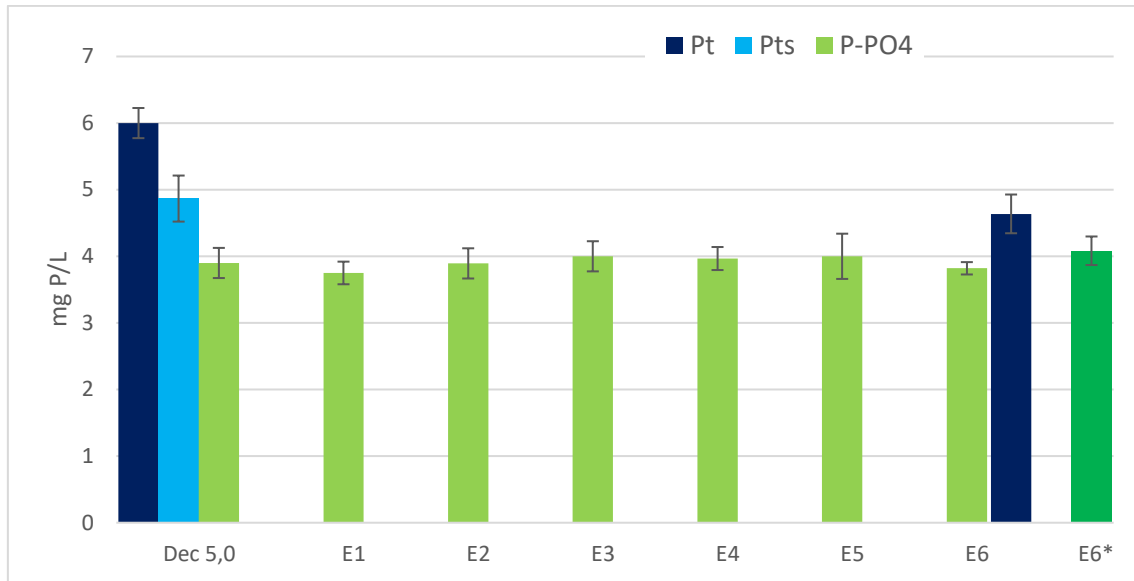


Figura 4.4. Concentración de fosfato, fósforo total y total soluble medidas en los ensayos con agua decantada concentrada a 5,0 g SST/L

Tabla 4.3. Análisis de la varianza para los promedios de P-PO₄ para los permeados obtenidos en el ensayo con agua decantada a 5,0 g/L

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Muestra	0.01	1	0.01	0.28	0.61	4.75
Columnas	0.02	2	0.01	0.32	0.73	3.89
Interacción	0.13	2	0.06	1.70	0.22	3.89
Dentro del grupo	0.45	12	0.04			
Total	0.61	17				

Sin embargo, en los ensayos a 1.0 g/l, tanto para agua decantada como agua bruta, se ha observado otro comportamiento muy diferente. En estos ensayos se ha registrado una gran reducción de P-PO₄ en el permeado, alcanzando concentraciones hasta por debajo de 1 g P-PO₄/L. Esta reducción de P-PO₄ se puede asociar en su totalidad a la precipitación de fósforo, ya que como se observa, en la calidad del influente no hay una mayor proporción de fósforo suspendido que justifique su retención. En estos ensayos el pH de la matriz se elevó considerablemente, por encima de 8.5 unidades de pH, posiblemente asociado a un exceso de aireación que pudo provocar un arrastre del CO₂ y por lo tanto, una basificación del medio. Este exceso de aireación se debió a que tanto el permeado como el concentrado se recirculaban al tanque de alimentación para mantener la concentración de SST en la matriz de filtración, por lo tanto, no hubo apenas renovación del medio y este fue sometido a un *stripping* continuo. Este medio básico, asociado a aguas con elevada alcalinidad y dureza, han podido provocar la precipitación del P-PO₄, tal y como se muestra en las Figuras 4.5 y 4.6. En el ensayo con agua decantada a 5.0 g SST/L se renovó

constantemente el medio para eliminar este problema de *stripping* de CO₂; además, esta forma de operar se asemeja a la situación que tendrá después en los ensayos en continuo.

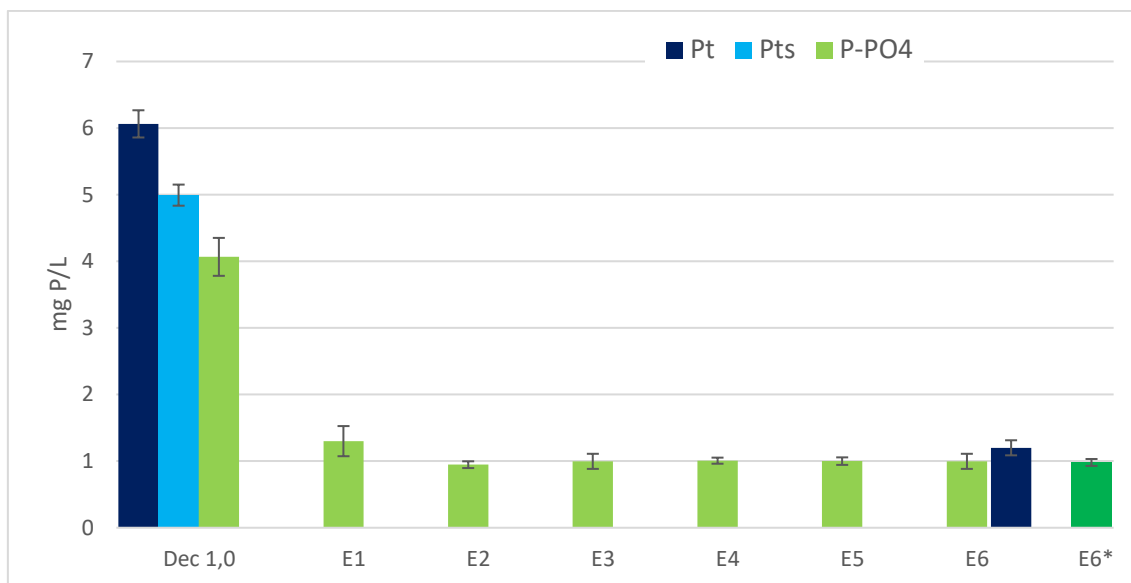


Figura 4.5. Concentración del fosfato, fósforo total y total soluble medidas en los ensayos con agua decantada concentrada a 1.0 g SST/L

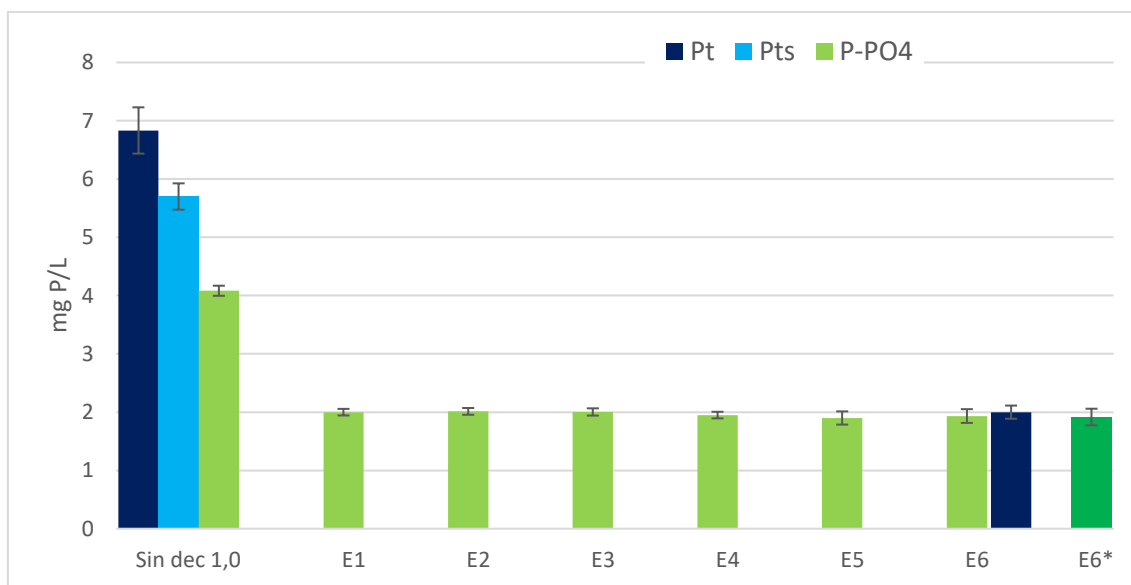


Figura 4.6. Concentración del fosfato, fósforo total y total soluble medidas en los ensayos con agua sin decantar concentrada a 1.0 g SST/L

4.3.2 Materia orgánica y turbidez

Es posible explicar el comportamiento de la materia orgánica de forma general, ya que de los tres ensayos se pueden extraer las mismas conclusiones. En primer lugar, cabe destacar la gran retención de DQO durante los ensayos (Figuras 4.7 4.8 y 4.9). En todos ellos se ha logrado retener más del 70% de la DQO de entrada, demostrando la gran capacidad de este sistema como tecnología de redirección de carbono, ya que la retención

de nutrientes está muy lejos de estos valores. Los valores de retención de DQO se encuentran dentro de los intervalos obtenidos por otros autores, alcanzando una disminución de la DQO en el permeado de entre el 66% al 96% (los valores más elevados corresponden a sistemas con una etapa previa de coagulación) (Jin et al., 2015, Abdessemed & Nezzal, 2002 y Gong et al., 2015). Para efectos de la tratabilidad del permeado, solo interesa conocer la concentración de DQO en el permeado y el porcentaje de reducción tras la filtración. Sin embargo, sería interesante analizar la corriente concentrada para asegurar que la materia orgánica se está reteniendo y no está siendo degradada aerobiamente, ya que en condiciones normales de operación se puede alcanzar valores del 12- 25% de mineralización (Lateef et al., 2013 y Gong et al., 2019) o incluso de más del 50% si no se está llevando a cabo una estrategia adecuada para limitar la actividad biológica (Rulkens et al., 2005).

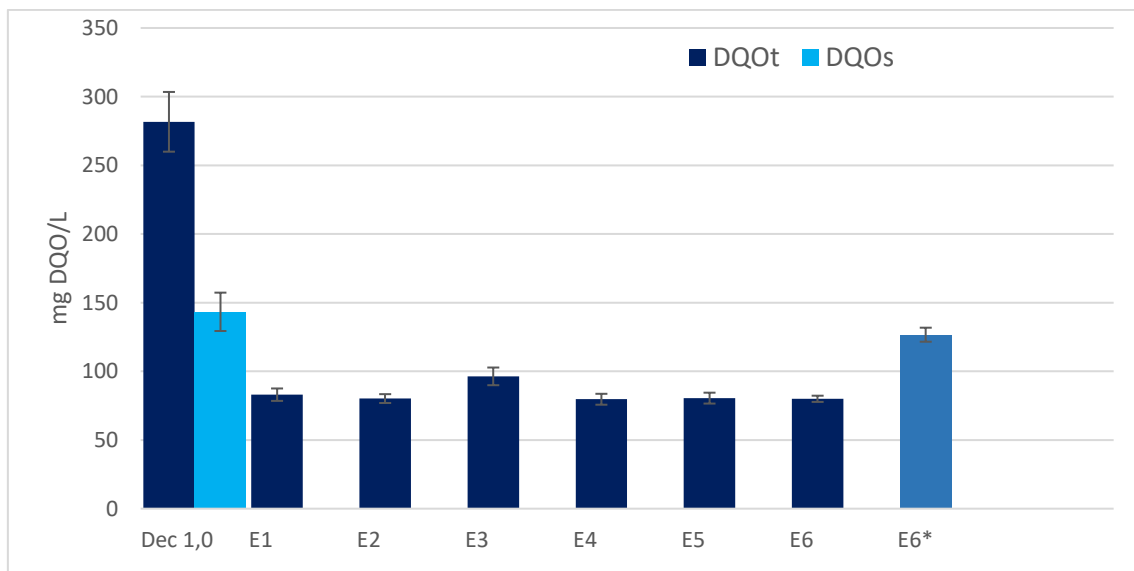


Figura 4.7. Concentración de DQOt y DQOs en las distintas corrientes del ensayo con agua decantada concentrada a 1.0 g SST/L

Capítulo 4. Influencia de los parámetros de operación de la membrana de Ultrafiltración en la calidad del permeado

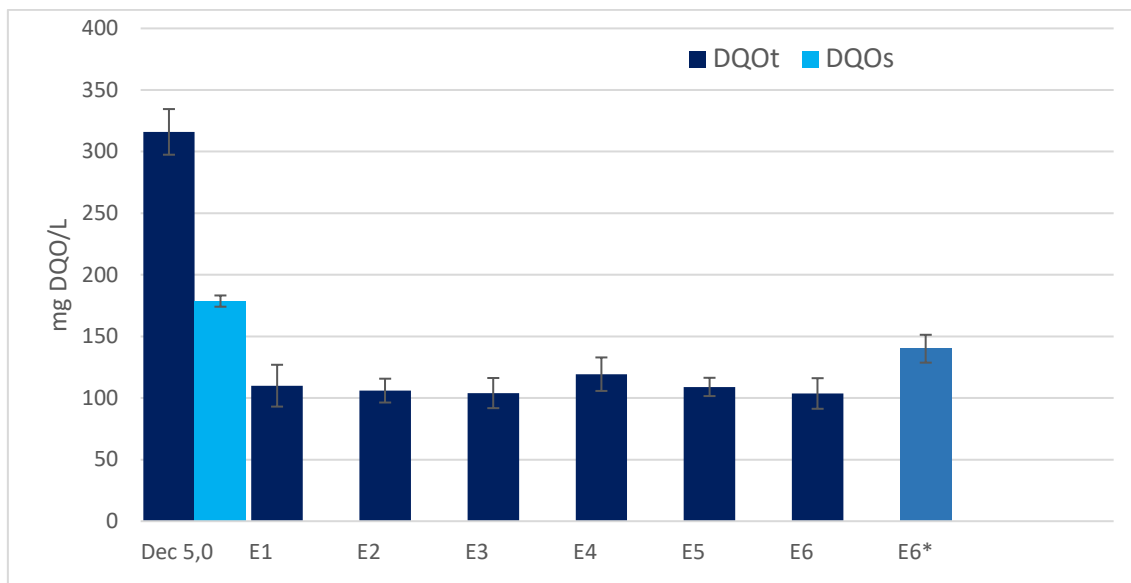


Figura 4.8. Concentración de DQOt y DQOs en los distintos permeados obtenidos al trabajar con agua decantada concentrada a 5.0 g SST/L

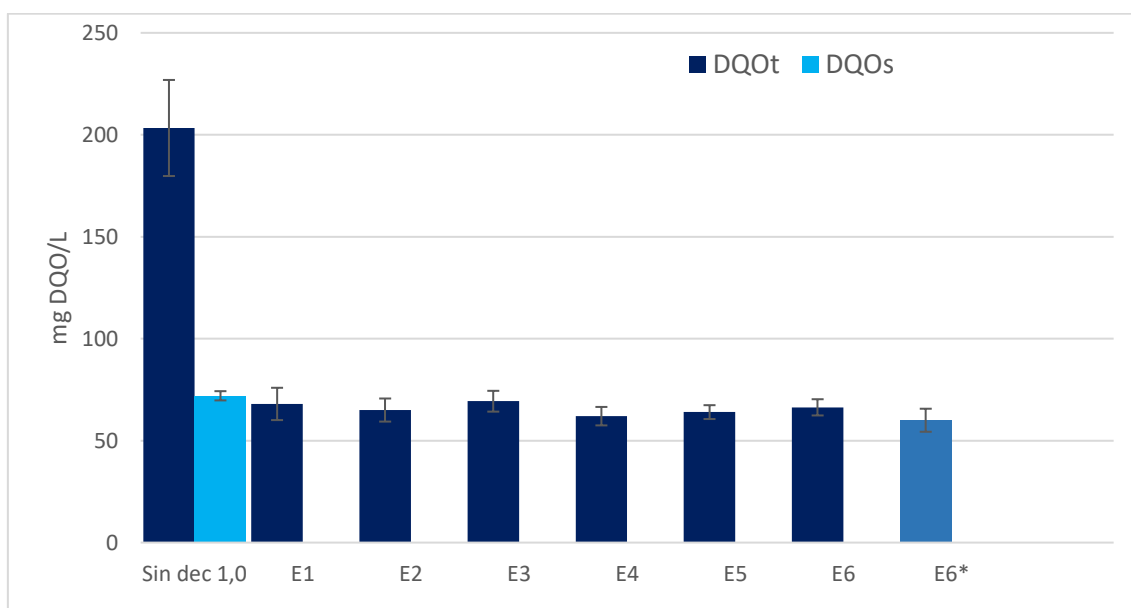


Figura 4.9. Concentración de DQOt y DQOs en los distintos permeados obtenidos al trabajar con agua sin decantar concentrada a 1.0 g SST/L

En base a los datos obtenidos en el ANOVA (Tablas 4.4, S4.3, y S4.4) la reducción de DQO (o lo que es lo mismo, la calidad del permeado) no difiere para las distintas condiciones de operación, al igual que ocurriría con el resto de especies solubles analizadas. Por otro lado, es importante resaltar que no solo sufre una reducción de concentración la fracción suspendida, si no que esta reducción también se observa en la fracción soluble. En los ensayos con agua decantada (Figura 4.7 y 4.8) se observa cómo la DQOs soluble de la entrada es reducida en un 40% respecto al valor de DQOt del permeado obtenido. Esto se debe a dos motivos, el primero de ellos se debe a la metodología empleada para

la determinación de la DQOs en el laboratorio. Para obtener este valor se hace pasar la muestra por un filtro de 0.45 μ m, mientras que los permeados son obtenidos mediante la filtración a 0.03 μ m. Sin embargo, en base a los estudios de caracterización de la materia orgánica realizados por J. V. Hunter and H. Heukelekian (1965) y van Nieuwenhuijzen et al. (2004) sólo entre el 6 y el 14 % de la materia orgánica tiene un tamaño comprendido entre 1-0.001 μ m y sin embargo la reducción observada es mayor. Por lo que esta diferencia se puede entender analizando las muestras de permeado 6 y 6*, es decir, con y sin torta filtrante. Como se puede apreciar en los ensayos con agua decantada (Figuras 4.7 y 4.8), en las muestras donde la torta filtrante todavía no se ha desarrollado la DQO medida es similar a la DQOs del influente, mientras que, tras el desarrollo de la torta, la DQO del permeado se ve reducida. Es decir, la torta filtrante está ejerciendo de filtro adicional para la retención de la materia orgánica, debido a su naturaleza.

Tabla 4.4. Análisis de la varianza para los promedios DQO para los permeados obtenidos en el ensayo con agua decantada a 1.0 g/L

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Muestra	48.35	1	48.35	1.21	0.29	4.75
Columns	15.25	2	7.63	0.19	0.83	3.89
Interacción	18.69	2	9.35	0.23	0.79	3.89
Dentro del grupo	478.83	12	39.90			
Total	561.13	17				

Para confirmar esta información se realizó un ANOVA a los resultados obtenidos para los permeados (Tablas 4.5, S4.5, y S4.6). En los ANOVAs con agua decantada el valor de F y el valor de probabilidad indican claramente que hay diferencias significativas respecto al promedio de los dos grupos estudiados; permeado con y sin torta filtrante. Sin embargo, en el ensayo con agua bruta se extrae la conclusión opuesta, no hay diferencias entre las medias de los dos grupos. En el ensayo con agua bruta el efecto de la ausencia de torta filtrante no se pudo observar, posiblemente debido a que este influente presenta un tamaño de partícula promedio más elevado que el agua decantada y por lo tanto la generación de una torta filtrante efectiva es prácticamente instantánea (Figura 4.9). Del análisis del ANOVA se desprende que no hay variación significativa asociada a los parámetros de operación de los ensayos, pero sí que hay un cambio significativo debido al efecto de la torta filtrante.

Capítulo 4. Influencia de los parámetros de operación de la membrana de Ultrafiltración en la calidad del permeado

Tabla 4.5. Análisis de la varianza para los promedios DQO en permeados con y sin torta filtrante par el ensayo con agua decantada a 1.0 g/L

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	3266.67	1	3266.67	115.98	0.00	7.71
Dentro de los grupos	112.67	4	28.17			
Total	3379.33	5				

Teniendo en cuenta el total de 18 permeados analizados (excluyendo de este cálculo los permeados sin torta de filtración), se obtiene que el permeado del proceso de ultrafiltración de agua residual presenta un ratio de 2.66 ± 0.21 mg DQO/mg N. Como se puede ver en la Tabla 4.6, el ratio obtenido en este estudio corresponden al ratio que han determinado otros autores sin emplear un proceso de coagulación/adsorción previo. Cabe destacar que la variabilidad de los datos encontrados en bibliografía también está sujeta a las características del agua residual de entrada.

Tabla 4.6. Ratios DQO/N obtenidos en permeados del agua residual urbana

Tabla 4.6. Ratios DQO/N obtenidos en permeados del agua residual urbana				
DQO (mg DQO/L)	N-NH ₄ (mg N-NH ₄ /L)	DQO/N (mg DQO/mg N-NH ₄)	Coagulación/ Adsorción	Referencia
90.7 ± 11.4	34.8 ± 5.0	2.66 ± 0.21	No	Esta tesis
78.0	30.3	2.57	No	(Ravazzini et al., 2005)
138	39.4	3.50	No	(Ravazzini et al., 2005)
86.0	25.2	3.41	No	(Rulkens et al., 2005)
210	60.0	3.50	No	(van Nieuwenhuijzen et al., 2000)
113	33.6	3.36	No	(Xiong et al., 2019)
39.7	21.4	1.86	Sí	(Jin et al., 2016)
19.0	16.5	1.15	Sí	(Gong et al., 2017)
32.7	23.4	1.40	Sí	(Gong et al., 2018, 2019)

Como este sistema permite generar un permeado exento de sólidos, no es de extrañar que el efluente obtenido presenta una turbidez por debajo de 1 NTU. Las Figuras 4.10 y 4.11, muestran el color de la muestra de agua decantada concentrada a 5.0 g/l y agua sin decantar concentrada a 1.0 g/l, respectivamente, y la calidad óptica de los respectivos permeados.

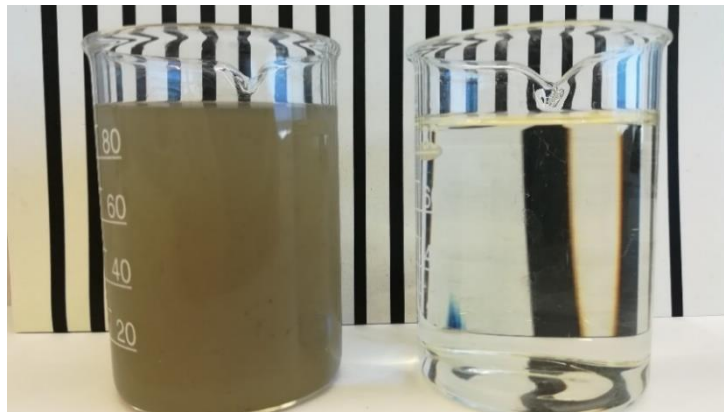


Figura 4.10. Agua decantada a 5.0 g/l y permeado obtenido tras el proceso de ultrafiltración

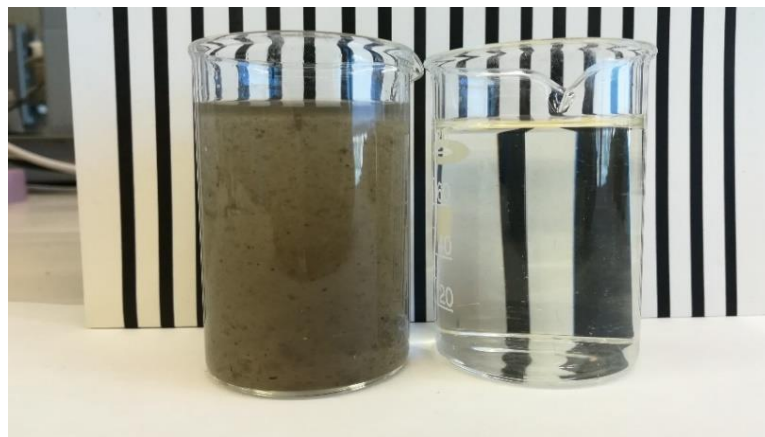


Figura 4.11. Agua sin decantar a 1.0 g/l y permeado obtenido tras el proceso de ultrafiltración

4.5 Conclusiones

De este conjunto de ensayos se deduce que las condiciones de operación con las que se trabajó en la planta de ultrafiltración no afectaron a la calidad del permeado obtenido. Este hecho es importante dado que la planta piloto de ultrafiltración estuvo siendo sometida a diferentes condiciones de trabajo con el fin de obtener la configuración óptima a largo plazo. Es decir, la investigación realizada en la planta de ultrafiltración no afectó a la presente tesis.

El permeado solamente se verá afectado por la calidad del influente al proceso de filtración. Al tratarse de un agua residual urbana real con carga de agua industrial, las

alternativas de tratamiento propuestas también se verán afectadas por esta variabilidad, lo cual permite conocer el grado de funcionamiento de las propuestas bajo diferentes escenarios, como fluctuaciones estacionales (debido al descenso de la actividad productiva durante el verano y la llegada del turismo) o variaciones de menor escala temporal (como la variación diaria de la carga contaminante, las variaciones semanales por el cese de actividad industrial en los días de descanso o los periodos de lluvia, en especial de gota fría).

La torta filtrante generada tiene un efecto sobre la reducción de DQO, permitiendo que se retenga una fracción de la DQOs (40 %). De esta manera, la cantidad de DQO que se retiene y es enviada a digestión anaerobia llega a ser de más del 70% de la DQO_t de la entrada. Debido a que el margen de retención de nutrientes es bastante inferior (menos del 20% para el nitrógeno y del 33% para el fósforo) se puede afirmar que la ultrafiltración es un buen sistema de redirección de carbono, con la particularidad de que se genera una corriente completamente exenta de sólidos suspendidos.

De esta desigual retención de DQO y N-NH₄ se obtiene que el ratio DQO/N pasa de ser del orden de 6.7 gDQO/gN en el influente a 2.66 gDQO/gN en el permeado. Este cambio en la calidad del agua respecto a un sistema convencional de decantación genera la necesidad de plantear nuevas alternativas de tratamiento capaces de aprovechar las ventajas de la filtración; un permeado que cumple los requisitos de vertido respecto a la DQO y ausencia de sólidos suspendidos totales. Por ello, se propone un estudio inicial del proceso de desnitrificación-nitrificación, con el fin de conocer cuál su máxima capacidad de tratamiento. Tras estudiar esta alternativa se probará la eficacia de un proceso de nitrificación parcial + proceso Anammox, ya que este sistema no necesita de la presencia de materia orgánica para la eliminación de nitrógeno. Paralelamente se estudiará otra vía enfocada a la recuperación del nitrógeno: intercambio catiónico seguido de un contactor de membranas. Estas tecnologías funcionan mejor en ausencia de sólidos suspendidos (requisito que cumple el permeado) y únicamente se centran en la recuperación del N-NH₄, lo cual no es un problema ya que la DQO cumple los requisitos de vertido y el N-NH₄ es prácticamente el 100% de todo el nitrógeno del permeado.

4.6 Referencias

- Abdessemed, D., & Nezzal, G. (2002). Treatment of primary effluent by coagulation-adsorption-ultrafiltration for reuse. *Desalination*, 152(1–3), 367–373. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)01085-8](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)01085-8)
- Gong, H., Jin, Z., Wang, X., & Wang, K. (2015). Membrane fouling controlled by coagulation/adsorption during direct sewage membrane filtration (DSMF) for organic matter concentration. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 32, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.01.002>
- Gong, H., Jin, Z., Xu, H., Wang, Q., Zuo, J., Wu, J., & Wang, K. (2018). Redesigning C and N mass flows for energy-neutral wastewater treatment by coagulation adsorption enhanced membrane (CAEM)-based pre-concentration process. *Chemical Engineering Journal*, 342, 304–309. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.02.086>
- Gong, H., Jin, Z., Xu, H., Yuan, Q., Zuo, J., Wu, J., & Wang, K. (2019). Enhanced membrane-based pre-concentration improves wastewater organic matter recovery: Pilot-scale performance and membrane fouling. *Journal of Cleaner Production*, 206, 307–314. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.09.209>
- Gong, H., Wang, Z., Zhang, X., Jin, Z., Wang, C., Zhang, L., & Wang, K. (2017). Organics and nitrogen recovery from sewage via membrane-based pre-concentration combined with ion exchange process. *Chemical Engineering Journal*, 311, 13–19. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.11.068>
- J. V. Hunter and H. Heukelekian. (1965). The Composition of Domestic Sewage Fractions. *Water Environment Federation*, 37(8), 1142–1163. <https://doi.org/10.2307/25035344>
- Jin, Z., Gong, H., Temmink, H., Nie, H., Wu, J., Zuo, J., & Wang, K. (2016). Efficient sewage pre-concentration with combined coagulation microfiltration for organic matter recovery. *Chemical Engineering Journal*, 292, 130–138. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.02.024>
- Jin, Z., Gong, H., & Wang, K. (2015). Application of hybrid coagulation microfiltration with air backflushing to direct sewage concentration for organic matter recovery. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 824–831. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2014.10.038>
- Lateef, S. K., Soh, B. Z., & Kimura, K. (2013). Direct membrane filtration of municipal wastewater with chemically enhanced backwash for recovery of organic matter. *Bioresource Technology*, 150, 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.111>
- Mezohegyi, G., Bilad, M. R., & Vankelecom, I. F. J. (2012). Direct sewage up-concentration by submerged aerated and vibrated membranes. *Bioresource Technology*, 118, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.022>

Ravazzini, A. M. (2008). Crossflow Ultrafiltration of Raw Municipal Wastewater investigations using PVDF tubular membranes. PhD Thesis. Politecnico di Milano.

Ravazzini, A. M., van Nieuwenhuijzen, A. F., & van der Graaf, J. H. M. J. (2005). Direct ultrafiltration of municipal wastewater: Comparison between filtration of raw sewage and primary clarifier effluent. *Desalination*, 178(1-3 SPEC. ISS.), 51–62. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.028>

Rulkens, W., van Houten, R., Futselaar, H., Temmink, H., Bruning, H., Grolle, K., Bisselink, R., & Brouwer, H. (2005). Innovative Concept for sustainable treatment of municipal wastewater. In IWA Publishing (Ed.), *Proceedings of IWA Conference Wastewater Reclamation and Reuse for Sustainability*.

Sanchís Perucho, P. (2023). Direct membrane filtration to boost resource recovery from municipal wastewater. Universitat de Valencia.

Sancho Lacalle, I. (2018). Towards the wastewater treatment plant of the future : integration of carbon redirection and nitrogen recovery technologies. Universitat Politècnica de Catalunya.

van Nieuwenhuijzen, A. F., Evenblij, H., & van der Graaf, J. H. J. M. (2000). Direct Wastewater Membrane Filtration for Advanced Particle Removal from Raw Wastewater. In *Chemical Water and Wastewater Treatment VI* (pp. 235–244). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-59791-6_22

van Nieuwenhuijzen, A. F., van der Graaf, J. H. J. M., Kampschreur, M. J., & Mels, A. R. (2004). Particle related fractionation and characterisation of municipal wastewater. *Water Science and Technology*, 50(12), 125–132. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0704>

Xiong, J., Yu, S., Hu, Y., Yang, Y., & Wang, X. C. (2019). Applying a dynamic membrane filtration (DMF) process for domestic wastewater preconcentration: Organics recovery and bioenergy production potential analysis. *Science of the Total Environment*, 680, 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.080>

4.7 Material suplementario

Tabla S 4.1. Análisis de la varianza para los promedios de NH_4 para los permeados obtenidos en el ensayo con agua decantada a 5.0 g/L

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Muestra	1.39	1	1.39	0.18	0.68	4.75
Columnas	17.44	2	8.72	1.11	0.36	3.89
Interacción	12.11	2	6.06	0.77	0.48	3.89
Dentro del grupo	94.00	12	7.83			
Total	124.94	17				

Tabla S 4.2. Análisis de la varianza para los promedios de NH_4 para los permeados obtenidos en el ensayo con agua sin decantar a 1.0 g/L

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Muestra	0.29	1	0.29	0.04	0.84	4.75
Columnas	6.35	2	3.18	0.47	0.63	3.89
Interacción	5.22	2	2.61	0.39	0.69	3.89
Dentro del grupo	80.54	12	6.71			
Total	92.41	17				

Tabla S 4.3. Análisis de la varianza para los promedios DQO para los permeados obtenidos en el ensayo con agua decantada a 5.0 g/L

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Muestra	72.00	1	72.00	0.60	0.45	4.75
Columnas	364.33	2	182.17	1.51	0.26	3.89
Interacción	72.33	2	36.17	0.30	0.75	3.89
Dentro del grupo	1445.33	12	120.44			
Total	1954.00	17				

Capítulo 4. Influencia de los parámetros de operación de la membrana de Ultrafiltración en la calidad del permeado

Tabla S 4.4. Análisis de la varianza para los promedios DQO para los permeados obtenidos en el ensayo con agua sin decantar a 1.0 g/L

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Muestra	50.00	1	50.00	2.28	0.16	4.75
Columnas	38.78	2	19.39	0.88	0.44	3.89
Interacción	19.00	2	9.50	0.43	0.66	3.89
Dentro del grupo	263.33	12	21.94			
Total	371.11	17				

Tabla S 4.5. Análisis de la varianza para los promedios DQO en permeados con y sin torta filtrante par el ensayo con agua decantada a 5.0 g/L

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	1980.17	1	1980.17	17.97	0.01	7.71
Dentro de los grupos	440.67	4	110.17			
Total	2420.83	5				

Tabla S 4.6. Análisis de la varianza para los promedios DQO en permeados con y sin torta filtrante par el ensayo con agua sin decantar a 1.0 g/L

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	60.17	1	60.17	3.22	0.15	7.71
Dentro de los grupos	74.67	4	18.67			
Total	134.83	5				

Capítulo 5. Estudio de la viabilidad del proceso de nitrificación – desnitrificación con el permeado de ultrafiltración del agua residual urbana

5. ESTUDIO DE LA VIABILIDAD DEL PROCESO DE NITRIFICACIÓN – DESNITRIFICACIÓN CON EL PERMEADO DE ULTRAFILTRACIÓN DEL AGUA RESIDUAL URBANA

5.1 Introducción

El permeado de la ultrafiltración del agua residual presenta una reducción en la concentración de DQO respecto al valor a la entrada al proceso de filtración, pero el amonio mantiene su concentración. Esto provoca que la ratio DQO/N se vea alterada respecto a los valores convencionales en la línea principal de aguas. El proceso de nitrificación /desnitrificación demanda una ratio de al menos 4.34 mg DQO/mg N (Carrera et al., 2004). Con el fin de poder aprovechar al máximo las infraestructuras presentes en las EDARs actuales, se ha querido estudiar la viabilidad del proceso convencional de nitrificación / desnitrificación para eliminar el nitrógeno presente en el permeado trabajando con el permeado del proceso de ultrafiltración con una ratio de 2.66 mg DQO/mg N. Se han estudiado diferentes configuraciones en el reactor con el fin de obtener aquella que pueda ofrecer una adecuada calidad del efluente.

5.2 Materiales y métodos

5.2.1 Montaje a escala laboratorio

Para los ensayos de nitrificación/desnitrificación se ha empleado un reactor biológico de tipo SBR (de las siglas en inglés *Sequencing Batch Reactor*) de hasta 14 L de volumen útil. La agitación del reactor fue mecánica y se empleó una sonda de oxígeno Cellox® 325 en un oxímetro Oxi 3310 de WTW y una sonda de pH Consort SP10T en un Consort C3051. El influente empleado en todos los ensayos fue el permeado del proceso de ultrafiltración del agua residual. Mediante una soplante externa se mantuvo la concentración de oxígeno dentro de las consignas establecidas para cada ensayo. Un sistema de control programado en un ordenador sirvió para automatizar el proceso por completo y permitir el registro del oxígeno y del pH del reactor. Se empleó ácido acético tamponado como fuente de carbono externa en los ensayos que lo requería. El correcto suministro de esta materia orgánica se garantizó mediante la evolución del peso del recipiente que contenía el ácido acético. Este recipiente se encontraba cerrado con un filtro, para evitar la contaminación debido al ambiente de trabajo. Para asegurar que el acético no se degradaba en el recipiente por la acción bacteriana de una posible contaminación, se vaciaba y lavaba con elevada frecuencia. De forma general, los ciclos de trabajo estaban conformados por una etapa de alimentación, una fase anóxica, una fase aerobia, sedimentación y vaciado por gravedad. En la Figura 5.1 y 5.2 se muestra un

esquema del montaje, resaltando en línea discontinua el módulo opcional del suministro de ácido acético y una fotografía del montaje inicial.

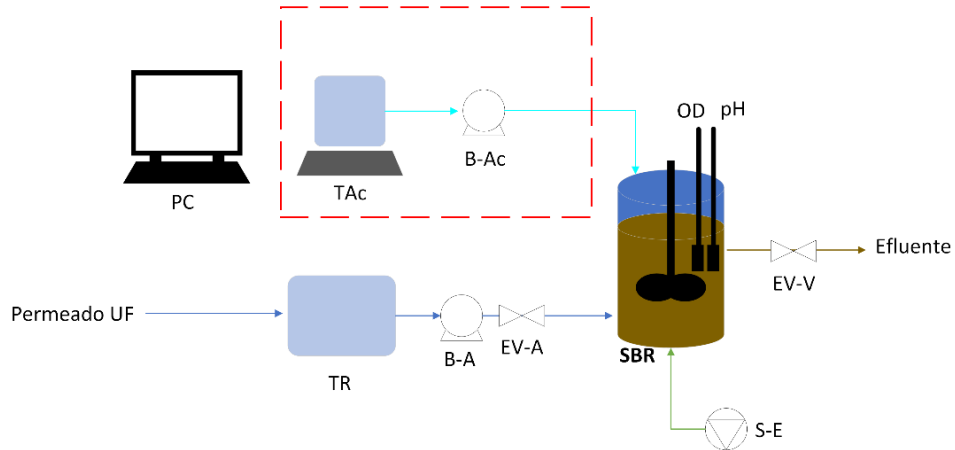


Figura 5.1. Diagrama de los montajes empleados para los ensayos de desnitrificación sin acético y con acético (donde se incluyen los elementos en el recuadro rojo). TR: Tanque de regulación. B-A y EV-A: Bomba y electroválvula de alimentación. S-E: Soplante externa. SBR: Reactor SBR. OD y pH: sondas de registro. EV-V: Electroválvula de vaciado. Tac: Tanque de acético sobre balanza. B-Ac: Bomba dosificadora de acético.



Figura 5.2. Fotografía del montaje inicial.

5.2.2 Desnitrificación simultánea

En primer lugar, se probó a estudiar el proceso de nitrificación-desnitrificación simultánea (NDS). Para ello, se estableció que toda la fase de reacción fuese aerobia y además, se fijó una consigna de oxígeno baja. La baja concentración de oxígeno se

estableció para fomentar la vía de la desnitrificación de la materia orgánica, dado que las bacterias heterótrofas prefieren consumir la materia orgánica mediante el oxígeno, ya que es una vía más eficaz. Se estableció un volumen de intercambio del 43% del volumen del reactor, es decir, se intercambiaron 7 L por ciclo, trabajando con un volumen de 13 L. Debido a que el permeado de la Ultrafiltración no presenta sólidos suspendidos, se pudo trabajar con TRC elevados. El TRH se fijó en 11.3 horas. Un resumen de las condiciones de trabajo se muestra en la Tabla 5.1

Tabla 5.1. Parámetros de operación del reactor en NDS

%Volumen intercambiado	43
TRC (d)	20
TRH (h)	11
Días de ensayo	22
OD (mg O₂/L)	0.15-0.5
Temperatura (°C)	22-26

5.2.3 Desnitrificación convencional

Para el estudio del proceso convencional de nitrificación- desnitrificación se mantuvieron inicialmente los mismos parámetros de operación que en el proceso de desnitrificación simultánea (TRC, TRH y OD), para poder conocer el grado de mejora en el aprovechamiento de la materia orgánica de un sistema respecto a otro. La fase de reacción se modificó y se dividió en una fase anóxica con una duración del 25% de la duración de un ciclo y el resto la fase aerobia. Este ensayo será referido como E-ND (nitrificación - desnitrificación)

Tras este primer ensayo se añadió una fuente de carbono orgánica externa, con el fin de asegurar sustrato suficiente para las bacterias desnitrificantes y comprobar que su baja actividad era una limitación por sustrato y no por las condiciones de trabajo o por la naturaleza del influente (E-ND-Ac). Para ello, se incorporó al control un sistema para dosificar ácido acético en cantidades estequiométricas en base a las últimas medidas obtenidas para el N-NH₄ y la DQO del permeado. De esta manera, se buscaba suministrar la cantidad de materia orgánica restante necesaria para que todo el N-NO₃ generado, debido a la oxidación del N-NH₄, fuese consumido. Para el balance de materia orgánica necesaria se aplicó la relación teórica de 3.7g DQO/g N, el cual es calculado para el acético, pero por simplificaciones se asumió también para la matriz orgánica presente en el permeado. Para descartar que el problema de la baja desnitrificación estuviera asociado a los parámetros de operación, estos se mantuvieron constantes.

Por último, se realizaron una serie de ensayos para determinar la importancia de la forma de alimentar el permeado en un reactor SBR. Para ello, se redujo inicialmente el volumen intercambiado del 43% al 23%, es decir, 3L de alimento sobre un total de 13 L de volumen de trabajo (E-ND-Vo). Debido a modificaciones realizadas por el número de ciclos diarios, el TRH fue de 13.0 horas. La elección de este cambio de porcentaje de volumen intercambiado se hizo en base a los resultados obtenidos por simulación en Matlab.

Después se modificó la forma de alimentar el reactor. Mientras que hasta este punto la alimentación se realizaba una vez por ciclo, se decidió trabajar con una alimentación escalonada. Se alimentó el reactor tres veces por ciclo (E-ND-3E). Estas alimentaciones fueron seguidas por la fase de reacción, y al término de la tercera alimentación y fase de reacción, se procedía a la sedimentación y vaciado. Antes de llevar a cabo experimentalmente esta idea, se comprobó su correcto funcionamiento en Matlab. Tanto el TRC como el OD se mantuvieron, pero el TRH en este caso se logró reducir a 11h y el porcentaje de alimento fue de 9%, 8 % y 7% en cada etapa de alimentación.

5.2.4 Microbiología

Para la visualización de las muestras microbiológicas en fresco se empleó un microscopio óptico de la marca Leica con oculares 10 x y objetivos 10x y 40x lo cual permitió observar las muestras ampliadas 200 y 400 veces, según la combinación. Los protozoos han sido identificados al nivel de género o especie, según los conocimientos adquiridos y la capacidad para la identificación de los organismos empleando las guías Rodríguez et al. (2008) y EGEVASA (1998). Los metazoos únicamente han sido distinguidos al nivel de género, ya que la información que ofrecen como bioindicadores suele ser registrada a este nivel.

Periódicamente se fueron observando muestras del reactor para conocer la estructura del flóculo e identificar a los principales protozoos y metazoos predominantes o particulares de cada ensayo. Se ha llevado la siguiente distinción:

- Amebas con y sin teca.
- Flagelados de gran tamaño o pequeño tamaño, marcando el umbral en los 20 μ m.
- Ciliados hipótricos
- Ciliados Filofaríngeos
- Ciliados suctores
- Escuticociliados
- Ciliados pétricos
- Haptoridos
- Metazoos

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Desnitrificación simultánea

Durante este ensayo se observó una desnitrificación inferior al 10% del nitrógeno total presente al inicio de la fase aerobia (Figura 5.3). La máxima reducción de concentración de nitrógeno en un ciclo fue de 4.1 mg N/L. El efluente vertido bajo este sistema no cumple los límites de descarga de la Directiva 91/271/CEE respecto a zonas sensibles, ya que no se alcanzan los requisitos de porcentaje de eliminación y tampoco se cumple con la concentración de nitrógeno máxima permitida (15 y 10 mg N/L según la zona donde se vierta). Como se muestra en la Figura 5.4, el nitrógeno principalmente es cambiado de forma, de N-NH₄ a N-NO₃ mediante la oxidación de las bacterias nitrificantes, pero apenas es consumido en el proceso de desnitrificación.

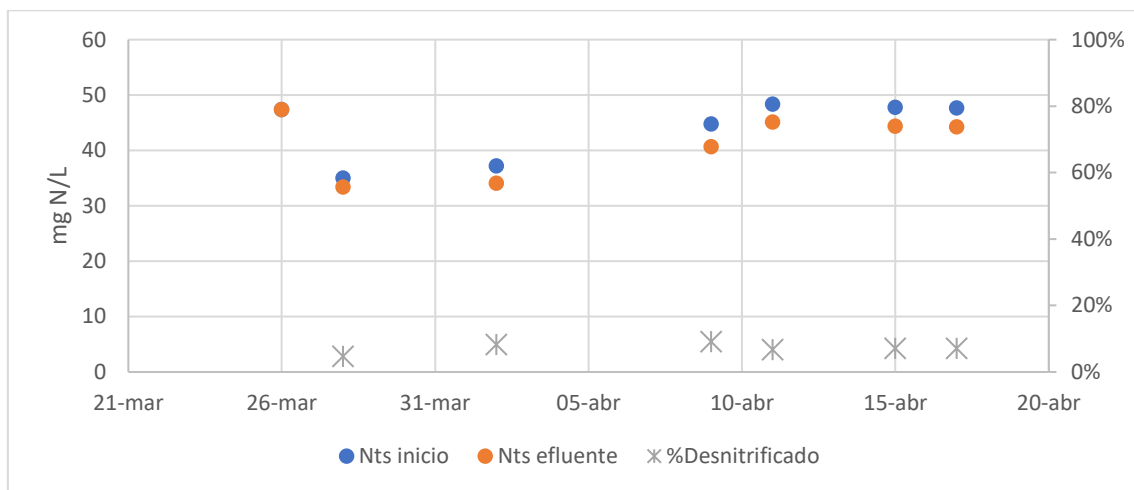


Figura 5.3. Evolución del nitrógeno total a la entrada y salida del reactor y el porcentaje de nitrógeno eliminado en el ensayo de Nitrificación – Desnitrificación simultánea

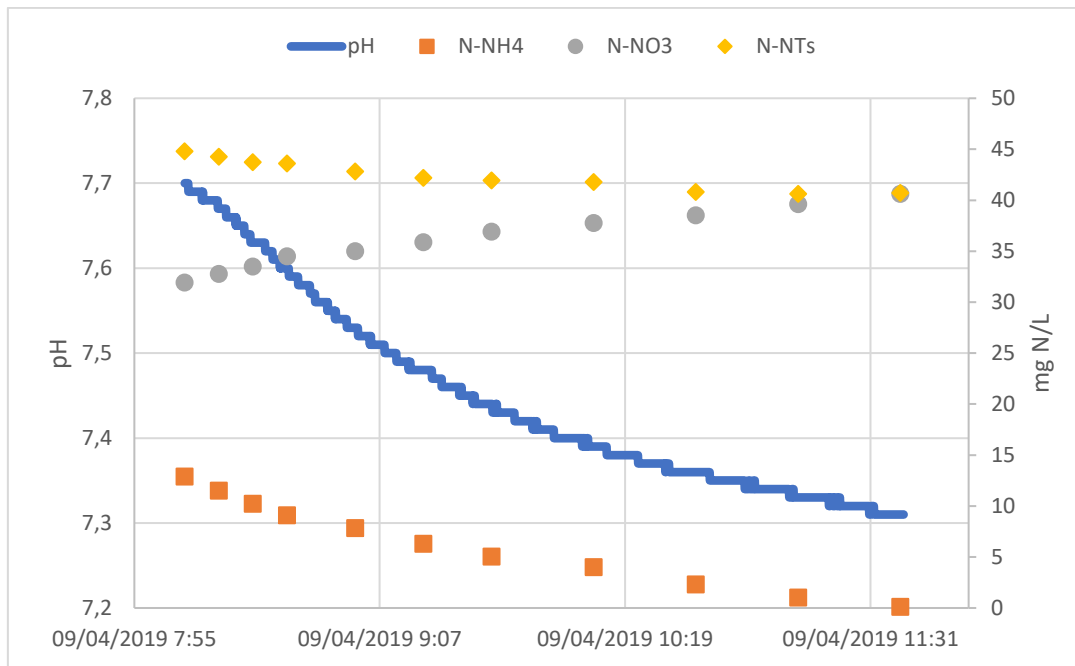


Figura 5.4. Evolución de las formas del nitrógeno y el pH durante un ciclo típico en el ensayo de Nitrificación – Desnitrificación simultánea

Del balance de materia a la fase de reacción se desprende que la materia orgánica está siendo consumida principalmente por la vía aerobia (Tabla 5.2). Considerando la cantidad de materia orgánica en el alimento y la cantidad de materia orgánica inerte (S_i), se puede conocer cuál es la DQO disponible para las bacterias heterótrofas para su crecimiento. Se considera que toda la materia orgánica disponible es consumida durante la fase de reacción. Por otro lado, también se conoce la reducción de nitrógeno total soluble durante los ciclos de estudio. Por lo que, calculada la concentración de DQO consumible al inicio del ciclo y la reducción en la concentración de nitrógeno, se puede obtener la cantidad de materia orgánica que se ha empleado para eliminar un gramo de nitrógeno. Los datos muestran que la relación de consumo DQO/N fue de 7.7-8.7. Este valor es muy superior al valor teórico propuesto por Carrera et al. (2004) de 4.34, indicando que gran parte de la materia orgánica está siendo consumida por la vía aerobia, llegando a consumirse hasta el 50% por la oxidación aerobia de la materia orgánica, a pesar de que el oxígeno se logró mantener en concentraciones bajas (Figura 5.5). Si la toda la materia orgánica consumida se hubiera empleado en la desnitrificación, el 28 de marzo se hubiera logrado una reducción de nitrógeno total de 3.2 mg /L, pero los datos experimentales solo muestran una eliminación de 1.6 mg/L, es decir, aproximadamente la mitad de la materia orgánica no se ha consumido mediante la desnitrificación.

Tabla 5.2. Balance de DQO y N al reactor biológico en el ensayo de Nitrificación Desnitrificación simultánea

Fecha de la muestra	28-mar	09-abr
DQO alimento (mg DQO/L)	78.2	113.1
Volumen de alimento (L)	7	7
Volumen del reactor (L)	14	14
Si alimento (mg DQO/L)	50	50
DQO consumida en el ciclo (mg DQO)	196	442
Nts ini (mg N/L)	35.0	44.8
Nts fin (mg N/L)	33.4	40.7
Nts consumido en el ciclo (mg N)	22.4	57.4
Consumo mg DQO/mg N	8.7	7.7

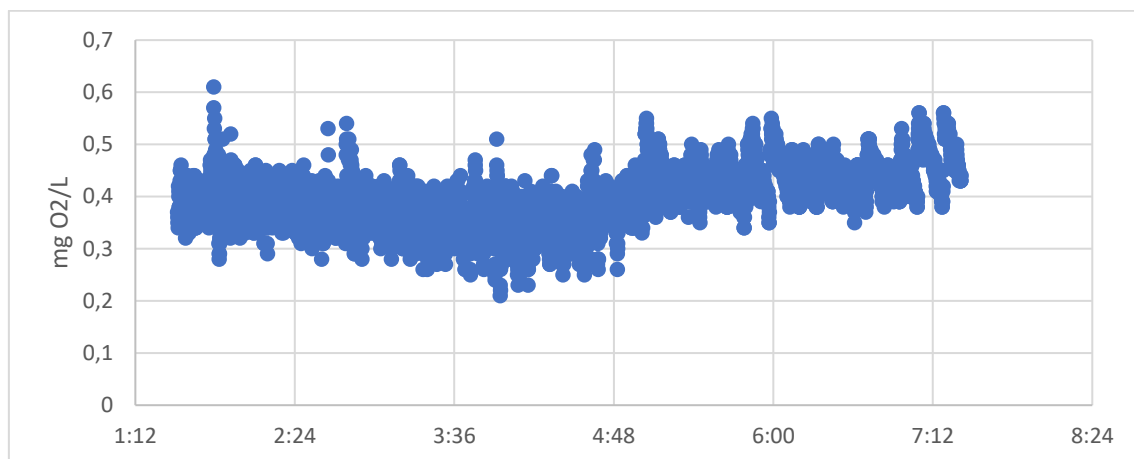


Figura 5.5. Registro del OD durante un ciclo típico del ensayo de Nitrificación – Desnitrificación simultánea

Aunque la configuración de nitrificación – desnitrificación simultánea ha sido definida por algunos autores como un sistema que demanda entre un 20-40% menos de carbono y reduce hasta en un 30% el fango producido, (Sun et al., 2010 y Seifi & Fazaelipoor, 2012), nuestros resultados indican lo opuesto, ya que se ha registrado una elevada demanda de materia orgánica para poder desnitrificar, tal y como también señalan J. Guo et al. (2013). Estos autores llevaron a cabo un estudio de NDS a diferentes ratios, desde 2.5 a 12.0 mg DQO/mg N en el alimento y a una baja concentración de oxígeno (menor de 1.0 mg O₂/L). Sus resultados indican que solo para ratios por encima de 8.0 se pueden lograr buenos resultados, ya que aportes menores de materia orgánica desestabilizan el proceso. Otros autores más recientes aconsejan un ratio DQO/N más cercano a 4.2 para evitar la desestabilización de las AOB pero asegurar el sustrato orgánico para las desnitrificantes (Iannacone et al., 2019).

El bajo rendimiento de eliminación de nuestro reactor, de menos del 10%, puede deberse a dos motivos. Por un lado, la reducción del nitrógeno desde la forma N-NO₃ demanda mayor cantidad de materia orgánica que desde la forma N-NO₂. En este sentido, Zheng et al. (2010) empleando una configuración similar a la estudiada en esta tesis, con una concentración de OD de 0.6 mg O₂/L y un influente con un ratio DQO/N de 2 mg DQO/mg N, destacan que en la NDS llevada a cabo desde N-NO₃ el porcentaje de eliminación del nitrógeno total era del 7%, mientras que cuando se lograba pasar la oxidación a N-NO₂ el porcentaje ascendía al 50-60%. Chai et al. (2019) logró también un porcentaje elevado de NDS trabajando con un agua con ratio de 3.8 mg DQO/mg N pero desnitrificando desde N-NO₂.

El otro factor que podría estar afectando es la difusión del oxígeno a través del flóculo. Aunque en nuestro caso la consigna de oxígeno era baja, de 0.15-0.5 mg O₂/L, es posible que los flóculos no tuvieran un tamaño suficiente para asegurar una zona amplia anóxica donde el oxígeno no llegase a penetrar y las bacterias desnitrificantes pudieran reducir el N-NO₃ a N₂. La importancia de esta zona anóxica en relación con el tamaño del flóculo se apoya en los resultados de J. Guo et al. (2009), quienes trabajaron con dos reactores idénticos, uno con limitación de oxígeno y otro sin ella. En el reactor donde el oxígeno no estaba en condiciones limitantes, observaron flóculos más pequeños y una eficiencia del proceso de NDS del 7.7%, mientras que cuando había limitación de oxígeno la eficiencia ascendió al 45%. Por lo que para llevar a cabo de una forma óptima este proceso, se recomienda que se empleen fangos que aseguren estas dos zonas (aerobia – anóxica) bien diferenciadas como los reactores *biofilm* (Chai et al., 2019 y Iannacone et al., 2019), o los fangos granulares (Sun et al., 2010).

Respecto al apartado microbiológico, se observó que el fango empleado como siembra presentaba una alta proporción de bacterias filamentosas y los flóculos eran dispersos (Figura 5.6), pudiéndose apreciar una capa de espuma durante las etapas de sedimentación. Gracias a que el proceso de vaciado se hacía por gravedad y a las condiciones de operación del reactor, en menos de 7 días de operación se pudo obtener un fango con mejores características estructurales; una adecuada cantidad de bacterias filamentosas que ayuden a la formación del flóculo sin llegar a comprometer su sedimentabilidad (Figura 5.6). Además, el flóculo se muestra más compacto y se llega a apreciar un color marrón intenso en el núcleo, resultado de la mineralización debido al alto TRC de trabajo.

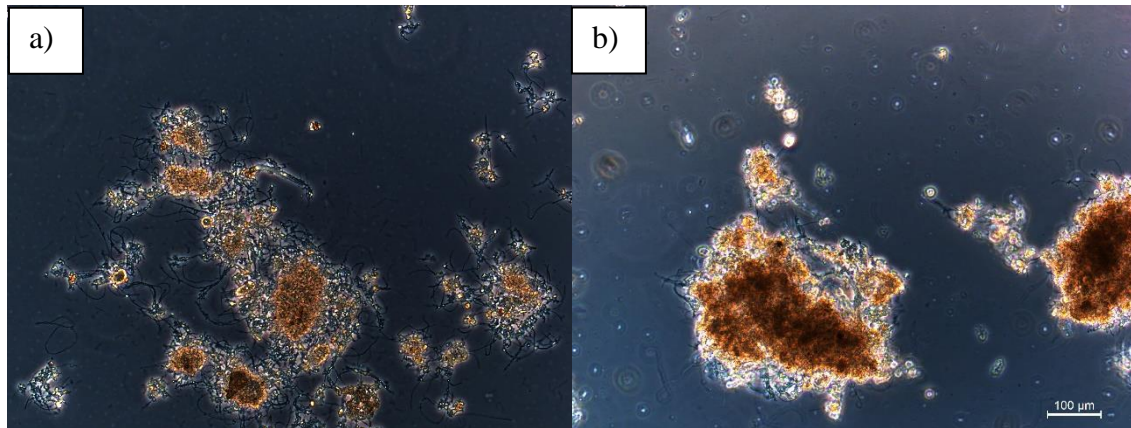


Figura 5.6. Observación en fresco a 400X aumentos de el fango de la siembra (a), donde se puede apreciar la elevada concentración de bacterias filamentosas y fango tras 7 días de operación (b), donde las filamentosas se han reducido en proporción y parte del fango se ha mineralizado

Estos resultados indican que esta estrategia no es factible para tratar el permeado del proceso de ultrafiltración, ya que es una corriente con un bajo ratio de DQO/N (2.66 mg DQO/mg N) y por lo tanto no es viable emplear un tratamiento biológico que demanda una ratio de 7.7 o superior. El siguiente paso en este estudio de alternativas biológicas pasa por un proceso menos demandante de la materia orgánica, el proceso de desnitrificación- nitrificación convencional, donde existe una etapa puramente anóxica, en ausencia completa de oxígeno.

5.3.2 Desnitrificación convencional

En el proceso convencional de nitrificación/desnitrificación (E-ND) no se logró alcanzar un buen porcentaje de reducción de nitrógeno total en el efluente, llegando a alcanzar únicamente un 30% en el mejor de los casos (Figura 5.7). Al igual que en el escenario de desnitrificación simultánea, estos resultados se encuentran lejos de alcanzar los límites legales para zonas sensibles, ya que como se muestra en la Figura 5.8, apenas hay reducción de NO_x durante la fase anóxica y a diferencia del proceso de desnitrificación simultánea, gran parte del nitrógeno queda bajo la forma de N-NH_4 con este TRH de trabajo.

Capítulo 5. Estudio de la viabilidad del proceso de nitrificación – desnitrificación con el permeado de ultrafiltración del agua residual urbana

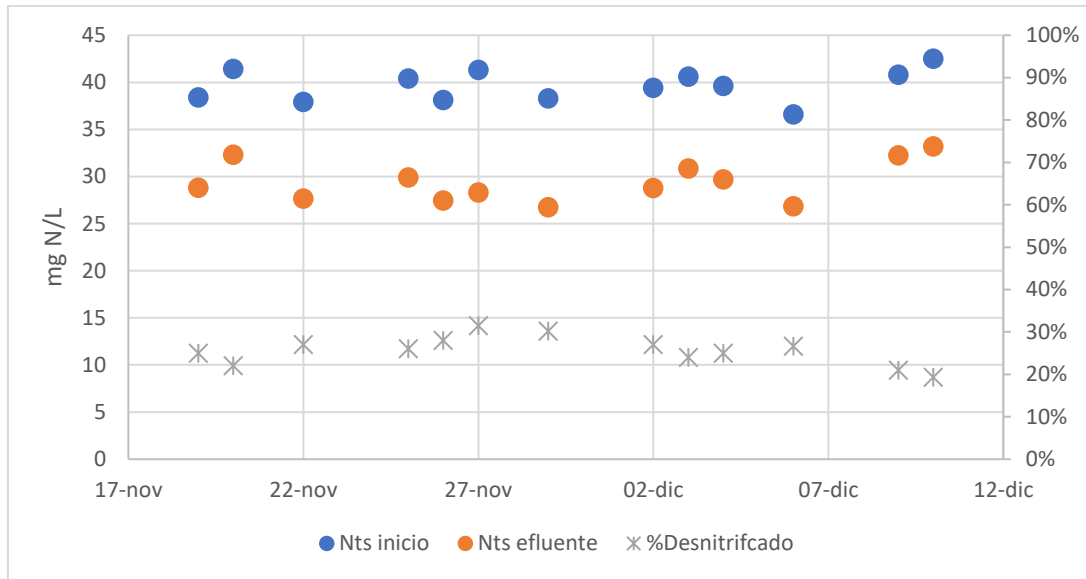


Figura 5.7. Evolución de las formas del nitrógeno y el pH durante un ciclo típico en el E-ND

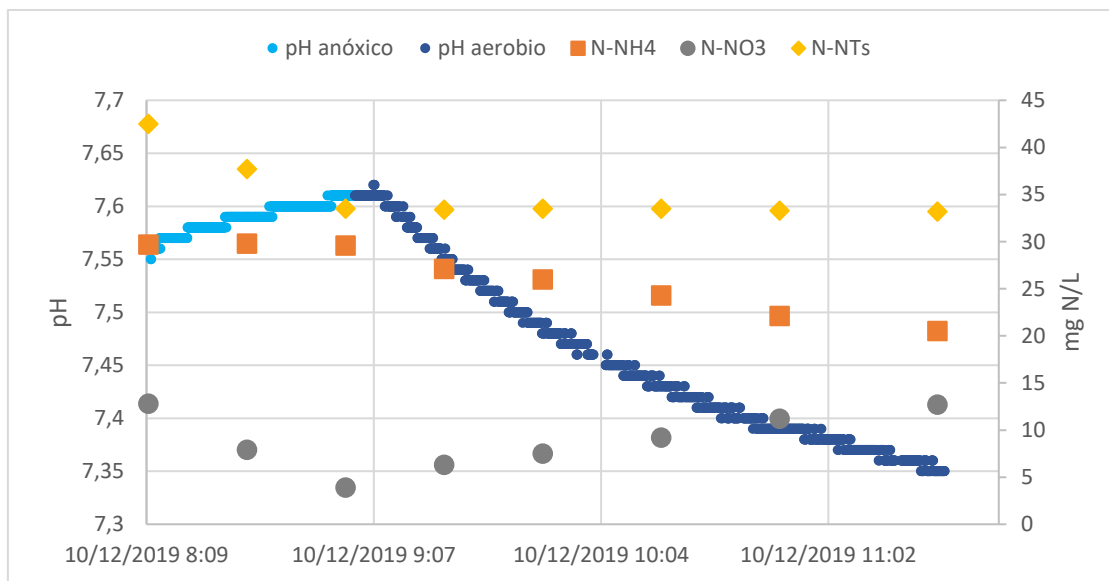


Figura 5.8. Evolución de las formas del nitrógeno y el pH durante un ciclo típico en E-ND

Realizando nuevamente un balance de materia a un ciclo de trabajo, se pudo conocer que esta forma de trabajar permite aprovechar mejor la materia orgánica del permeado para llevar a cabo la desnitrificación. De los resultados calculados se obtiene que la ratio de consumo DQO/N se ha reducido a 4.7 mg DQO/mg N (Tabla 5.3). Este valor se acerca mucho más al ratio teórico propuesto por Carrera et al. (2004) de 4.34. La diferencia respecto al valor teórico se debe a que es posible que parte del oxígeno del final de la fase aerobia llegue a la fase anóxica. Considerando que la concentración de DQOs medida al final de la fase de reacción puede asimilarse a la fracción soluble inerte, se desprende que el permeado presenta valores de 45 mg DQO/L de S_i . Es decir, hay que considerar que

hasta el 33% de la DQO total medida en el permeado no podrá ser aprovechado por las bacterias heterótrofas y por lo tanto, no podrá servir de sustrato en la desnitrificación.

Tabla 5.3. Seguimiento a los parámetros de control en un ciclo del ensayo del proceso de nitrificación/desnitrificación convencional

	Inicio fase reacción	Final anóxico	Final aerobio
N-NH₄ (mg N-NH₄/L)	26.1	26.1	16.8
N-NO_x (mg N-NO_x/L)	10.5	3.9	13.1
Nts (mg N-N/L)	36.6	30.0	29.9
DQOs (mg DQO/L)	86	55	46
Volumen reactor		14	
DQO consumida fase anóxica (mg DQO)		434	
Nts consumido fase anóxica (mg N)		92.4	
Consumo mg DQO/mg N en fase anóxica		4.7	

Los protozoos y rotíferos observados al microscopio están en consonancia con los parámetros de operación fijados en el reactor. Debido al alto TRC de trabajo, de 20 días, se pudo observar una gran variedad de organismos, desde rotíferos hasta pequeños flagelados. El fango se encontró también bien estructurado, con pocas filamentosas y bastante mineralizado, debido al alto TRC y las bajas consignas de oxígeno disuelto (Figura 5.9). Por otro lado, se pudo observar grandes colonias de protozoos pétricos, aunque no se llegó a la identificación por especie de estos. Las grandes colonias de estos organismos ayudan a mejorar la calidad del efluente, ya que se alimentan de bacterias libres que no llegan a formar parte de los flóculos. También se encontró al rotífero *Cephalodella* sp. (Figura 5.10). Este rotífero está asociado a elevadas edades de fango y carga orgánica débil, lo cual concuerda con las condiciones de trabajo. Su presencia suele estar asociada a una buena depuración ya que contribuyen a regular el tamaño de los flóculos y generar caminos para que se difunda el oxígeno y los nutrientes dentro del

flóculo mediante la depredación activa de las bacterias (Zornoza, 2017 y Rodríguez et al., 2008).

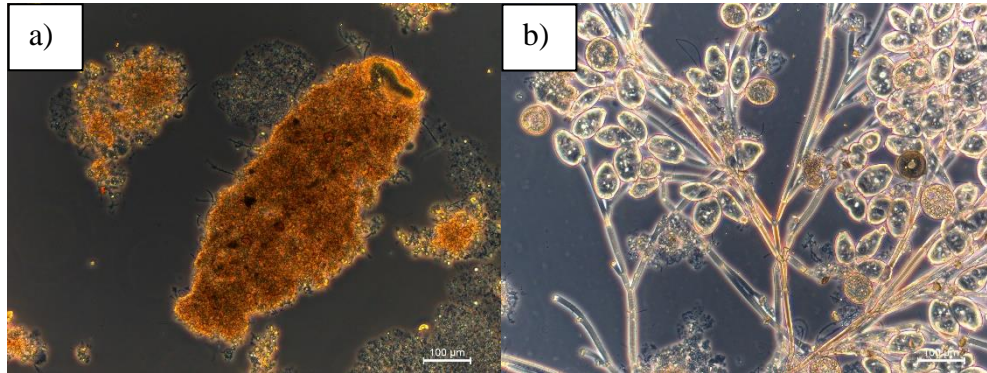


Figura 5.9. Muestras al fresco del ensayo de desnitrificación convencional observadas al microscopio óptico con 200x aumentos donde se aprecia en a) la estructura del flóculo y en b) el tamaño de las colonias de protozoos pétricos

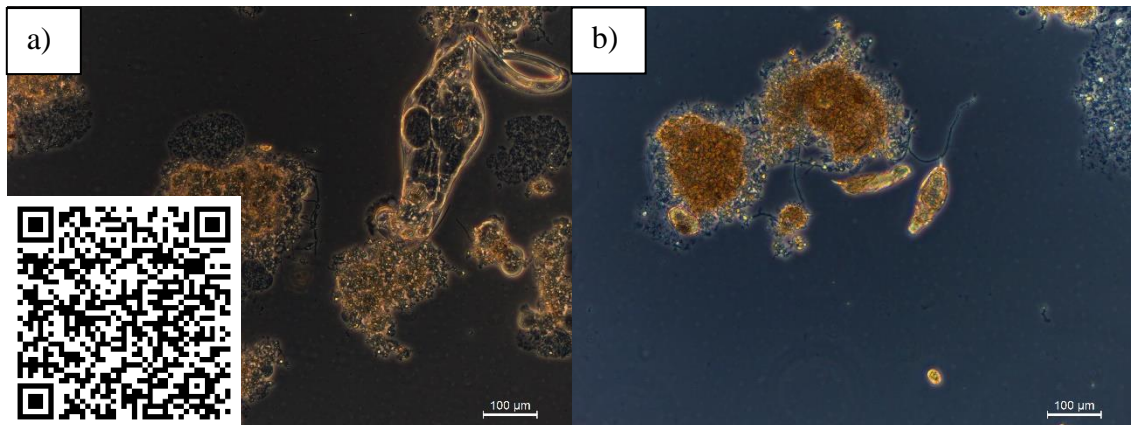


Figura 5.10. Muestras al fresco del ensayo de desnitrificación convencional observadas al microscopio óptico con 200x aumentos donde se aprecia en a) *Cephelodella* alimentándose de un flóculo y enlace a un vídeo de este protozoo en movimiento y en b) dos *Haptoridos*

Cuando se añadió ácido acético (E-ND-Ac) para suplir las necesidades de materia orgánica, se pudo comprobar cómo la desnitrificación era completa en la mayoría de los casos, alcanzando un porcentaje de desnitrificación de hasta el 45% y permitiendo que la concentración de $N-NO_3$ al término de la fase anóxica fuese menor de 1 mg $N-NO_3/L$, tal y como se muestra en la Figura 5.11. En este caso, no hay limitación de materia orgánica, ya que el ratio DQO/N en el alimento fue de 4.5mg DQO/mg N (para un ciclo del 16/12/2019 se midió un valor de 43.4 mg $N-NH_4/L$ y 106 mg DQO/L en el permeado, el cual se fortificó con acético hasta que alcanzó una concentración de 196 mg DQO/L).

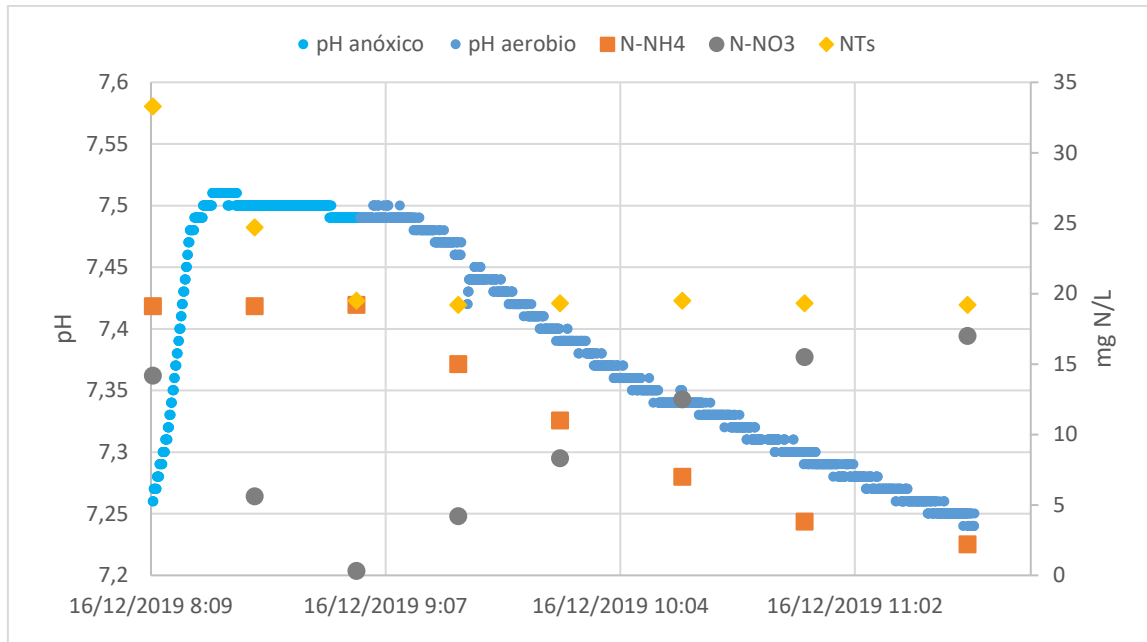


Figura 5.11. Evolución de las formas del nitrógeno y el pH durante un ciclo típico en E-ND-Ac

Tal y como ocurrió con el experimento sin adición de fuente de carbono orgánica externa, se puede asumir que la ratio de consumo de DQO/N se mantendrá en un ratio cercano al 4.7 obtenido anteriormente, ya que las condiciones de trabajo se han mantenido. Sin embargo, tal y como se muestra en la Tabla 5.4, del balance se obtiene que la ratio de consumo de DQO/N se ha elevado a 5.4. Este incremento en la ratio se debe a un exceso de suministro en la cantidad de ácido acético. Debido a la dificultad para conocer la cantidad exacta de acético a suministrar, ya que se basaba en la medida de DQO y N-NH₄ del permeado del día anterior, la cantidad de acético nunca fue la estequiométrica, sino que, dadas las variaciones en la calidad del influente al tratarse de un agua real, a veces se suministraba una mayor cantidad a la que requería ese permeado y otras veces una cantidad inferior. Cuando la cantidad de acético suministrada es inferior a la necesaria, vuelve a existir déficit de materia orgánica y el nitrato no es consumido en su totalidad durante la fase anóxica. Mientras que cuando se añade en exceso, parte del acético es consumido en la etapa aerobia, provocando que se obtenga una ratio DQO/N elevado si se analiza toda la fase de reacción en conjunto, pero un valor más cercano al anteriormente calculado (5.4 en este ejemplo). Además, el exceso de acético suministrado se puede observar en la reducción de DQOs durante la fase aerobia, lo cual indica que durante la fase anóxica no se pudo consumir toda la DQO biodegradable.

Tabla 5.4. Seguimiento a los parámetros de control en un ciclo de E-ND-Ac

	Inicio fase reacción	Final anóxico	Final aerobio
N-NH₄ (mg N-NH₄/L)	19.1	19.2	2.2
N-NO_x (mg N-NO_x/L)	14.2	0.3	17.0
Nts (mg N-N/L)	33.3	19.5	19.2
DQOs (mg DQO/L)	155	81	57
Volumen reactor (L)		14	
DQO consumida fase anóxica (mg DQO)		1036	
Nts consumido fase anóxica (mg N)		193	
Consumo mg DQO/mg N en fase anóxica		5.4	

El consumo de ácido acético durante la fase aerobia pudo constatarse, no solo atendiendo a la variación de DQO durante esa fase, sino también mediante el seguimiento visual y microscópico del fango. El ácido acético es un sustrato muy fácilmente biodegradable, por lo que en condiciones aerobias este sustrato es consumido rápidamente. Algunas bacterias aprovechan esta situación de abundancia de alimento fácilmente degradable para generar orgánulos o compuestos extracelulares donde almacenar este sustrato. Una de esas bacterias es *Zooglea ramígera*, una bacteria caracterizada por generar proteínas extracelulares con el fin de retener una mayor cantidad de este sustrato y posteriormente asimilarlo. La presencia de esta bacteria en exceso provoca episodios de *bulking* viscoso, debido a que las proteínas extracelulares impiden la compactación del fango y su buena sedimentación. Durante los ensayos donde se suministraba ácido acético se pudo observar al microscopio la presencia de esta bacteria (Figura 5.12) y también se observaron cambios en sedimentabilidad y color del fango en la sedimentación (Figura 5.13).

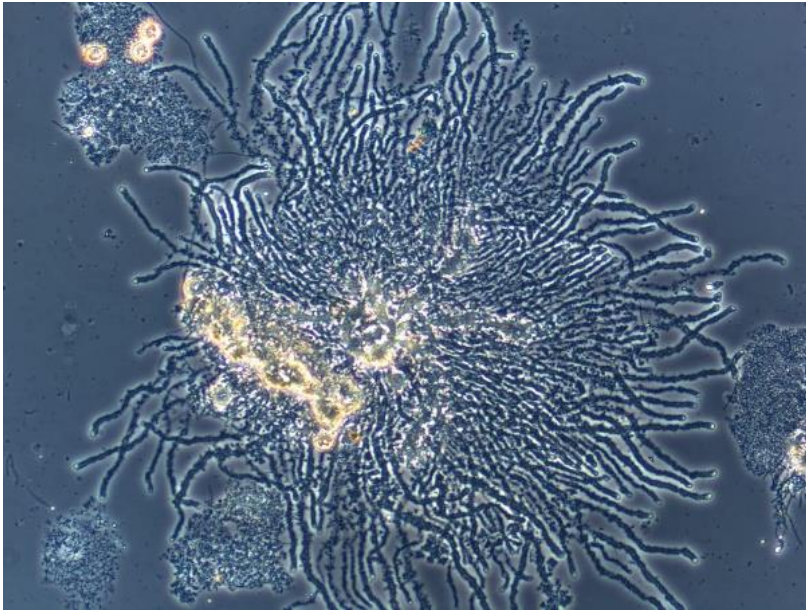


Figura 5.12. Zooglia ramifera observada al microscopio óptico en una muestra del ensayo donde se empleó ácido acético como fuente de carbono orgánico externa

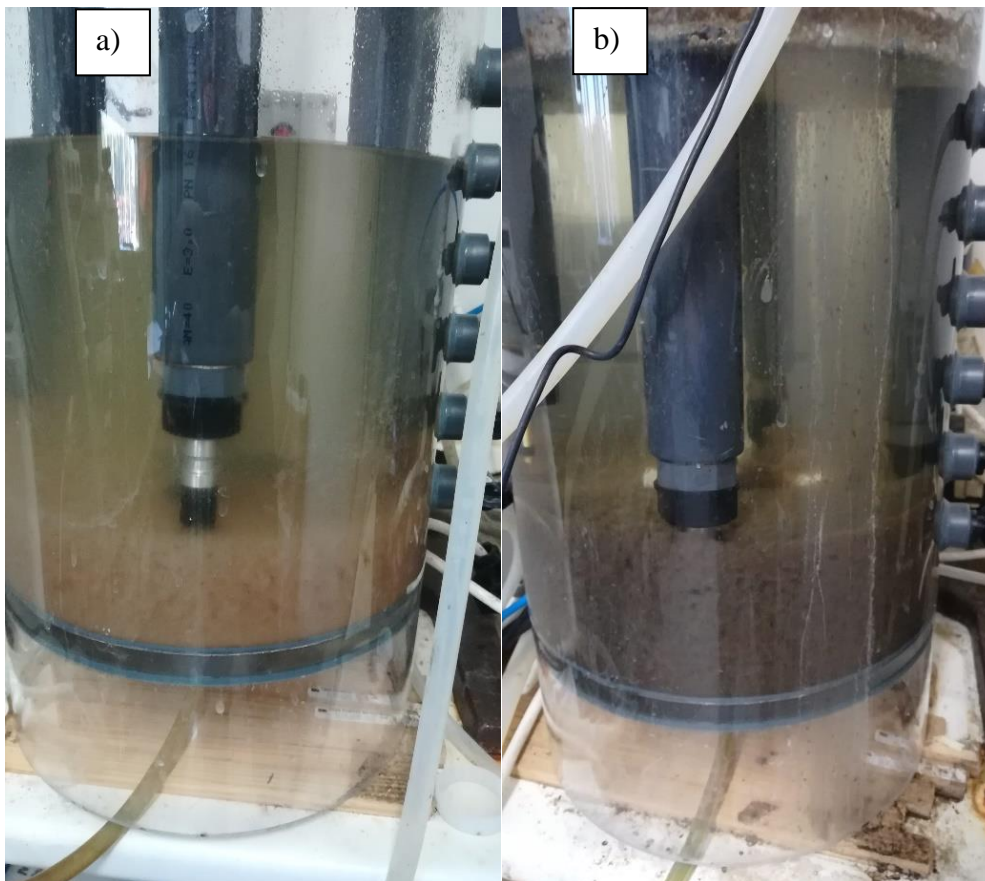


Figura 5.13. Apariencia del fango biológico sedimentado (a) cuando hay abundancia de Zooglia ramifera y (b) en condiciones normales

Sin embargo, a pesar de alcanzar una gran reducción de nitrógeno durante la fase anóxica debido a este aporte de materia orgánica, la concentración de nitrógeno a la salida tampoco permitía cumplir los límites de vertido. Por ello, se decidió estudiar diferentes configuraciones del reactor SBR, que permitiesen reducir este valor de nitrógeno a la salida. El primer planteamiento fue reducir el volumen de intercambio. En un reactor SBR el porcentaje de volumen intercambiado está relacionado con el porcentaje de caudal interno de recirculación de fangos de un proceso de fangos activados. Un menor porcentaje de volumen intercambiado se asociaría a un mayor caudal de recirculación interna. Por ello, se planteó un estudio previo en Matlab para conocer el grado de reducción de nitrógeno bajo esta premisa (Figura 5.14). De las tres simulaciones realizadas, con volúmenes de intercambio del 43% (para representar los datos obtenidos experimentalmente), 31% y 23%, solamente esta última simulación logró alcanzar una concentración de nitrógeno a la salida cercana a 10 mg N/L. Por ello, se decidió llevar a cabo experimentalmente estas condiciones de trabajo. Debido a modificaciones realizadas por el número de ciclos diarios, el TRH fue de 13.0 horas.

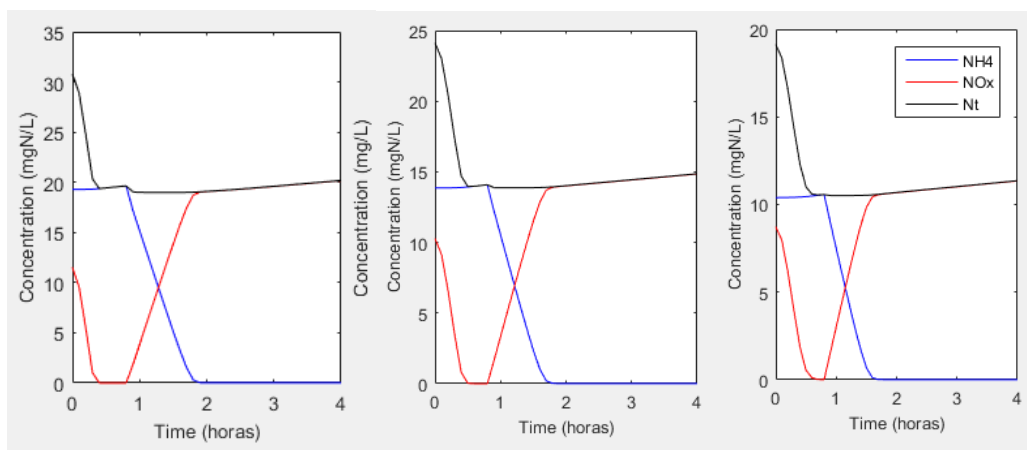


Figura 5.14. Resultado de las simulaciones realizadas para conocer la influencia del porcentaje de volumen intercambiado. a) 43% b)31% y c) 23%

Los resultados experimentales en E-ND-Vo confirmaron los datos que se obtuvieron mediante la modelación (Figura 5.15). Sin embargo, a pesar de que esta concentración de nitrógeno puede generar un efluente con la calidad adecuada bajo algunos escenarios, es posible que sea insuficiente en aquellas zonas donde el límite de vertido es más estricto. Siendo por lo tanto necesario afinar aún más en unas condiciones de trabajo que permitan alcanzar una concentración de nitrógeno en la salida muy reducidas. Por ello, se planteó la alimentación escalonada.

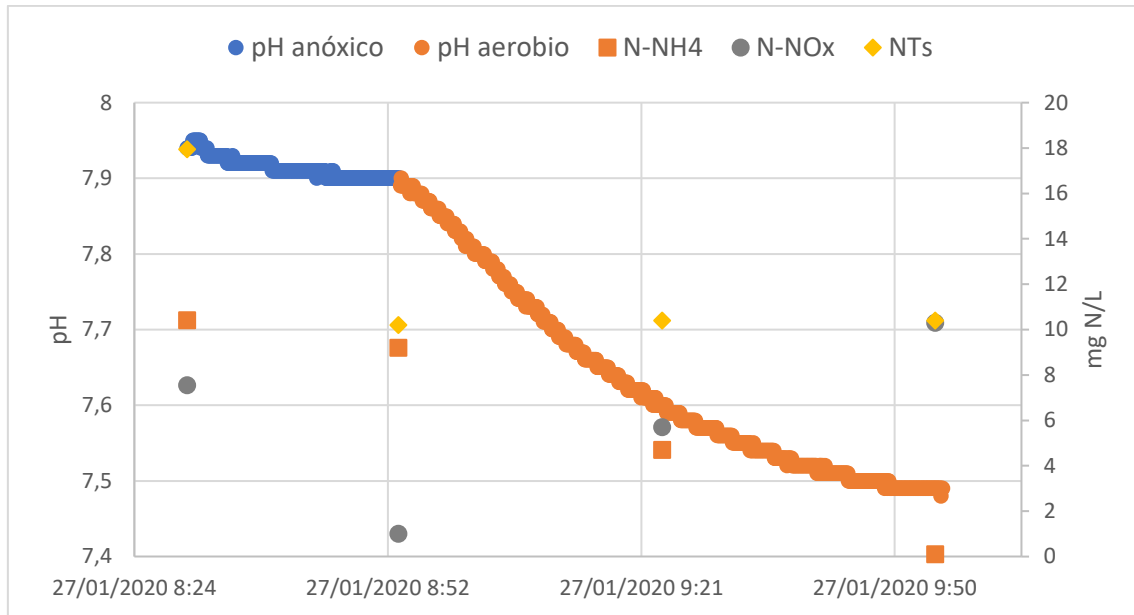


Figura 5.15. Evolución de las formas del nitrógeno y el pH durante un ciclo típico en E-ND-Vo

Con la alimentación en varias etapas (E-ND-3E) dentro de un mismo ciclo se busca reducir la concentración de nitrógeno en el efluente mediante dos vías. El primer mecanismo, y el más importante, es que este tipo de alimentación permite que se consuma en la fase anóxica todo el nitrógeno aportado en la alimentación de la fase n-1. Es decir, en la etapa anterior el $N-NH_4$ es alimentado y oxidado en su respectiva fase aerobia. Este $N-NO_3$ generado en la fase aerobia n-1 es consumido en la fase anóxica siguiente gracias al aporte de la materia orgánica de la fase de alimento. Por lo que únicamente se recoge en el efluente la cantidad de nitrógeno aportada durante la última etapa. Por otro lado, si se mantiene el volumen alimentado por cada etapa, en la última etapa el porcentaje de alimento respecto a volumen total es el más bajo de todos, provocando que la cantidad de nitrógeno aportado en el permeado sufra un elevado factor de dilución.

Con el fin de comparar ambas estrategias (alimentación única frente a por etapas) se realizaron inicialmente una serie de simulaciones (Figura 5.16). Como se puede observar en la Figura 5.16, en presencia de materia orgánica en exceso, todo el NO_x generado en la anterior etapa es consumido en la siguiente fase anóxica (E-ND-3E). Esto permite que la concentración de nitrógeno total a la salida puede verse reducida prácticamente a un tercio respecto al sistema de alimentación en una única etapa (10.3 mg N/L frente a 3.5 mg N/L).

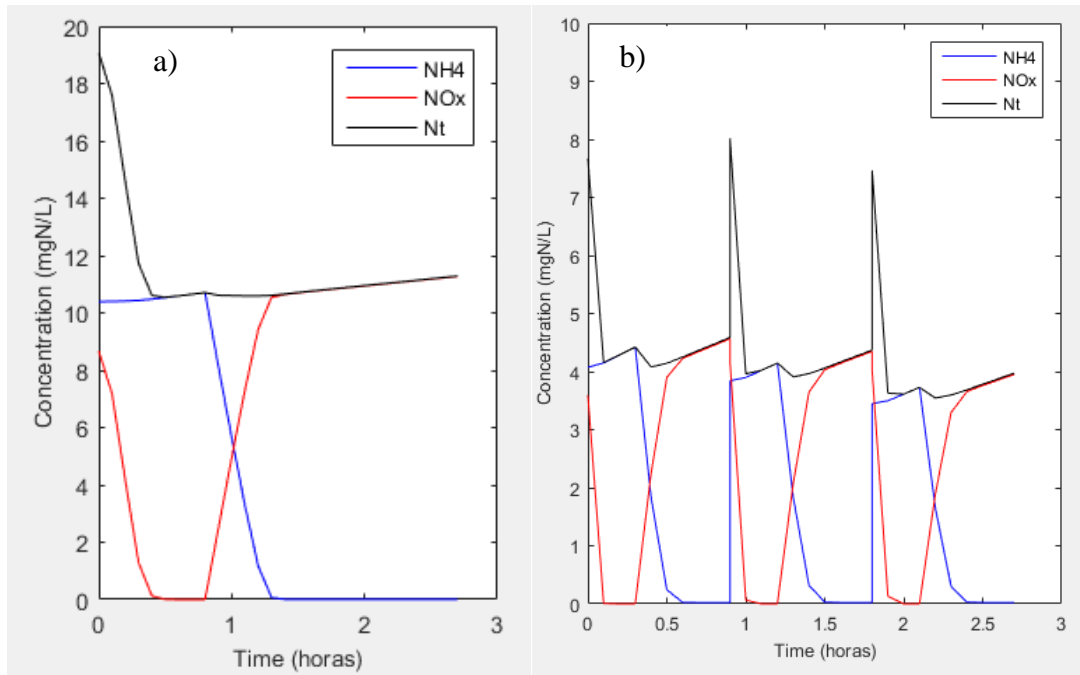


Figura 5.16. Resultado de las simulaciones realizadas para conocer la influencia del número de etapas de alimentación del reactor SBR. En a) solo una etapa por ciclo y en b) 3 etapas por ciclo

Demostrando mediante simulación que esta estrategia es efectiva, se procedió a llevarla a cabo experimentalmente. Para evitar volver a tener problemas de *bulking* viscoso por *Zooglea ramígera* se decidió reducir la cantidad de ácido acético suministrada por debajo del valor teórico calculado. De esta manera se evita un continuo suministro en exceso de esta fuente de carbono orgánica y se limita el crecimiento de *Zooglea ramígera*. Como se puede ver en los resultados de la gráfica 5.17, la cantidad de nitrógeno total desnitrificada es mayor que en el resto de los ensayos realizados, logrando reducir la cantidad de nitrógeno total en un 50% respecto al valor del influente. Además, la concentración de nitrógeno total en el permeado logró reducirse por debajo de 10 mg N/L, incluso en condiciones de déficit de materia orgánica.

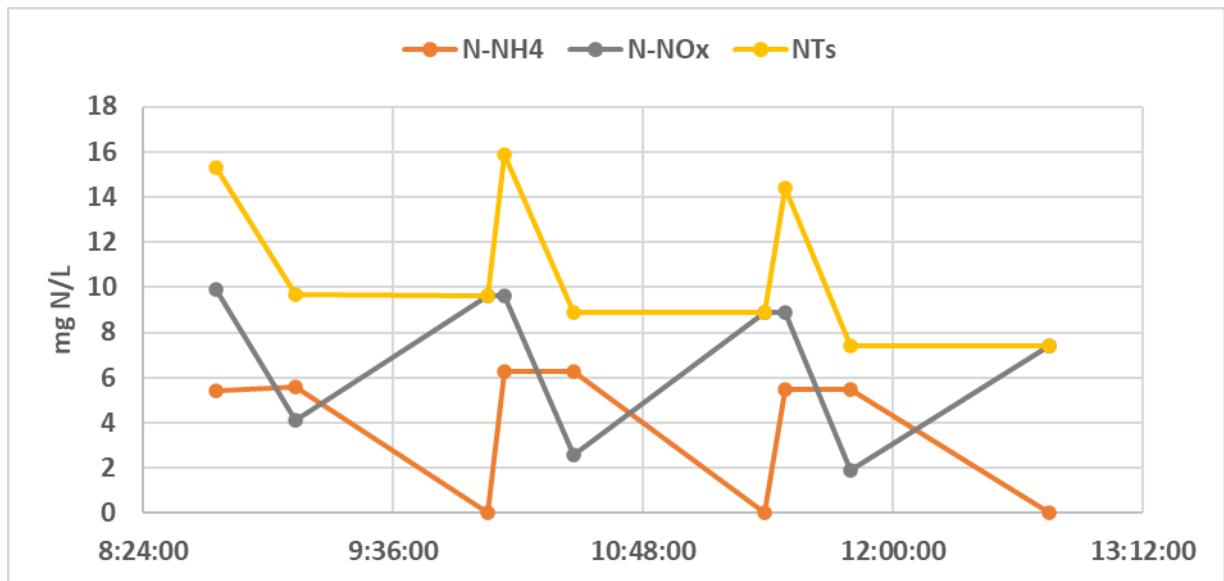


Figura 5.17. Evolución de las formas del nitrógeno y el pH durante un ciclo típico en E-ND-3E

Este esquema de tratamiento ha demostrado que el sistema convencional de depuración puede ser aplicado para reducir la carga contaminante asociada al nitrógeno, siempre y cuando la relación DQO/N del permeado sea de al menos 4.8 mg DQO/mg N.

La estrategia de alimentación por etapas de un SBR tiene múltiples ventajas respecto a un sistema convencional, como reducir el volumen del reactor debido a las altas concentraciones de SS que se pueden alcanzar, reducción de costes de operación o mejora de la calidad del efluente, entre otras (Ge et al., 2010). Diferentes autores han reportado en sus resultados una mejora en la calidad del efluente respecto al sistema de una etapa, tal y como se ha concluido en nuestros ensayos. Mang et al. (2022) trabajaron en un reactor de 120m³ con un influente con una ratio de 1.5 a 4.5 mg DQO/mg N. Comparando la forma de alimentar el reactor observaron que mientras que con una sola etapa el rendimiento promedio fue del 69%, al aplicar la estrategia multietapa, en su caso también 3 etapas, se alcanzó un 93% de eliminación del nitrógeno total. J. Guo et al. (2008) analizaron teóricamente el efecto de añadir etapas a esta estrategia de desnitrificación, en función de la ratio DQO/N del influente. Todos sus resultados señalan que con 3 etapas se logra incrementar notablemente la eficacia de depuración y que con una cuarta etapa todavía hay algo de mejora, pero no es recomendado añadir más etapas al sistema, debido a que las mejoras obtenidas son mínimas y comienza a complicarse la operación del reactor. Ellos recomiendan un sistema de 3 etapas para tratar agua residual urbana.

Siguiendo esta estrategia se ha logrado eficacias de eliminación de nitrógeno del 50% con un agua muy limitante respecto al aporte orgánico (1.0 mg DQO/mg N) (Chen et al., 2019) y con aguas con ratios más elevados de 3.3 mg DQO/mg N se han registrado eficacias de eliminación del 86% (Xu et al., 2021). Incluso cuando no hay limitación de sustrato orgánico se puede alcanzar una eficacia de eliminación del nitrógeno de hasta el 99% (Choi et al., 2020). Esta estrategia no solo se ha estudiado a escala laboratorio o

piloto, sino que también se ha llevado a cabo a escala industrial y con buenos resultados, como reportan Piotrowski et al. (2019) trabajando con un caudal diario de $6400\text{m}^3/\text{d}$ haciendo también énfasis en la importancia de un buen sistema de control de la aireación. Cabe señalar que la estrategia de alimentación por etapas es recomendable para la desnitrificación convencional, pero no así para otros sistemas de depuración, por ejemplo, en reactores donde se lleve a cabo el proceso de nitrificación parcial, Anammox y desnitrificación heterótrofa de forma conjunta, o simplemente la nitrificación parcial. Ya que en estos casos la alimentación escalonada provoca que algunos compuestos inhibitorios para las NOB como el NH_3 , no alcancen las concentraciones necesarias para limitar la actividad de las NOB y no se logre la nitrificación parcial (Kim et al., 2023).

Pero no solo es importante un número adecuado de etapas dentro del ciclo del reactor SBR, sino que además juega un papel importante la distribución del volumen total de alimento del ciclo entre las etapas. Siguiendo la recomendación de J. Guo et al. (2008), se ha empleado una distribución homogénea del alimento, es decir, 33% del alimento en cada etapa. No se pudo realizar un estudio experimental optimizando el porcentaje de distribución de alimento entre etapas, debido a que por la situación sanitaria provocada por la COVID-19 se tuvo que paralizar los ensayos experimentales. Cuando se retornó la actividad presencial se decidió avanzar en otras estrategias de depuración y analizar la influencia de la distribución de la alimentación mediante simulación. Este análisis es importante, ya que aunque J. Guo et al. (2008) recomienda la uniformidad para aguas residuales urbanas típicas, Sun et al. (2010) señala que esto es correcto cuando la ratio DQO/N es superior a $9.0\text{ mg DQO}/\text{mg N}$, pero que para influentes con ratios menores a $4.9\text{ mg DQO}/\text{mg N}$ recomienda que la distribución del alimento vaya en ascenso. En su caso, sugieren la proporción 20%-21%-25%-34% para un sistema de cuatro etapas. Sin embargo, en la bibliografía encontrada se suele concluir que una distribución decreciente del alimento ayuda a mejorar la calidad del efluente. En este sentido podemos encontrar diversos ejemplos desde distribuciones más extremas, como Mang et al. (2022) quienes proponen 60%-30%-10% hasta valores menos distantes, como Ge et al. (2012) quienes trabajaron con unos ratios de 40%-35%-25% o Ge et al. (2010) que lograron una eficacia de eliminación de nitrógeno superior al 90%, con un ratio DQO/N de $7.4\text{ mg DQO}/\text{mg N}$ y una distribución del alimento de 40%-30%-30%. Siguiendo estas 3 recomendaciones (valores crecientes, valores decrecientes extremos y decrecientes cercanos) se llevaron a cabo tres simulaciones en las mismas condiciones. Los resultados indican que solamente empleando una distribución decreciente, pero con valores cercanos, 40%-35%-25%, se logra una ligera reducción del nitrógeno total en la salida (Figura 5.18 y 5.19) respecto a una distribución homogénea (Figura 5.16). Sin embargo, debido a las bajas concentraciones del nitrógeno total en el efluente, los resultados no indican grandes cambios entre los distintos modos de operar en nuestro caso.

Capítulo 5. Estudio de la viabilidad del proceso de nitrificación – desnitrificación con el permeado de ultrafiltración del agua residual urbana

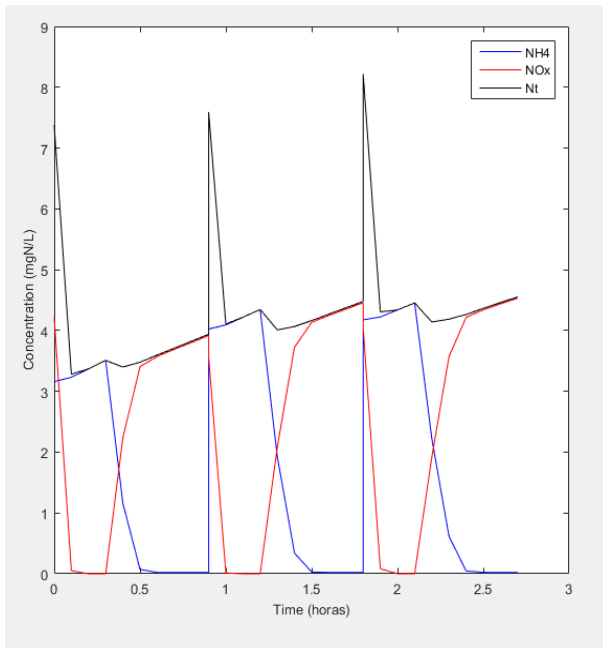


Figura 5.18. Distribución de los ciclos de alimentación creciente: 25%-35%-40%. En azul el amonio y en rojo el NOx

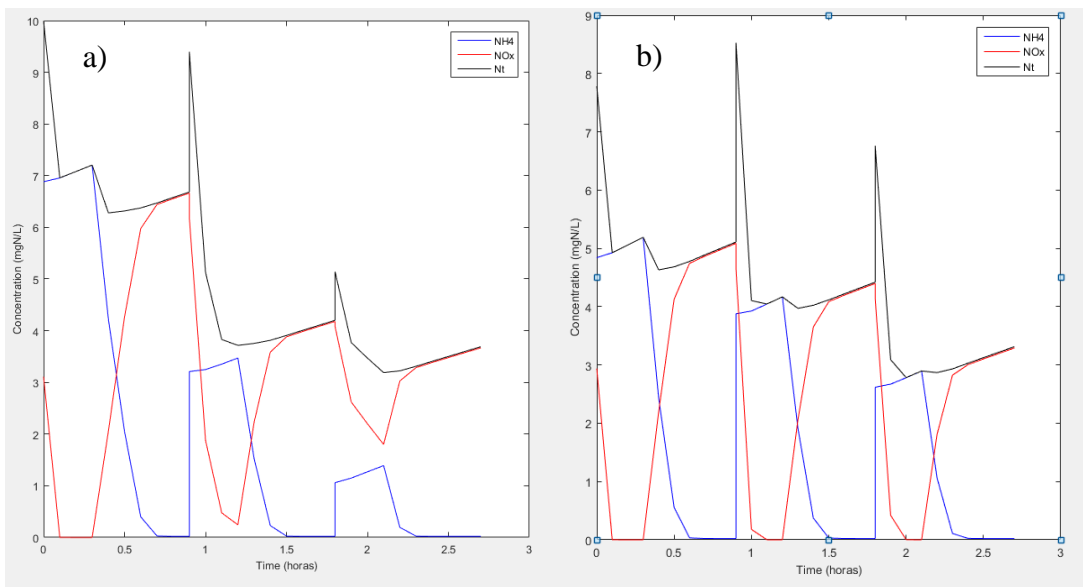


Figura 5.19. Distribución de los ciclos de alimentación decreciente: (a) 60%-30%-10% y (b) 40%-35%-25%. En azul el amonio y en rojo el NOx

Tal y como se ha visto, el permeado del proceso de ultrafiltración presenta algunos inconvenientes para ser tratado por el proceso convencional de depuración debido al bajo ratio DQO/N. Esta baja eficacia de eliminación de nitrógeno en sistemas con limitación de sustrato orgánico es conocida por otros autores como Pan et al. (2022) o Wu et al. (2023) cuando registraron que con ratios adecuados de DQO/N y sin cambiar las condiciones de trabajo, el porcentaje de eliminación de nitrógeno podía pasar del 50-60% a valores de 90-100%. Una de las formas de asegurar el ratio DQO/N necesario puede ser añadiendo una fuente externa de carbono orgánico (Gao et al., 2020) y de esta manera

asegurar concentraciones de nitrógeno en la salida por debajo de 2 mg N/L con eficacias de eliminación del nitrógeno del 97% (J. Guo et al., 2008) combinada con la estrategia de alimentación escalonada. En cuanto a los diferentes sustratos, respecto a la desnitrificación Zhang et al. (2020) recomiendan emplear un mezcla 1:1 de acetato y propionato, aunque en nuestro únicamente se ha empleado acetato.

De todas las estrategias planteadas y estudiadas, en base a los resultados obtenidos solo se recomienda la nitrificación – desnitrificación convencional por etapas, siempre y cuando la relación DQO/N en el influente lo permita o en su defecto, *bypaseando* parte del caudal de entrada a la EDAR al reactor biológico, evitando el proceso de ultrafiltración para reajustar el balance DQO/N, lo cual supone un ahorro en energía y necesidad de membrana. Este criterio no solo se basa en la calidad del permeado en relación con los requisitos de descarga, sino también en base a una cuestión ambiental. El proceso de nitrificación y desnitrificación no es un proceso perfecto y suele generarse hidroxilamina en la oxidación del N-NH₄ o la desnitrificación del N-NO₃ y N-NO₂ (G. Guo et al., 2018). La hidroxilamina es un agente precursor del N₂O, el cual es un gas con más de 260 veces el potencial de efecto invernadero del CO₂. No se recomienda un sistema convencional de desnitrificación – nitrificación para aguas con bajos ratios DQO/N ya que la limitación de sustrato orgánico incrementa la producción de N₂O en un 30-60% (Thakur & Medhi, 2019), aunque otros autores son más conservadores y calculan incrementos del 10-30% (Hanaki et al., 1992 y Itokawa et al., 2001). Las bajas concentraciones de oxígeno disuelto también pueden potenciar la emisión de N₂O (G. Guo et al., 2018). Por estos dos motivos se recomienda evitar la nitrificación-desnitrificación simultánea, ya que a bajos ratios de DQO/N y bajas concentraciones de oxígeno, en estos sistemas se emite entre 7-9% del nitrógeno eliminado bajo la forma de N₂O (Chai et al., 2019), mientras que en un proceso convencional las emisiones se limitan al 2- 4% del nitrógeno eliminado (Frutos et al., 2017 y G. Guo et al., 2018). Por último, aunque la eliminación de nitrógeno desde N-NO₂ requiere una menor cantidad de sustrato orgánico, cabe destacar que esta vía incrementa la producción de N₂O en 1.5 veces (Yang et al., 2009).

5.4 Conclusiones

Los resultados indican que el sistema de desnitrificación – desnitrificación simultánea no es una opción válida para tratar el permeado del proceso de Ultrafiltración mediante un fango activado. Esto se debe a que cerca del 50% de la materia orgánica es consumida de forma aerobia y por lo tanto, se requiere de una mayor cantidad de materia orgánica a la estequiométricamente necesaria para la desnitrificación. En los ensayos se calculó que por cada mg de N se consumían 8.7 mg de DQO, un valor mucho más elevado que el ratio 2.66 mg DQO/mg N que presenta el permeado. Por lo que la cantidad de nitrógeno que puede ser eliminado mediante esta técnica es de menos del 10%.

El proceso de nitrificación/desnitrificación convencional también mostró ser insuficiente debido a la falta de disponibilidad de materia orgánica. Además de la baja relación DQO/N del permeado, cabe destacar que casi una tercera parte de esta materia orgánica es inerte, por lo que no puede ser aprovechada por las bacterias. Con este esquema se logró únicamente reducir el nitrógeno total en un 30%.

Cuando se hizo un aporte de materia orgánica externa para suplir el déficit, se pudo estudiar la influencia en la forma de operar el reactor SBR. Los resultados indican que a menor volumen de intercambio se pueden lograr mejores calidades de efluente, pero se reduce la cantidad de permeado que puede tratarse por unidad de tiempo para un volumen de reactor dado. Por otro lado, si se requiere de una mayor calidad de efluente, el sistema de alimentación por etapas ha demostrado ser muy eficaz a la hora de reducir la concentración de nitrógeno total a la salida, por debajo de 10 mg N/L.

La estrategia de nitrificación – desnitrificación solo es factible en aquellos escenarios donde el agua residual contenga una ratio DQO/N suficiente para permitir la eliminación por esta vía o bien se pueda bypassar parte del agua de entrada sin que se llegue a ultrafiltrar, para así ajustar esta ratio de esta manera se podría aprovechar al máximo las instalaciones existentes. En caso contrario, no se recomienda añadir un sustrato orgánico como fuente de materia orgánica por el riesgo del crecimiento incontrolado de *Zooglea ramígera* y por el coste que conlleva. Por lo que habrá que estudiar otras alternativas que no dependen de la concentración de materia orgánica.

5.5 Referencias

- Carrera, J., Lafuente Sancho, F. J., & Vicent i Huguet, T. (2004). Eliminación biológica de nitrógeno en un efluente con alta carga estudio de los parámetros del proceso y diseño de una depuradora industrial. Universitat Autònoma de Barcelona. <https://ddd.uab.cat/record/37914>
- Chai, H., Xiang, Y., Chen, R., Shao, Z., Gu, L., Li, L., & He, Q. (2019). Enhanced simultaneous nitrification and denitrification in treating low carbon-to-nitrogen ratio wastewater: Treatment performance and nitrogen removal pathway. *Bioresource Technology*, 280. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.022>
- Chen, J., Xu, Y., Li, Y., Liao, J., Ling, J., Li, J., & Xie, G. (2019). Effective removal of nitrate by denitrification re-enforced with a two-stage anoxic/oxic (A/O) process from a digested piggy wastewater with a low C/N ratio. *Journal of Environmental Management*, 240. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.091>
- Choi, W., Yu, J., Kim, J., Jeong, S., Direstiyani, L. C., & Lee*, T. (2020). The effectiveness of step feeding strategies in sequencing batch reactor for a single-stage deammonification of high strength ammonia wastewater. *Membrane and Water Treatment*, 11(1). <https://doi.org/10.12989/mwt.2020.11.1.079>
- EGEVASA. (1998). Microbiología de la depuración mediante fangos activos.
- DIRECTIVA 91/271/CEE SOBRE EL TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES URBANAS, (1991).
- Frutos, O. D., Barriguín, G., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2017). Assessing the influence of the carbon source on the abatement of industrial N₂O emissions coupled with the synthesis of added-value bioproducts. *Science of the Total Environment*, 598. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.161>
- Gao, X., Zhang, T., Wang, B., Xu, Z., Zhang, L., & Peng, Y. (2020). Advanced nitrogen removal of low C/N ratio sewage in an anaerobic/aerobic/anoxic process through enhanced post-endogenous denitrification. *Chemosphere*, 252. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126624>
- Ge, S., Peng pl, Y., Wang, S., Guo, J., Ma, B., Zhang, L., & Cao, X. (2010). Enhanced nutrient removal in a modified step feed process treating municipal wastewater with different inflow distribution ratios and nutrient ratios. *Bioresource Technology*, 101(23). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.151>
- Ge, S., Zhu, Y., Lu, C., Wang, S., & Peng, Y. (2012). Full-scale demonstration of step feed concept for improving an anaerobic/anoxic/aerobic nutrient removal process. *Bioresource Technology*, 120. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.030>

Guo, G., Wang, Y., Hao, T., Wu, D., & Chen, G. H. (2018). Enzymatic nitrous oxide emissions from wastewater treatment. In *Frontiers of Environmental Science and Engineering* (Vol. 12, Issue 1). <https://doi.org/10.1007/s11783-018-1021-3>

Guo, J., Peng, Y., Wang, S., Zheng, Y., Huang, H., & Wang, Z. (2009). Long-term effect of dissolved oxygen on partial nitrification performance and microbial community structure. *Bioresource Technology*, 100(11), 2796–2802. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2008.12.036>

Guo, J., Peng, Y., Yang, Q., Wang, S., Chen, Y., & Zhao, C. (2008). Theoretical analysis and enhanced nitrogen removal performance of step-feed SBR. *Water Science and Technology*, 58(4), 795–802. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.409>

Guo, J., Zhang, L., Chen, W., Ma, F., Liu, H., & Tian, Y. (2013). The regulation and control strategies of a sequencing batch reactor for simultaneous nitrification and denitrification at different temperatures. *Bioresource Technology*, 133. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.026>

Hanaki, K., Hong, Z., & Matsuo, T. (1992). Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater. *Water Science and Technology*, 26(5–6). <https://doi.org/10.2166/wst.1992.0544>

Iannacone, F., Di Capua, F., Granata, F., Gargano, R., Pirozzi, F., & Esposito, G. (2019). Effect of carbon-to-nitrogen ratio on simultaneous nitrification denitrification and phosphorus removal in a microaerobic moving bed biofilm reactor. *Journal of Environmental Management*, 250. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109518>

Itokawa, H., Hanaki, K., & Matsuo, T. (2001). Nitrous oxide production in high-loading biological nitrogen removal process under low COD/N ratio condition. *Water Research*, 35 (3), 657–664.

Kim, J., Direstiyani, L. C., Jeong, S., Kim, Y., Park, S., Yu, J., & Lee, T. (2023). Feeding strategy for single-stage deammonification to treat moderate-strength ammonium under low free ammonia conditions. *Science of the Total Environment*, 857. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159661>

Mang, N. Z. L., Hwang, Y., & Lee, T. J. (2022). Optimization of the step feeding ratio for nitrogen removal by SBR using technique for order preference by similarity to ideal solution (TOPSIS). *Environmental Engineering Research*, 27(3). <https://doi.org/10.4491/eer.2020.685>

Pan, D., Shao, S., Zhong, J., Wang, M., & Wu, X. (2022). Performance and mechanism of simultaneous nitrification–denitrification and denitrifying phosphorus removal in long-term moving bed biofilm reactor (MBBR). *Bioresource Technology*, 348. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126726>

Piotrowski, R., Paul, A., & Lewandowski, M. (2019). Improving SBR performance alongside with cost reduction through optimizing biological processes and dissolved

oxygen concentration trajectory. *Applied Sciences* (Switzerland), 9(11). <https://doi.org/10.3390/app9112268>

Rodríguez, E., Isac, L., Salas, L., Fernández, N., Zornoza, A., Pérez, B., Serrano, S., Arregui, L., Calvo, P., Guinea, A., & Estévez, F. (2008). Manual práctico para el estudio de grupos bioindicadores en fangos activos (T. DEL AGUA (ed.)). http://www.bibliotecagbs.com/archivos/089_156_capficha_protozoos.pdf

Seifi, M., & Fazaelpoor, M. H. (2012). Modeling simultaneous nitrification and denitrification (SND) in a fluidized bed biofilm reactor. *Applied Mathematical Modelling*, 36(11). <https://doi.org/10.1016/j.apm.2012.01.004>

Sun, S. P., Nàcher, C. P. I., Merkey, B., Zhou, Q., Xia, S. Q., Yang, D. H., Sun, J. H., & Smets, B. F. (2010). Effective biological nitrogen removal treatment processes for domestic wastewaters with low C/N ratios: A review. In *Environmental Engineering Science* (Vol. 27, Issue 2). <https://doi.org/10.1089/ees.2009.0100>

Thakur, I. S., & Medhi, K. (2019). Nitrification and denitrification processes for mitigation of nitrous oxide from waste water treatment plants for biovalorization: Challenges and opportunities. In *Bioresource Technology* (Vol. 282). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.069>

Wu, T., Yang, S. S., Zhong, L., Pang, J. W., Zhang, L., Xia, X. F., Yang, F., Xie, G. J., Liu, B. F., Ren, N. Q., & Ding, J. (2023). Simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal: What have we done so far and how do we need to do in the future? In *Science of the Total Environment* (Vol. 856). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158977>

Xu, G., Zhang, Q., Sun, Y., & Zhang, Z. (2021). Simultaneous nitrification and denitrification in a multi-cycle SBR treating low-strength wastewater. *Bioresource Technology Reports*, 15. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100816>

Yang, Q., Liu, X., Peng, C., Wang, S., Sun, H., & Peng, Y. (2009). N₂O production during nitrogen removal via nitrite from domestic wastewater: Main sources and control method. *Environmental Science and Technology*, 43(24). <https://doi.org/10.1021/es9019113>

Zhang, M., Wang, Y., Fan, Y., Liu, Y., Yu, M., He, C., & Wu, J. (2020). Bioaugmentation of low C/N ratio wastewater: Effect of acetate and propionate on nutrient removal, substrate transformation, and microbial community behavior. *Bioresource Technology*, 306. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122465>

Zheng, W., Zhang, Y., Li, L., Pen, Y., & Wang, S. (2010). Simultaneous nitrification and denitrification of domestic wastewater without addition of external carbon sources at limited aeration and normal temperatures. *Desalination and Water Treatment*, 21(1–3), 210–219. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1501>

Capítulo 5. Estudio de la viabilidad del proceso de nitrificación – desnitrificación con el permeado de ultrafiltración del agua residual urbana

Zornoza, A. (2017). Estudio de la dinámica poblacional de protistas, metazoos y bacterias filamentosas y su interpretación ecológica en fangos activos. Universitat Politècnica de València.

Capítulo 7. Modelación de los procesos biológicos implicados en la nitrificación parcial:
Calibración y validación

Capítulo 6. Nitrificación parcial con el permeado de ultrafiltración del agua residual urbana

6. NITRIFICACIÓN PARCIAL CON EL PERMEADO DE ULTRAFILTRACIÓN DEL AGUA RESIDUAL URBANA

6.1 Introducción

Los procesos biológicos convencionales de eliminación de nitrógeno han demostrado ser insuficientes en el tratamiento del permeado de ultrafiltración debido al gran déficit de materia orgánica. Por ello, se plantea una alternativa diferente que no necesite de materia orgánica para la eliminación de nitrógeno. El proceso Anammox permite la conversión del N-NH₄ y el N-NO₂ hacia N₂ sin necesidad de aporte orgánico. Sin embargo, es necesario previamente aplicar un proceso de nitrificación parcial para generar una corriente equimolar de N-NH₄ y N-NO₂ a partir de un agua que solo contiene N-NH₄ (Morales et al., 2016).

El proceso Anammox normalmente se ha aplicado a aguas con elevada temperatura y elevadas concentraciones de N-NH₄. El empleo de las bacterias Anammox en la línea principal de aguas está actualmente bajo estudio, debido a que a temperatura ambiente la velocidad de estas bacterias es baja (Reino et al., 2018). Sin embargo, este inconveniente puede ser solventado mediante la aplicación de reactores que permitan una completa retención de la biomasa (Gholami-Shiri et al., 2021).

La principal dificultad del esquema Nitrificación Parcial - Anammox consiste en lograr mantener la inhibición y desplazamiento de las bacterias NOB, las encargadas de oxidar el N-NO₂ a N-NO₃, en las condiciones de la línea principal de aguas. Al igual que las Anammox, este escenario también está siendo objeto de estudio en la actualidad (B. Cui et al., 2020). En estas condiciones de temperatura y concentraciones de amonio no elevadas, es más difícil de mantener y asegurar en el tiempo el predominio de las bacterias AOB sobre las NOB, por lo que es más complicado lograr detener la oxidación del nitrógeno en N-NO₂.

En vista de que la Nitrificación Parcial supone un gran reto tecnológico y es el cuello de botella a la hora de aplicar este esquema de tratamiento en la línea principal de aguas, el capítulo de esta tesis está orientado a ampliar el conocimiento de la aplicación de este proceso biológico empleando el permeado de la ultrafiltración. El efluente obtenido puede ser tratado sin problemas en un reactor Anammox con una configuración que asegure la retención de la biomasa. Algunos de los autores que también están estudiando a escala laboratorio y piloto la nitrificación parcial trabajan con reactores granulares debido a las ventajas que pueden conllevar para este tipo de procesos (mayor retención de biomasa, competencia por el espacio para las bacterias, al solo disponer de los gránulos formados, lavado de las bacterias NOB que no puedan fijarse en el gránulo, entre otros) (Isanta et al., 2015). Sin embargo, manteniendo nuestro objetivo principal de aprovechar al máximo las infraestructuras existentes en las EDAR, el estudio de la nitrificación parcial se ha llevado a cabo con un fango activado convencional.

6.2 Materiales y métodos

6.2.1 Montaje a escala laboratorio

Durante los ensayos de nitrificación parcial se ha empleado el mismo reactor que en los ensayos de desnitrificación. Los datos extraídos en esta configuración serán nombrados como PN (parcial nitrificación). En las etapas finales se incluyó un módulo de ultrafiltración de un 0.9L de volumen útil (PN-M, Parcial Nitrificación con Membrana). Las membranas son de PVDF y tienen $0.03\mu\text{m}$ de tamaño de paso. La configuración de la membrana es de tipo *crossflow* y también se empleó una soplante para mantenerla agitada y reducir el *fouling*. También se realizaban contralavados con el permeado obtenido para mejorar las limpiezas de la membrana. Para evitar la entrada en exceso de oxígeno durante la agitación de la membrana, puesto que como se verá más adelante este es un parámetro clave en el control del proceso, el aire del espacio de la cabeza del módulo de membrana era recirculado como gas de agitación mediante una soplante estanca. La corriente concentrada es introducida de nuevo al reactor mediante un sifón para asegurar que se generase un sello hidráulico que impidiese la entrada de aire externo desde el reactor al módulo de membranas. Esta etapa de filtración sirvió para mejorar la separación del TRC del TRH, por los motivos que se expondrán en el apartado de resultados. El control del volumen permeado se realizó mediante el seguimiento del registro de una balanza donde se recogía el filtrado y se vaciaba tras el término de la etapa de filtración. En la Figura 6.1 se muestra la configuración del montaje con la membrana y una fotografía de éste (Figura 6.2). Mediante un ordenador se iba monitorizando el pH, OD y el peso de la balanza. Mediante un programa que recibía toda la información se controlaba la alternancia entre las fases.

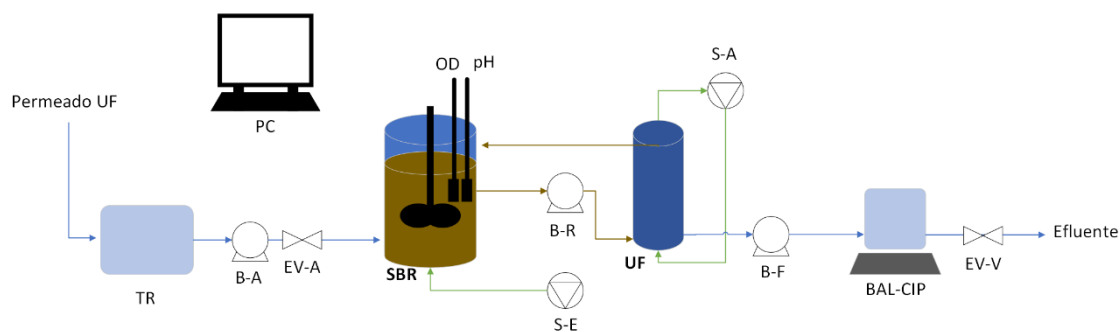


Figura 6.1. Esquema del montaje del reactor SBR con membrana de Ultrafiltración. TR: Tanque de Regulación. B-A y EV-A: Bomba y electroválvula de alimentación. SBR: Reactor SBR. S-E: Soplante externa. OD y pH: Sondas de medición. B-R: Bomba de recirculación. UF: Módulo de Ultrafiltración. S-A: Soplante de agitación de la membrana. B-F: Bomba de filtración. BAL-CIP: Clean-in-Place sobre Balanza. EV-V: electroválvula de vaciado



Figura 6.2. Fotografía del montaje del reactor SBR con membrana de Ultrafiltración

De igual manera que en el apartado anterior, el influente consistió en el permeado obtenido del proceso de ultrafiltración del agua residual de la planta piloto situada en la EDAR del Carraixet. La caracterización promedio de este permeado y un esquema de la planta se pueden encontrar en el Capítulo 3 “Materiales y métodos”.

6.2.2 Configuración de los ciclos

Los ciclos de trabajo fueron diferentes para el caso del reactor PN y PN-M. En cuanto al reactor PN, cada ciclo constaba de una etapa de alimentación, una fase aerobia, una de sedimentación y finalmente el vaciado. En el caso del reactor PN-M, la alimentación se realizó durante la propia fase aerobia, de esta manera se lograron reducir los tiempos de cada ciclo y así se pudo trabajar con TRH más bajos, y se concluye con la etapa de filtración. En ambos casos el pH no se ha controlado y la temperatura se ha mantenido en valores entre 22-26°C regulando la temperatura de la sala. El oxígeno disuelto se controló y mantuvo en valores entre 0.6-0.2 mg O₂/L para poder obtener las velocidades de consumo de oxígeno (OURs). En el caso del reactor PN se trabajó con dos volúmenes de intercambio, del 50% (6 L intercambiados de 12L) y del 23% (3L intercambiados de un total de 13L). En el reactor PN-M, debido a la limitación que supone la membrana, tanto en capacidad para recoger el permeado en la balanza y como en evitar un elevado ensuciamiento de la membrana por altas presiones de filtración, en cada ciclo tan solo se han intercambiado entre 0.7 -1.3 L de un total de 12-13L (según el ensayo).

Tanto el TRC como el TRH han sufrido modificaciones a lo largo de cada configuración y ensayo. En los ensayos con PN se ha trabajado con valores de TRC de 6 días y sin purgar. En el apartado de resultados se explicará el porqué de esta decisión. En PN-M se ha estudiado la influencia del TRC desde un valor de 3 a 10 días. El TRH ha sido un valor variable dentro de cada ensayo, debido a que la duración de la fase aerobia era controlada mediante la evolución de la pendiente de variación del pH y el valor de la OUR. En el

apartado de Resultados se describe cómo funciona este sistema de control y los cálculos numéricos realizados. En la Tabla 6.1 y 6.2 se recogen las condiciones de trabajo para los ensayos mostrados.

Tabla 6.1. Parámetros de operación del reactor sin membrana (PN)

	E1	E2	E3
%Volumen intercambiado	50%	23%	23%
TRC (d) (en base a la purga)	6	6	No hay purga
TRH (h) (promedio)	7	15	9
Días de ensayo	17	24	18
OD (mg O₂/L)		0.2-0.6	
Temperatura (°C)		22-26	

Tabla 6.2. Parámetros de operación del reactor con membrana (PN-M)

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
%Volumen intercambiado				8%				
TRC (d)	20	10	5	5	3	3	3	10
TRH (h)	9.0±0.6	5.0±0.3	7.2±0.9	6.6±0.1	4.4±0.2	3.5±0.1	5.8±0.3	5.9±0.5
Días de ensayo	36	42	16	15	11	15	30	20
OD (mg O₂/L)		>1,0*				0.2-0.6		
Temperatura (°C)				22-27				

*Durante este periodo la consigna de oxígeno también fue de 0.2 -0.6 mg O₂/L, pero por diversos motivos, que más adelante se explicarán, hubo episodios puntuales donde la concentración de oxígeno llegó a ser superior a 1.0 mg O₂/L

6.2.3 Ensayo estudio de la influencia del NH₃

Con el fin de conocer la capacidad de inhibición del NH₃ (FA, *Free Ammonia*), en nuestro sistema se llevaron a cabo un conjunto de experimentos en el reactor sin membrana (PN-FA). Inicialmente se comenzó trabajando con el permeado del proceso de ultrafiltración, para que ver cómo respondía el reactor bajo estos parámetros de operación (Tabla 6.3 fase I). Después, tras 12 días de operación, el alimento se enriqueció con NH₄Cl para que la concentración de N-NH₄ en el alimento fuese el doble (valores en torno a 76 mg N-NH₄/L) (fase II). Se mantuvieron estas condiciones durante 11 días y después se volvió a las condiciones iniciales durante 24 días (fase III) para comprobar hacia dónde se dirigía

el sistema tras alcanzar la acumulación de N-NO₂. Las condiciones de trabajo de las fases se muestran en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Parámetros de operación de los ensayos PN-FA

	Fase I	Fase II	Fase III
OD (mg O₂/L)		0.2-0.6	
pH	7.0-7.9	6.9-8.0	6.9-7.9
Temperatura (°C)		20-22	
TRC (d)		3.17	
TRH (h)		22-26	
NH₄ influente (mg N-NH₄/L)	39.9 ± 1.9	75.9 ± 1.7	44.8 ± 1.5

La concentración de FA y FNA fueron calculadas de acuerdo a las ecuaciones Ec 6.1 y Ec 6.2:

$$NH_3 = \frac{N - NH_4 \cdot 10^{pH}}{e^{(6344/273+T)} + 10^{pH}} \quad \text{Ec 6.1}$$

$$HNO_2 = \frac{N - NO_2}{e^{(2300/273+T)} \cdot 10^{pH}} \quad \text{Ec 6.2}$$

Donde la temperatura está en Kelvin.

6.2.4 Ensayo influencia de la alcalinidad

Debido a que el carbono inorgánico sirve de sustrato para las bacterias autótrofas, se quiso conocer el grado de influencia de la escasez de alcalinidad sobre nuestro sistema. Para ello, se trabajó con el reactor sin membrana y se alimentó con el permeado de ultrafiltración, pero reduciendo su alcalinidad para simular un agua blanda (PN-ALK). Durante estos ensayos la alcalinidad en el influente se redujo a valores entre 80-160 mg CaCO₃/L, mientras que la alcalinidad del permeado de la ultrafiltración suele oscilar en un intervalo de 290-380 mg CaCO₃/L. Se realizaron varios ensayos de duración variable cuyas condiciones de operación son similares a los empleados a los ensayos PN-FA, a excepción del OD, el cual se fijó en un valor de consigna de 1.0 mg O₂/L.

6.2.5 Control duración fase aerobia

La duración de la fase aerobia se estableció mediante el cálculo de OURs y mediante la identificación de cambios en la velocidad de descenso del pH, asociada directamente a la velocidad de consumo de N-NH_4 . Teniendo en cuenta que la cinética de crecimiento de las bacterias AOB sigue una cinética de Monod para este sustrato, a medida que la concentración de sustrato vaya disminuyendo, también disminuirá la velocidad con la que el N-NH_4 es consumido.

Para la obtención de estas pendientes de descenso de pH, se registraron los valores de pH cada 5 segundos. Estos valores primero son filtrados para descartar valores anómalos o fallos de sonda (Figura 6.3). Después, se calcula la media móvil a medida que los valores son registrados (Figura 6.4). Finalmente, esta media móvil es empleada para calcular la pendiente de variación de pH (Figura 6.5). Cuando la pendiente de pH sufre una rápida caída en su valor durante varios valores consecutivos, se entiende que se debe a que se está frenando el proceso de nitrificación por la baja concentración de amonio, y por lo tanto, se debe terminar la fase aerobia en ese momento, con el fin de asegurar que todavía tenemos N-NH_4 residual. La cantidad de valores empleados para el cálculo de la media móvil y de la pendiente se han ido modificando de acuerdo con las condiciones del reactor, con el objetivo de reducir el tiempo necesario para que el controlador pueda comenzar a actuar.

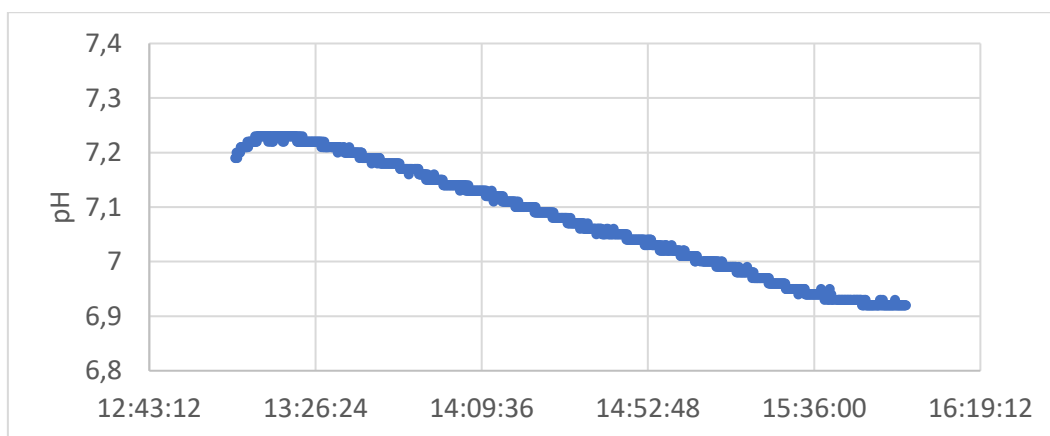


Figura 6.3. Registro de pH para el control de duración de la fase aerobia

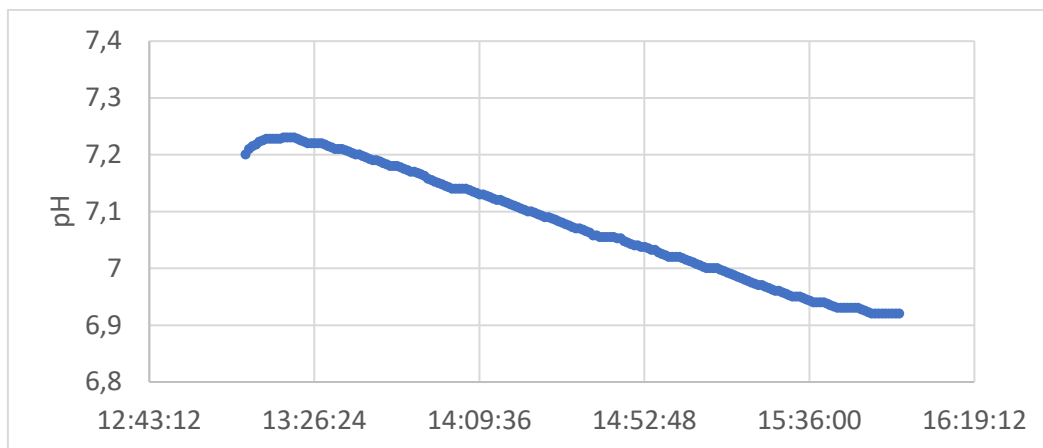


Figura 6.4. Media móvil del registro de pH para el control de duración de la fase aerobia

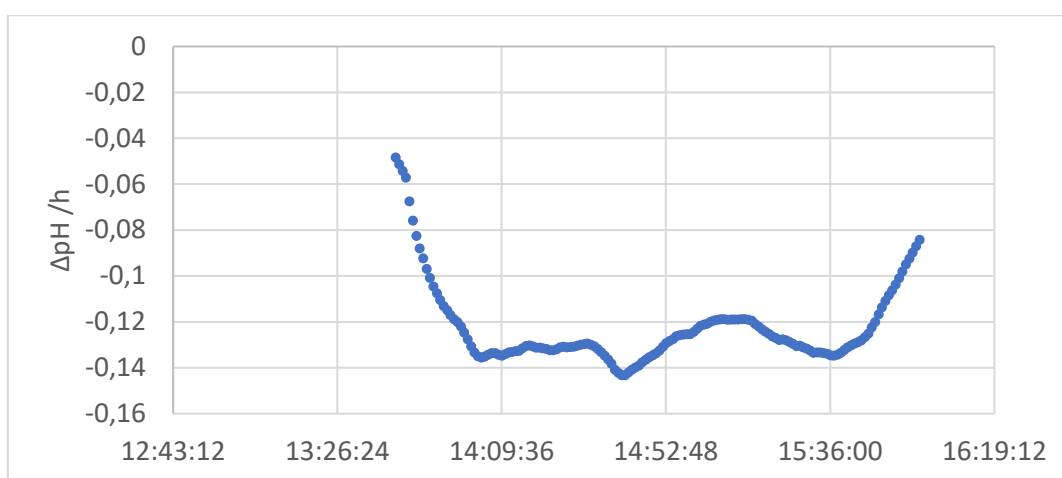


Figura 6.5. Registro de la pendiente de pH calculada para el control de duración de la fase aerobia

Para el cálculo de las OURs, durante toda la fase aerobia el control en la consigna de oxígeno se establece para calcular la velocidad a la que el oxígeno pasa de su valor mayor al menor (normalmente se fijaron rampas que iban de 0.6 a 0.2 mg O₂/L). De manera análoga a la velocidad de descenso de pH, a medida que la concentración de N-NH₄ en el reactor disminuye, como baja la velocidad de crecimiento de las AOB, también baja la velocidad a la que el oxígeno es consumido (Figura 6.6 y 6.7). Cuando todo el amonio es consumido, la OURs cae bruscamente y se mantiene en un nivel basal, llamado OUR endógena, asociada al consumo de oxígeno de las bacterias en su proceso de respiración y consumo de sí mismas. El tiempo que tarda en alcanzarse la OUR endógena depende de la concentración de N-NH₄ inicial (Figura 6.8). Debido a que el cambio paulatino es difícilmente apreciable, pero sí que es muy notario el paso hacia la OUR endógena, esta medida se incluyó a modo de seguridad para terminar la fase aerobia. En el caso de que el controlador no haya podido identificar correctamente el término de la fase aerobia en función de la pendiente de pH, el controlador actúa para cambiar de fase si detecta que la OUR registrada corresponde a la fase endógena de las bacterias.

Capítulo 6. Nitrificación parcial con el permeado de ultrafiltración del agua residual urbana

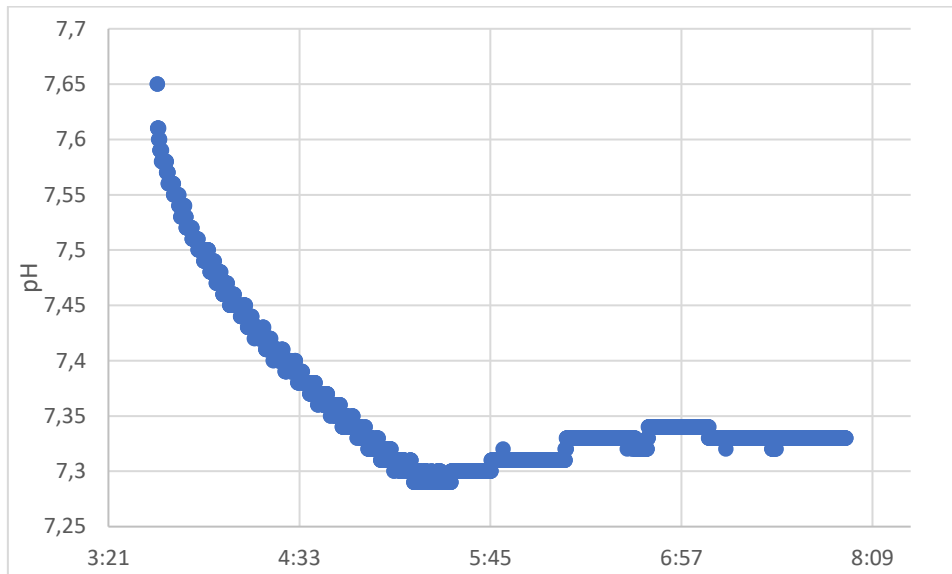


Figura 6.6. Evolución del pH durante el intervalo para el que se muestra el cálculo de la OUR

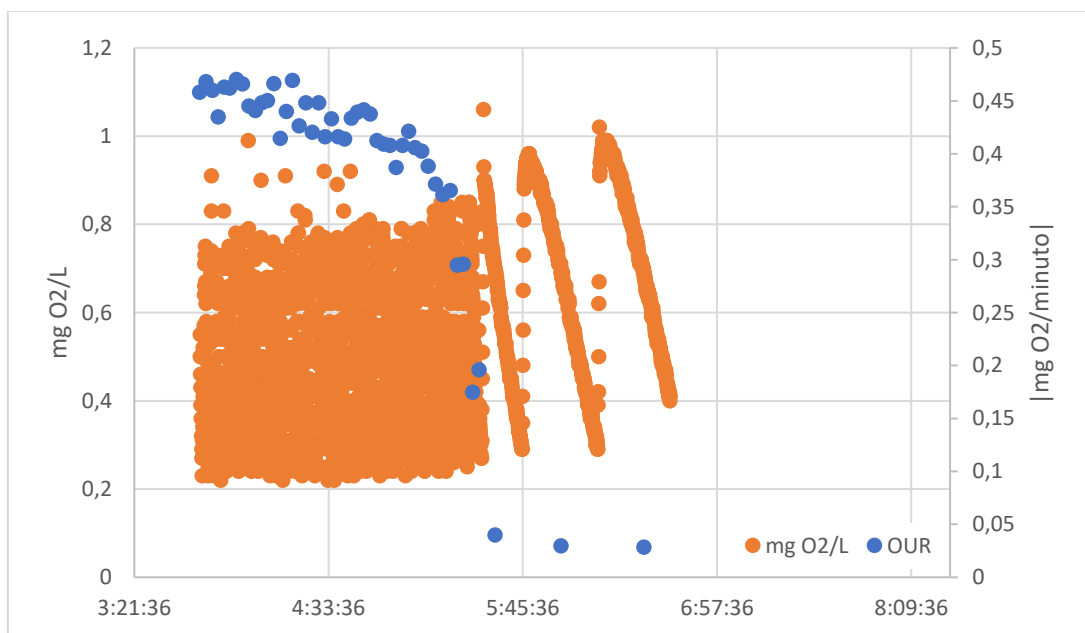


Figura 6.7. Evolución del oxígeno disuelto y registro del valor absoluto de la OUR calculada para el mismo intervalo que la evolución de pH anteriormente mostrada

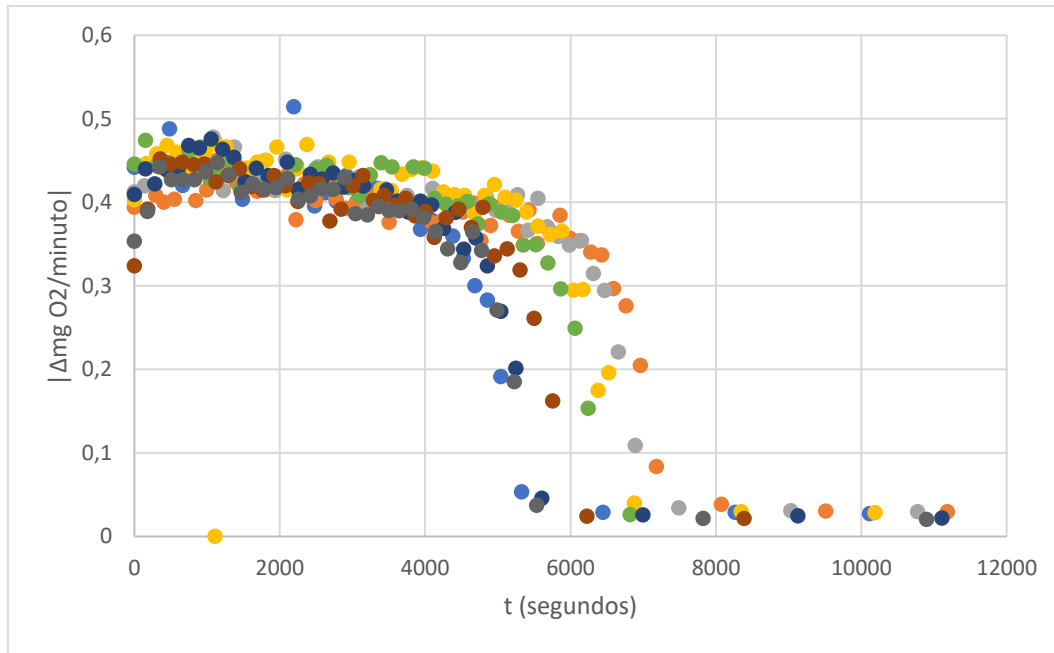


Figura 6.8 Evolución del valor absoluto de la OUR en múltiples fases aerobias

La siguiente figura (Figura 6.9) resume el esquema de control de las distintas fases del reactor SBR, destacando las dos opciones por las que la fase de reacción puede darse por concluida.

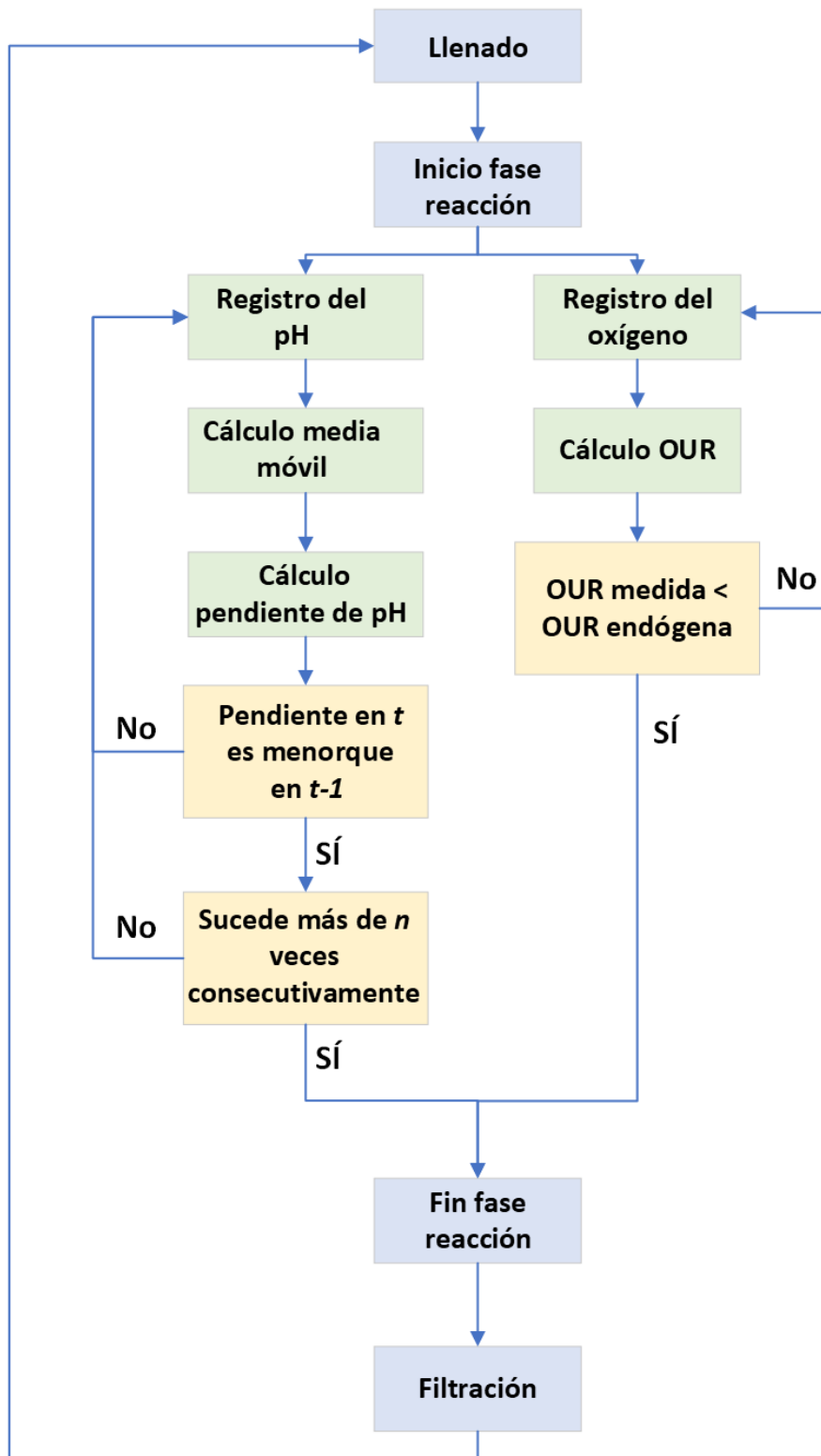


Figura 6.9. Esquema del control del reactor. En azul las etapas del reactor. En verde los cálculos programados en el sistema de control. En amarillo los requisitos para concluir la fase de reacción o no. Para dar por terminado el ciclo es suficiente con que una de las dos condiciones se cumpla.

6.2.6 Microbiología

De igual manera que se hizo con los ensayos de desnitrificación, periódicamente se fueron tomando muestras en fresco para ser observadas por el microscopio óptico descrito en el apartado 5.2.4 Microbiología, del capítulo 5. Mediante estas observaciones se quiso comprobar el estado de los flóculos, así como la variabilidad de los organismos y su relación con las variables del proceso (bioindicadores).

6.3 Resultados y Discusión

6.3.1 Ensayo estudio de la influencia del NH_3

Como se ha explicado, los ensayos para evaluar la influencia del NH_3 constan de tres fases diferenciadas por la concentración de N-NH_4 en el alimento. En la Figura 6.10 se puede observar la concentración de amonio durante todo el ensayo, donde se aprecian las tres fases de estudio. En base a la ecuación 6.1, y conociendo la evolución del pH y temperatura a lo largo de todo el estudio, se ha podido calcular la concentración de FA en cada fase. Durante la fase I y III, la concentración de FA osciló entre valores de 0.43 a 0.02 $\text{mg N-NH}_3/\text{L}$ mientras que en la fase II, cuando la concentración de N-NH_4 en el alimento fue de casi el doble, el FA alcanzó valores hasta de 3.63 $\text{mg N-NH}_3/\text{L}$. Esto se debe a que la concentración de FA es proporcional a la concentración de N-NH_4 pero tiene una dependencia exponencial con el pH, y dado que en los momentos de mayor concentración de N-NH_4 también coinciden con valores de pH elevados (de hasta 8.1), en estos momentos la concentración del NH_3 es la mayor.

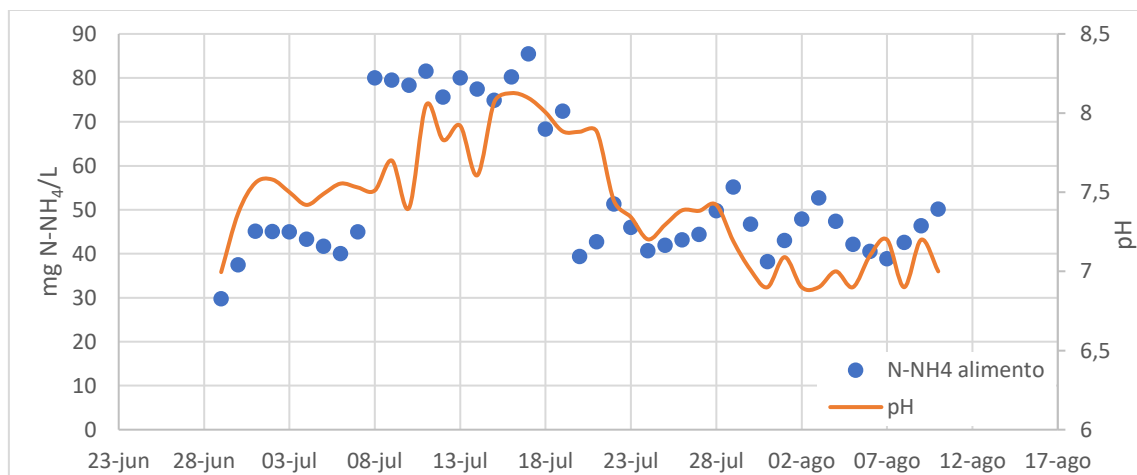


Figura 6.10. Evolución de la concentración de amonio en el influente durante el ensayo de influencia de FA.

De acuerdo a los datos de constantes de inhibición para las AOB y NOB respecto al FA ($K_{FA,AOB}$, $K_{FA,NOB}$) 1 y 10 $\text{mg N-NH}_3/\text{L}$ respectivamente según Anthonisen et al. (1976), las bacterias AOB apenas se vieron inhibidas durante el momento de máxima concentración de FA, con un valor máximo de reducción de su actividad biológica del

30%. Mientras que, por el contrario, las bacterias NOB se ven más afectadas por la presencia de este compuesto, llegando a inhibir su proceso de oxidación del $N-NO_2$ en casi el 80% (Figura 6.11). Tal y como se indicó, los valores de inhibición para el FA varían entre los diferentes autores, pero todos señalan que las NOB se ven más afectadas que las AOB. Por ello, si aplicamos las constantes de inhibición empleadas por Jubany et al. (2008) ($K_{FA,AOB} = 7 \text{ mg N-NH}_3/\text{L}$ y $K_{FA,NOB} = 0,95 \text{ mg N-NH}_3/\text{L}$) seguimos obteniendo un diferencias notables entre la inhibición de las NOB y las AOB en el momento de máxima concentración de $N-NH_4$ en el reactor (con estas constantes de inhibición se obtendría una reducción del 62% de la actividad de las NOB y del 18% para las AOB).

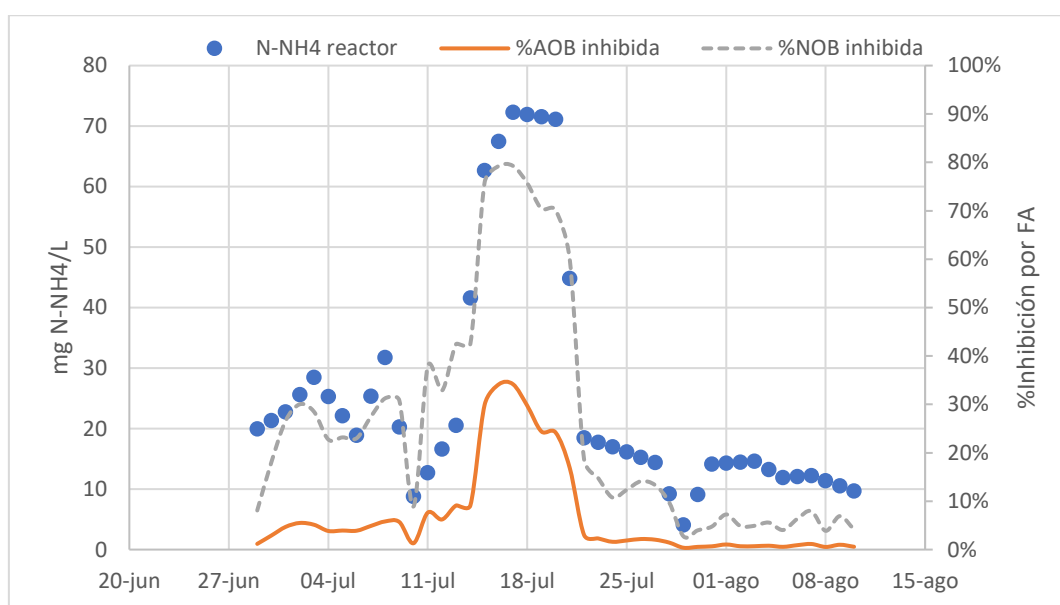


Figura 6.11. Inhibición del FA sobre las AOB y NOB, en función del $N-NH_4$ presente en el reactor, durante el ensayo de influencia de FA

La fuerte inhibición de las NOB durante la fase II provoca que en este periodo se permita la acumulación del $N-NO_2$, debido a la prácticamente nula actividad biológica de las NOB (Figura 6.12). A pesar de que durante esta fase la acumulación de $N-NO_2$ fue cercana al 100%, al retomar las condiciones iniciales en la fase III, el $N-NO_2$ generado fue rápidamente consumido y prácticamente todo el $N-NO_x$ fue $N-NO_3$. Esto indica que las características del agua de trabajo (permeado de UF de agua residual urbana) no favorecen a las AOB frente a las NOB y por lo tanto estas últimas no son lavadas del sistema. Sino que las condiciones son también favorables para las NOB y por lo tanto pueden desarrollarse sin complicaciones.

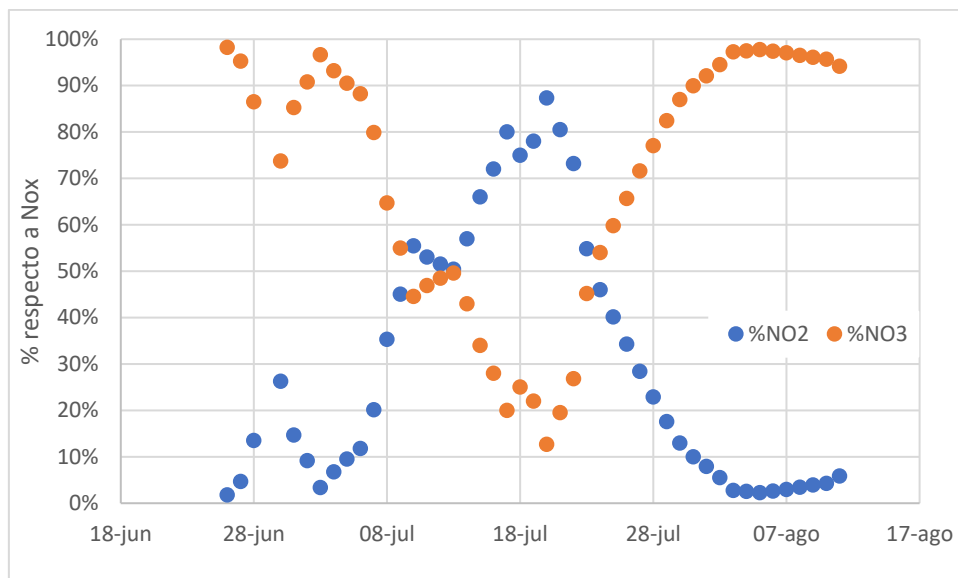


Figura 6.12. Evolución de distribución de concentración de N-NO₂ (azul) y N-NO₃ (naranja) sobre el total de NOx durante el ensayo de influencia de FA

Aunque los autores J.-H. Kim et al. (2008) indicaban en las conclusiones de su trabajo que la concentración de FA no tiene impacto negativo en la acumulación de N-NO₂ y que por lo tanto no es un mecanismo adecuado para evitar la completa oxidación del amonio, diferentes autores han obtenido resultados que respaldan los obtenidos en esta tesis. Reino et al. (2016) e Isanta et al. (2015) tamponaron el reactor a pH 8.0 dosificando una solución de Na₂CO₃ 0.5 M. Su reactor fue operado en continuo, por lo que asumiendo la concentración de N-NH₄ del efluente como la que se encontraba dentro del reactor (cerca de 30 mg N-NH₄/L), se puede estimar la concentración de FA en 1.22 y 2.24 mg N-NH₃/L (para sus temperaturas de trabajo de 21°C y para 30°C, respectivamente). Es decir, lograron inhibir la actividad de las bacterias NOB entre un 50 y 70%, mientras que las AOB redujeron su actividad en menos del 25% en el escenario con mayor FA (de acuerdo a las constantes de inhibición empleadas). La gran acumulación de N-NO₂ y ausencia de N-NO₃ en su efluente confirma la inhibición de las NOB en parte por FA.

En el caso de Guo et al. (2009), estos autores no tamponaron el reactor, ya que contralaban la duración del ciclo en base al *ammonia valley*, pero su influente presentaba una elevada dureza (entre 280 y 400 mg CaCO₃/L). Atendiendo al pH mostrado en sus registros y la concentración de N-NH₄, en los momentos iniciales del ciclo la concentración de FA era de 0.40 mg N-NH₃/L (pH de 7.5 y 30 mg N-NH₄/L), mientras que al término del ciclo, debido al completo consumo de N-NH₄, no se registra FA. Por lo que la máxima inhibición para las NOB fue del 30% de su actividad, mientras que las AOB no se vieron afectadas. El control de la duración de la fase aerobia y esta inhibición puntual sirvió para alcanzar una acumulación de N-NO₂ del 90% en 10 días. De las calibraciones realizadas por Park & Bae (2009) se obtuvo que ambas bacterias presentan una inhibición acompetitiva por el FA, pero, en consonancia con el resto de resultados mostrados, las NOB se muestran más afectadas ($K_{FA,NOB} = 0.75 - 0.81$ mg N-NH₃/L) que las AOB (K

$FA_{AOB} = 5.1-22.3$ mg N-NH₃/L). Blackburne et al. (2008a) intentó obtener la ventaja competitiva que ofrece una elevada concentración de FA, pero debido a la baja concentración de N-NH₄ en su reactor (10 mg N-NH₄/L) y la baja alcalinidad de su agua de trabajo, la cual provocaba que el pH estuviese cerca de 7.0, la cantidad de FA resultante fue despreciable y por lo tanto, no había inhibición de las NOB. Blackburne et al. (2008a) descartaron elevar y tamponar el pH, ya que para observar un efecto inhibitorio tendrían que subir el pH hasta un valor de 8.3, a diferencia de Kinh et al. (2017), quienes modificando el pH del reactor con reactivos aseguraron una concentración de FA o FNA que lograra inhibir a las NOB.

Por otro lado, el elevado pH del medio y la alta alcalinidad no permite que la acumulación de N-NO₂ bloquee la actividad biológica de las NOB. Ya que teniendo en cuenta las concentraciones de N-NO₂ y las condiciones del reactor, las NOB solo se vieron inhibidas en un 10%, mientras que las AOB apenas notaron su presencia. El cálculo de la inhibición por FNA se hizo empleando las constantes de inhibición obtenidas por Jubany et al. (2008), $K_{FNA,AOB} = 0.55$ mg N-HNO₂/L y $K_{FNA,NOB} = 0.06$ mg N- HNO₂/L. Tal y como apuntan (Torà et al., 2010; D. Wang et al., 2016), la inhibición por FNA tras la acumulación de N-NO₂ solo es posible en aguas blandas, donde tras la nitrificación del amonio el pH descenderá. De esta manera, y teniendo en cuenta la ecuación 6.2, a menores pH se obtendrá una mayor concentración del HNO₂ y por lo tanto se podrán alcanzar concentraciones que logren inhibir a las NOB. También es posible elaborar una estrategia basada en la inhibición de FNA empleando un reactor supletorio para la formación de este compuesto (H. et al., 2019), sin embargo, este esquema implica la necesidad de un coste externo adicional, en vez de aprovechar las características del agua residual de entrada y adaptar la estrategia de lavado acorde a las propiedades del agua a tratar. Por otro lado, aguas duras, donde la alcalinidad llega a tamponar el descenso de pH por la nitrificación, las concentraciones de FNA nunca serán tan elevadas como para provocar el efecto inhibitorio sobre las NOB, tal y como ha sucedido en nuestro experimento y como recoge Isanta et al. (2015).

Los resultados alcanzados en este ensayo indican que es posible la acumulación del N-NO₂ tras inhibir a las NOB por la presencia de una elevada concentración de FA. Sin embargo, para alcanzar esas concentraciones inhibitorias en nuestro reactor se necesita de una concentración de N-NH₄ cercana al doble de la que se registra en el permeado de la ultrafiltración. Por lo tanto, debido a que de forma independiente este mecanismo no podrá ser el promotor del desplazamiento de las NOB, se tendrá que aplicar otro conjunto de técnicas más adecuadas a las condiciones reales de trabajo.

6.3.2 Ensayo influencia de la alcalinidad

En este grupo de ensayos se evaluó la influencia de la ratio entre el nitrógeno amoniacal y el carbono inorgánico (CI) en el influente al reactor. Como se puede ver en la Tabla 6.4, la ratio N-NH₄/CI fue mayor que 1 para los ensayos A-D (datos mostrados en azul en la

gráfica 6.13), mientras que únicamente en el ensayo E el valor de dicha ratio se situó por debajo de 1 (datos mostrados en naranja en el gráfico 6.13). De acuerdo a lo propuesto por Pedrouso et al. (2017), en los ensayos donde la ratio $N-NH_4/CI$ es superior a 1, la alcalinidad es insuficiente para llevar a cabo la nitrificación completamente y por lo tanto se espera una acumulación de $N-NO_2$. Mientras que para ratios tan bajas como 0.72, el carbono inorgánico es suficiente para que ambas bacterias lleven a cabo su crecimiento celular y por lo tanto, en ausencia de otros factores limitantes, se espera el crecimiento de las bacterias NOB. Lo propuesto por este autor va en consonancia con lo observado para cada ensayo (gráfica 6.13).

Tabla 6.4. Ratio $N-NH_4/CI$ para cada ensayo

Ensayo	mg $N-NH_4/L$ entrada	mg $CaCO_3/L$ entrada	$N-NH_4/CI$
A	47.1±3.1	140± 19	2.40
B	44.7±5.4	160 ± 26	2.00
C	35.5± 3.0	145± 23	1.75
D	35.0± 7.0	80± 13	3.12
E	36.4± 3.8	360± 34	0.72

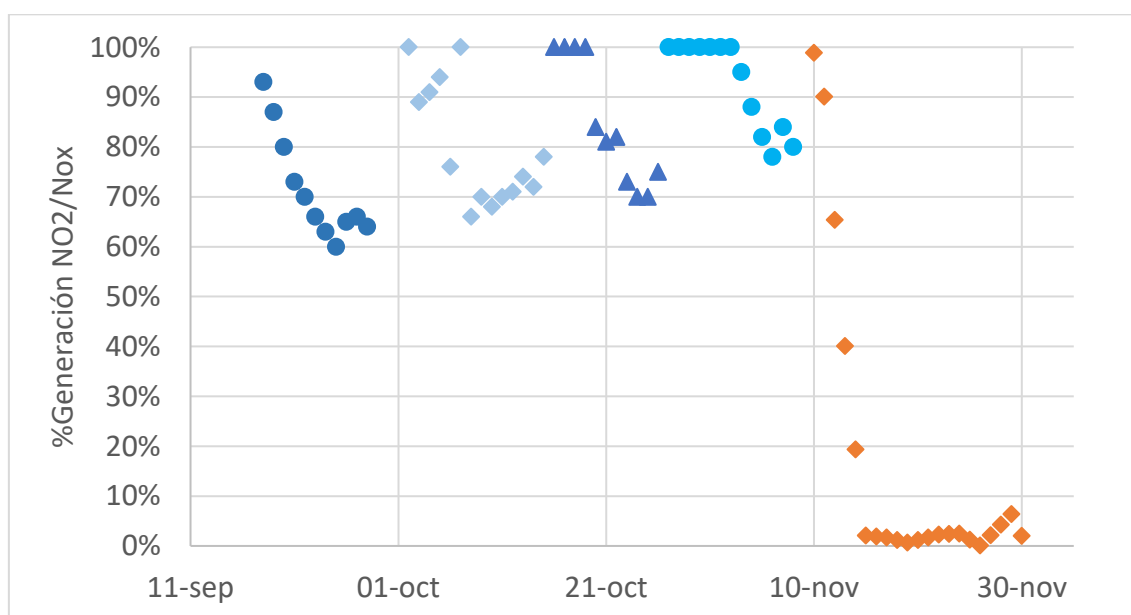


Figura 6.13. Ensayos para estudiar la influencia de la alcalinidad. En azul los ensayos donde se trabajaba con agua blanda y en naranja el ensayo en las mismas condiciones con un agua dura

Aunque (Seuntjens et al., 2018) asegura que la limitación de carbono inorgánico afecta más a las AOB que las NOB, y por lo tanto, es un escenario desfavorable para la acumulación de $N-NO_2$, numerosos autores han hallado una relación opuesta a esta conclusión. Torà et al. (2010) observaron en sus respirometrías que la limitación de carbono inorgánico mejoró el efecto inhibitorio del FNA sobre las NOB. Durán et al.

(2014) emplearon la limitación de carbono inorgánico como estrategia para limitar el crecimiento de las NOB, manteniendo una ratio de 0.82 g N/g C, aunque también se apoyaron en la inhibición por FNA. En el caso de Guo et al. (2009) su ratio de trabajo osciló entre 1.11 y 1.36 g N/g C, por lo que este mecanismo también les ayudó a conseguir una buena acumulación de N-NO₂.

En el lado opuesto, (Reino et al., 2016) y (Isanta et al., 2015) trabajaron con un agua con una ratio de 0.62 g N/g C, un valor más cercano al obtenido en la presente tesis, por lo que su estrategia de lavado de NOBs se basó en otros mecanismos, como el control de la duración de la fase aerobia y asegurar una cierta concentración de N-NH₄ residual en el efluente. Sin embargo, tal y como destaca Pedrouso et al. (2017), la inhibición y lavado de las NOB únicamente por la limitación de carbono inorgánico no es una estrategia viable y por lo tanto debe ser combinada con otros mecanismos.

Es decir, esta limitación ayuda al lavado de las bacterias NOB, pero no es capaz por sí sola de suprimir el crecimiento de las NOB. Esta afirmación se puede apoyar en los resultados obtenidos por F. Cui et al. (2021) donde realizaron un análisis de componentes principales para identificar las variables que más influyen en la acumulación de N-NO₂. De sus resultados se extrae que la alcalinidad está altamente correlacionada con la acumulación de N-NO₂ pero no es una de las variables principales. Es decir, la escasez de carbono inorgánico es un gran promotor de la nitrificación parcial, pero no es una estrategia válida por sí misma.

Por otro lado, debido a la baja capacidad tamponante del medio en los ensayos A-D (y por lo tanto, descenso del pH) y a la acumulación de N-NO₂ en estos ensayos, se generó una concentración de FNA que pudo llegar a inhibir hasta en un 35% la actividad biológica de las NOB en algunos casos, mientras que para esas mismas condiciones la inhibición para las AOB apenas fue de un 3%. Estos datos están en consonancia con los estudios en aguas blandas, donde la acumulación de N-NO₂ permite altos valores de FNA que ayuden al bloqueo de la actividad de las NOB, tal y como hicieron D. Wang et al. (2016) o Q. Wang et al. (2014) donde incluyeron en el sistema un reactor externo para producir FNA y poner en contacto el fango aerobio con elevadas concentraciones de FNA.

Es decir, sabiendo que nuestra agua real de trabajo presenta una ratio de N-NH₄/CI entre 0.6-0.8, es de esperar que no exista limitación de CI en nuestro reactor. Además, debido a la gran capacidad tamponante de nuestro influente, el N-NO₂ producido por las AOB se mantendrá principalmente bajo esta forma y apenas se producirá FNA que inhiba la actividad biológica de las NOB. Por lo tanto, este ensayo indica que se deberán buscar otras estrategias para asegurar un correcto desplazamiento de las NOB.

6.3.3 Reactor sin membrana

En base a los ensayos previos se descartaron la inhibición del FA y el FNA para la acumulación del NOB. Por lo que la estrategia escogida para el desplazamiento de las NOB se ha basado en mantener la competencia de AOB y NOB por el oxígeno. Dado que las bacterias AOB presentan una mayor afinidad por el oxígeno que las NOB, se han mantenido unas bajas concentraciones de oxígeno durante todos los ensayos. Además, mediante un controlador basado en la pendiente de pH y la OUR, se ha limitado la duración de la fase aerobia.

Durante el primer ensayo (PN-E1) del reactor sin membranas, se trabajó con un TRC de 6 días y un volumen de intercambio del 50% del volumen total de trabajo. Este amplio volumen de intercambio provocó que hubiese una gran cantidad de amonio al inicio de la fase aerobia y por lo tanto, que el controlador pudiera tener un amplio margen de actuación (Figura 6.14). Durante la primera hora (de 09:30 a 10:30), el controlador estuvo recogiendo la información mínima necesaria para empezar a actuar. Por orden de recopilación, primero se completa la matriz de datos que sirve para descartar valores anómalos. Después, sobre los datos filtrados se elabora una nueva matriz para calcular una media móvil y suavizar ligeras variaciones que no se deban realmente al proceso biológico. Una vez obtenida una suficiente cantidad de datos promedio, el software construye una última matriz de datos para ir calculando el valor de la pendiente de la variación de esta media móvil. Todas las matriz que se tienen que obtener, se van actualizando a medida que se registran nuevos datos. Cuando la pendiente de pH presenta una variación decreciente y continua (medida en función del número de valores de pendiente decrecientes consecutivos), el controlador marca la finalización del ciclo.

Como se observa en la gráfica 6.15 relativa a la distribución de concentración del N-NH₄, N-NO₂ y N-NO₃ en el efluente durante PN-E1, la actividad de las bacterias NOB fue correctamente suprimida, ya que en ningún día se registró un valor de N-NO₃ superior a 2.0 mg N-NO₃/L. Por el contrario, la acumulación de N-NO₂ en el reactor en este período fue correcta y su concentración fue fluctuando en función de la concentración de N-NH₄ en la entrada y el adecuado funcionamiento del controlador para indicar el final del ciclo.

Capítulo 6. Nitrificación parcial con el permeado de ultrafiltración del agua residual urbana

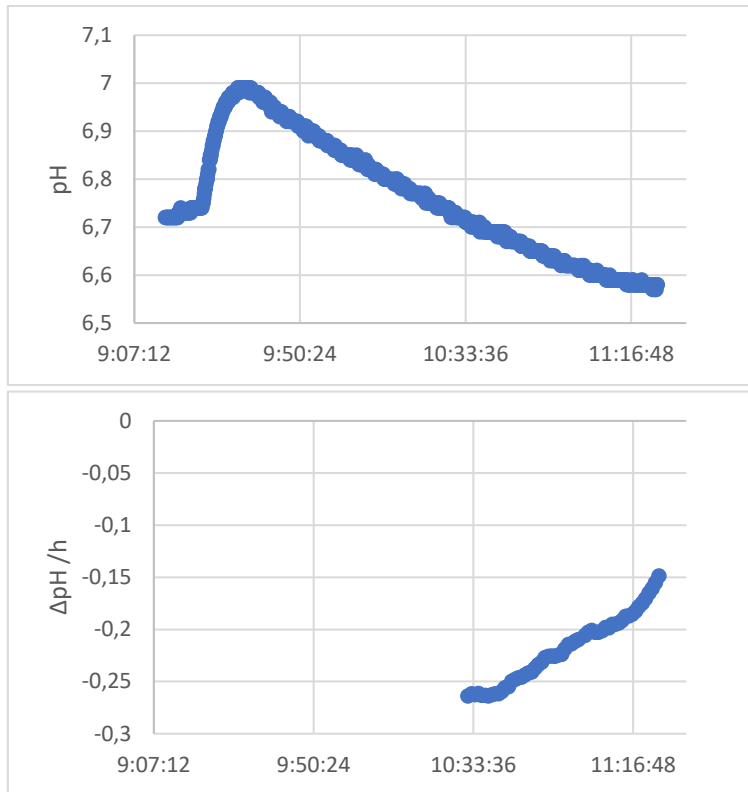


Figura 6.14. (arriba) Evolución del pH durante un ciclo del PN-E1. (abajo) cálculo de la pendiente de pH durante ese mismo ciclo, donde se observa el amplio intervalo entre la primera pendiente calculada y el momento de actuación

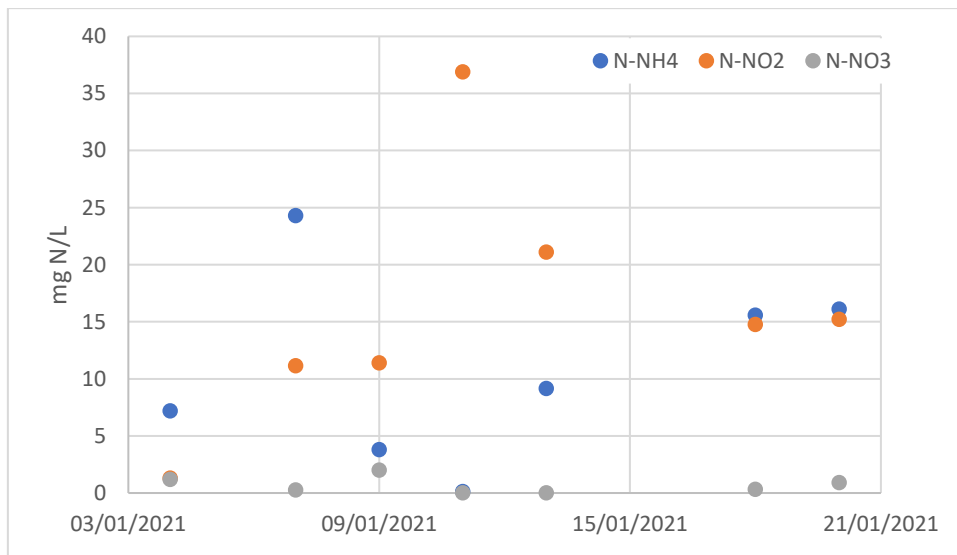


Figura 6.15. Concentraciones de $N-NH_4$, $N-NO_2$ y $N-NO_3$ en el efluente en el ensayo PN-E1.

A pesar de estos buenos resultados obtenidos, el experimento tuvo que finalizarse al observarse un gran descenso de SST registrados (Figura 6.16). El primer día del ensayo, la concentración de SST fue de 3400 mg SST/L, mientras la medida en el último día fue de 238 mg SST/L. Debido a esta bajada tan abrupta de los sólidos suspendidos en el

sistema, se decidió finalizar el experimento, ya que no se observaba una estabilización en los SST. En un primer momento se planteó la posibilidad de que el alto volumen de intercambio (50%) estuviese provocando un levantamiento del manto de fangos durante el periodo de vaciado. Además, como el vaciado se hace por gravedad, la válvula de salida para un volumen de intercambio del 50% se encuentra a mitad del reactor, por lo tanto, cerca del manto de fango en los días siguientes a la siembra. Para evitar que este posible arrastre de sólidos del fango sedimentado, se redujo el volumen de intercambio al 25% y se mantuvieron el resto de las variables constantes.

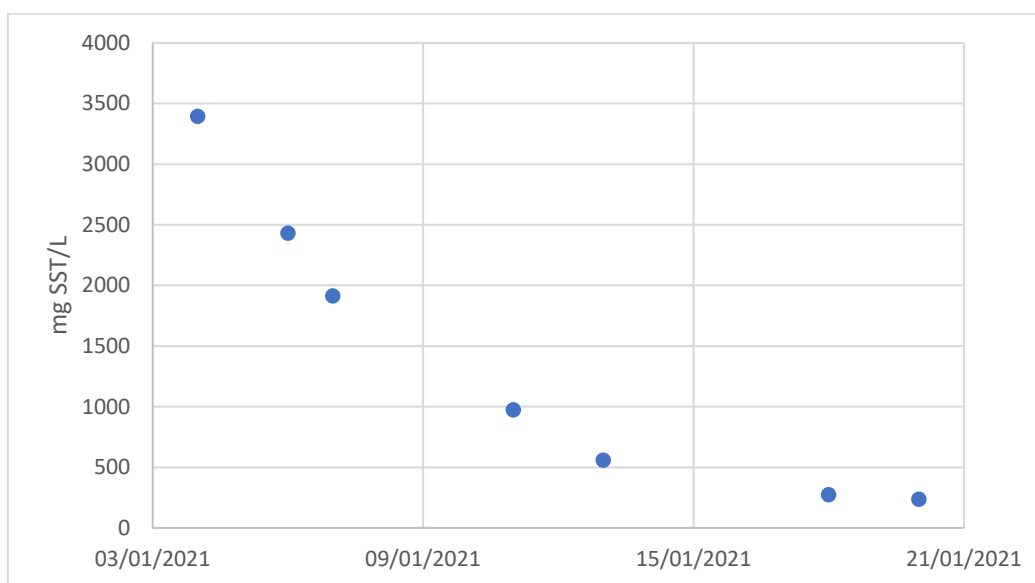


Figura 6.16. Evolución de SST durante el ensayo PN-E1

Debido a que durante el segundo ensayo del reactor sin membrana (PN-E2), el volumen de intercambio era la mitad respecto a PN-E1, el controlador presentó un menor margen de actuación entre el momento en el que tiene la información suficiente como para actuar y el momento en el que tiene que actuar (Figuras 6.17). Es decir, se pasa de tener un margen de actuación entre 1 y 3 horas para el PN-E1, según la concentración de $N-NH_4$ en la entrada, a disponer de una ventana de actuación de 20-40 minutos para el PN-E2. Para conseguir ampliar este margen de actuación se modificaron los tiempos para el cálculo de la media móvil y de la pendiente de pH.

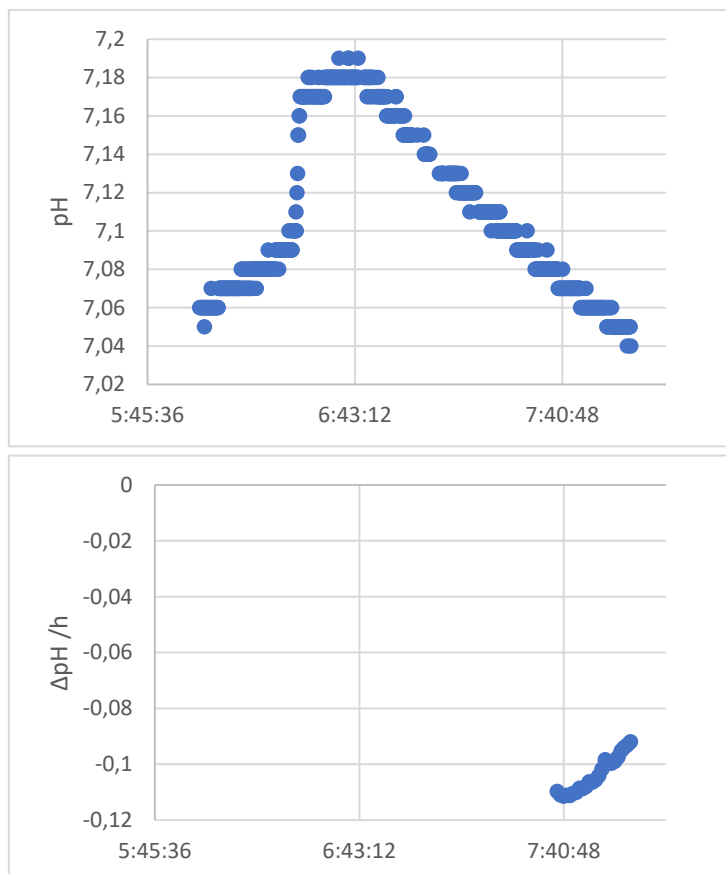


Figura 6.17. (arriba) Evolución del pH durante un ciclo del PN-E2. (abajo) Cálculo de la pendiente de pH durante ese mismo ciclo, donde se observa el corto intervalo entre la primera pendiente calculada y el momento de actuación

Como las condiciones de trabajo fueron similares al PN-E1, en los momentos iniciales del PN-E2 se logró la acumulación del N-NO₂ de la misma manera que en el anterior ensayo. Sin embargo, tras comprobar que se lograba mantener la acumulación de N-NO₂ se quiso conocer la robustez del sistema. Para ello, tras el noveno día de ensayo se incrementó el OD a valores entre 1.0-1.5 mg O₂/L. Tras comprobar como por este exceso de aireación las bacterias NOB volvían a activarse y se registraban altas concentraciones de N-NO₃ (Figura 6.18), mientras que el N-NO₂ se fue consumiendo, se trató de revertir la situación y volver a desplazar a las NOB. Tras estos 6 días se retomaron las condiciones iniciales, pero no se pudo volver a desplazar a las bacterias NOB. Una posible explicación puede deberse a que la baja concentración de SST en ese momento (menos de 500 mg SST/L), y por lo tanto, la baja concentración de ambas bacterias pudo impedir que las AOB y NOB realmente compitiesen, puesto que al haber tan poca biomasa de AOB, la demanda de oxígeno de estas bacterias fuese tan baja que las NOB pudieron disponer del oxígeno incluso a bajas concentraciones. En vista de que el sistema no se podía recuperar, se decidió finalizar el experimento.

Capítulo 6. Nitrificación parcial con el permeado de ultrafiltración del agua residual urbana

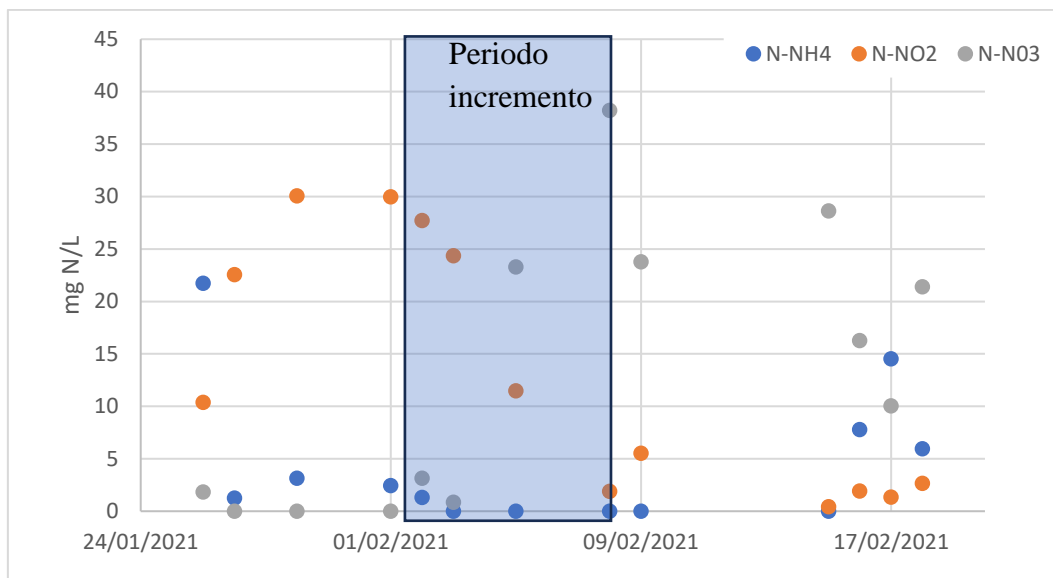


Figura 6.18. Concentraciones de $N-NH_4$, $N-NO_2$ y $N-NO_3$ en el efluente en el ensayo PN-E2

En cuanto a la retención de sólidos suspendidos en el reactor, se observó una tendencia similar al anterior ensayo, a pesar de haber reducido el volumen de intercambio (Figura 6.19). A pesar de que de la concentración de SST registrados en el efluente es baja (de 12 a 5 mg SST/L), la concentración de SST no tendía a estabilizarse, llegando a alcanzar valores por debajo de 500 mg SST/L y comprometiendo una buena sedimentación debido a la baja concentración de SST. El TRC se recalculó en este periodo teniendo en cuenta la cantidad de sólidos suspendidos que se marchan por el efluente. Los datos indican inicialmente el TRC era de 6d, pero que al término del ensayo el TRC real era de 5d. Con el fin de poder retener una mayor concentración de SST en el reactor, se decidió trabajar a TRC "infinito", es decir, sin purgar y que únicamente el fango se renueve mediante los SST que se eliminan en el efluente. Se mantuvieron el resto de los parámetros de operación.

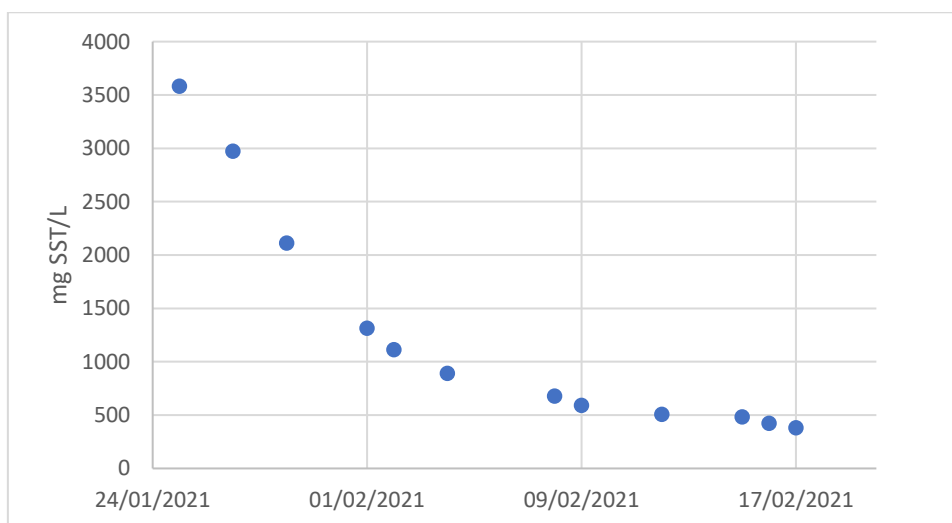


Figura 6.19. Evolución de SST durante el ensayo PN-E2

De forma análoga a los anteriores ensayos, durante las primeras etapas de este ensayo (PN-E3) se logró una buena acumulación de N-NO₂ (Figura 6.20). En los primeros 13 días de trabajo se consigue que la concentración de N-NO₃ apenas supere los 5 mg N-NO₃/L (entre un 10-20% de todo el Nitrógeno soluble del reactor). Mientras, el N-NO₂ y el N-NH₄ alcanzan concentraciones similares en el efluente cercanas a 15 mg N/L, cada uno de ellos. Sin embargo, debido a que trabajamos con el permeado de la ultrafiltración de agua residual real, estamos expuestos a la variabilidad real de este agua. Durante los días 8 y 9 de marzo se registraron intensas precipitaciones en Valencia, lo cual produjo cambios en el influente (Figura 6.21). Durante los días de lluvia intensa la carga contaminante del influente se diluyó aproximadamente a la mitad, pasando de una concentración de N-NH₄ en los días previos y posteriores de 30 mg N-NH₄/L, mientras que en los días de lluvia la concentración registrada fue de 16.9 mg N-NH₄/L. La alcalinidad también sufrió un descenso en la misma medida. Debido a que el descenso de N-NH₄ y alcalinidad es equiparable, la ratio N-NH₄/CI se mantuvo durante este periodo entre 0.86-0.70, por lo que este descenso de alcalinidad no tuvo influencia sobre la competencia por el carbono inorgánico. Estos cambios provocaron dos cosas, por un lado, un descenso del pH al perder la matriz gran parte de su capacidad tamponante. Por otro lado, debido a que la concentración de N-NH₄ en el influente fue muy baja, provocó que el control en base a la pendiente de pH no pudiese actuar durante estas fechas, por falta de capacidad de respuesta del controlador. Por lo que los ciclos, durante este periodo, estuvieron regidos por el registro de la OUR endógena. Debido a que este periodo se alargó durante varios ciclos, las bacterias NOB pudieron ir retomando su actividad provocando que el N-NO₂ se fuese consumiendo, como muestra la tendencia de datos desde el 8 al 11 de marzo.

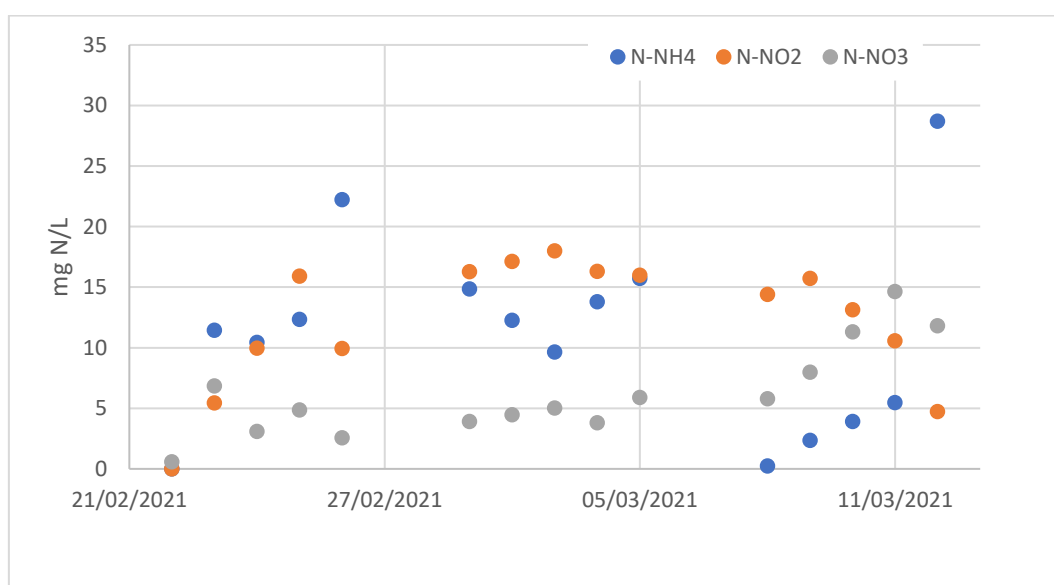


Figura 6.20. Concentraciones de N-NH₄, N-NO₂ y N-NO₃ en el efluente en el ensayo PN-E3

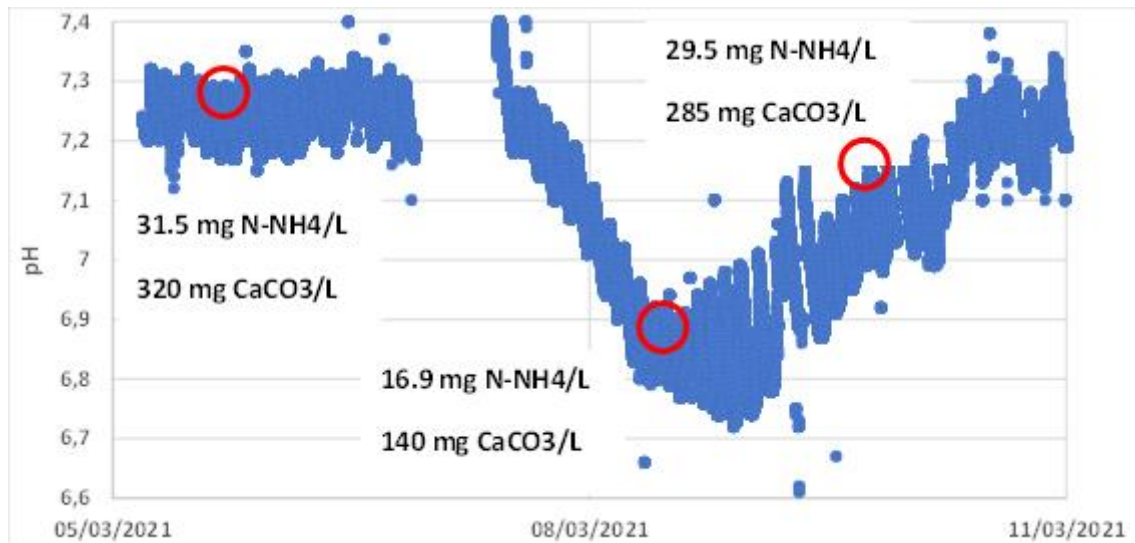


Figura 6.21. Evolución del pH durante parte del ensayo PN-E3 donde se puede ver el efecto de la lluvia sobre este parámetro y sobre la concentración de $N-NH_4$ y $CaCO_3$ en el influente

En cuanto a los sólidos suspendidos, los datos indicaban que a pesar de que no se estaba realizando ninguna purga, el descenso de sólidos era bastante significativo (Figura 6.22). Conociendo la cantidad de $N-NH_4$ consumido en cada ciclo, los parámetros de operación (TRH, SST en el efluente, volumen de intercambio, número de ciclos al día...), asumiendo un rendimiento de producción para la bacterias autótrofas y heterótrofas (Y_A y Y_H , respectivamente) de 0.17 mg SST/mg N consumido y 0.67 mg SST/DQO consumida (Jiménez Douglas, 2010), y una proporción de SST por unidad de DQO de biomasa (i_{SSBM}) de $0.7 \text{ mg SST/mg DQO}$, se realizó un balance a los sólidos suspendidos del reactor durante el ensayo PN-E3 (Figura 6.22). De este balance se obtiene que la cantidad de SST generados diariamente ($77.1 \pm 13.4 \text{ mg SST/d}$) es menor que la cantidad de sólidos extraídos en el efluente ($242.7 \pm 17.6 \text{ mg SST/d}$). Es decir, aunque se trabaje sin purgar el sistema, la concentración de SST irá reduciéndose hasta eliminar la biomasa del reactor. De forma similar al anterior ensayo se calculó el TRC real teniendo en cuenta la cantidad de sólidos suspendidos en el reactor. En los días iniciales el TRC calculado era de 40 días, mientras en el día en que se terminó el ensayo el valor del TRC se redujo hasta 12 días.

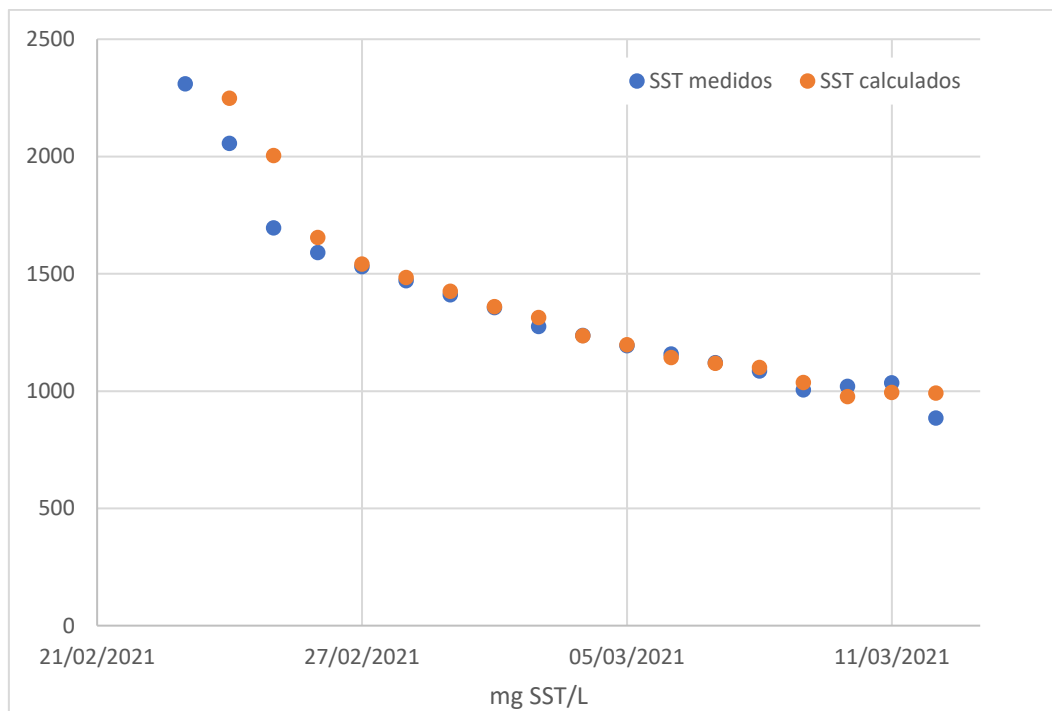


Figura 6.22. Evolución de SST registrada (azul) y calculada (naranja) durante el ensayo PN-E3

Durante este último (PN-E3) ensayo se puede observar una población de protozoos muy diferentes a la de los ensayos PN-E1 y E2 debido al elevado TRC inicial. En los primeros ensayos principalmente se pudo encontrar algunas colonias poco pobladas de protozoos pétricos y nadadores libres (Figura 6.23), organismos asociados a tiempos de retención celular bajos. La presencia de organismos pétricos ayuda a generar un efluente de calidad al depredar a las bacterias y el material suspendido que no forma parte de los flóculos, ya que se alimentan de bacterias libres. Sin embargo, debido a que inicialmente en el ensayo PN-E3 el TRC fue elevado, de 40 días, en esta siembra se pudo observar, además, otro tipo de protozoos, entre ellos rotíferos como *Cephalodella sp.* y *Philodina s.p.* (Figura 6.24). Según Zornoza (2017) y Rodríguez et al. (2008), este tipo de organismos se asocian a una edad de fango alta y carga orgánica débil y en gran número indican una buena depuración. La presencia de estos rotíferos es importante ya que depredan de forma activa los flóculos de las bacterias y permiten la renovación de estas, además de regular el tamaño de los flóculos. Incluso se llegaron a observar nemátodos (metazoos) en los días cercanos a la siembra (Figura 6.24), ya que estos organismos aparecen con TRC superiores a 20 días. La presencia de nemátodos no es incompatible con un efluente de buena calidad (Rodríguez et al., 2008). Además, las colonias de organismos pétricos en estos casos eran muy numerosas, como se refleja en la Figura 6.25. Los flóculos observados presentaban un gran tamaño, sin exceso de filamentosas y se mostraban compactos y con parte del material mineralizado en el centro del flóculo (Figura 6.25).

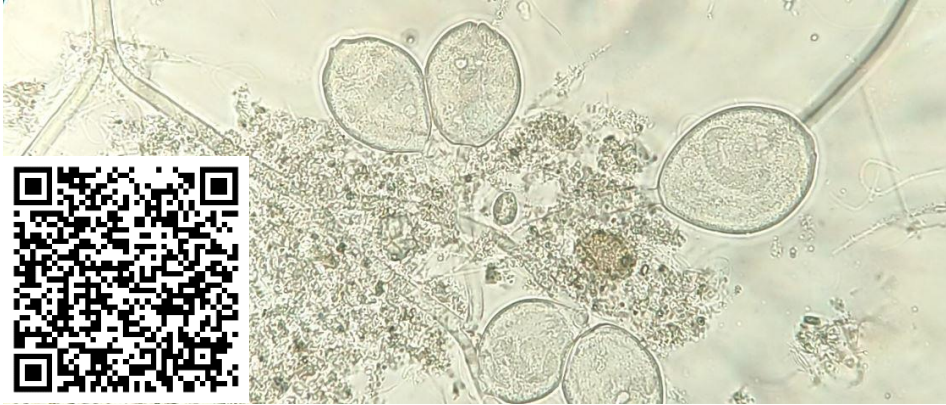


Figura 6.23. Observación de muestra fresca del ensayo PN-E1 donde se puede visualizar una pequeña colonia de organismos pétricos y un protozoo depredando el flóculo. Se adjunta enlace a un video de esta observación. Microscopio montado con objetivo 40x y oculares 10X

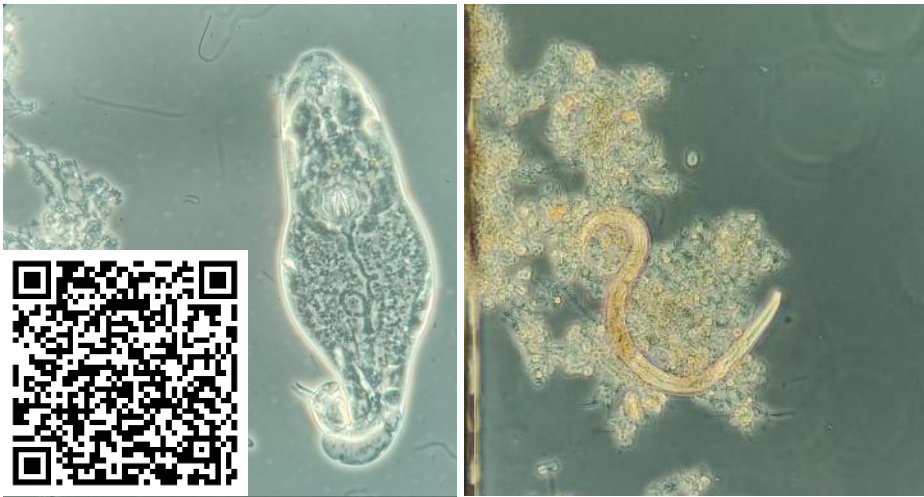


Figura 6.24. Observación de muestra fresca del ensayo PN-E3 donde se puede visualizar (izquierda) *Cephalodella* s.p. en la fotografía y un enlace a un vídeo donde se observa un *Philodina* s.p depredando un flóculo de bacterias y alejándose de este. Microscopio montado con objetivo 40x y oculares 10X. En la derecha se aprecia un nemátodo con el objetivo a 20x y oculares 10X.

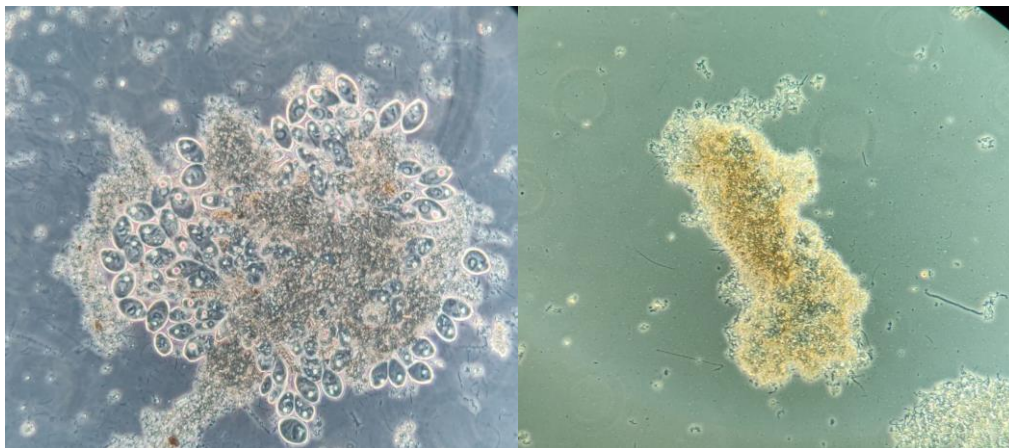


Figura 6.25. Observación de muestra fresca del ensayo PN-E3 donde se puede visualizar (izquierda) gran colonia de *Campanella umbellaria* y (derecha) flóculo. Microscopio montado con objetivo 20x y oculares 10X

En base a nuestros resultados, la estrategia para desplazar a las NOB y con ello acumular N-NO₂ resulta correcta, ya que en ausencia de perturbaciones se logra una acumulación completa del N-NO₂ respecto al N-NO_x. Sin embargo, debido a que solamente se está permitiendo crecer a las bacterias AOB, apenas hay materia orgánica para el crecimiento de las bacterias heterótrofas y el influente carece de sólidos suspendidos, este sistema genera menos sólidos por ciclo que la cantidad que se expulsa por el efluente. Por ello, se hace necesario modificar el montaje y cambiar el sistema de desacople de TRC y TRH. Se decidió cambiar el sistema de decantación por una membrana de ultrafiltración que permitiera retener toda la biomasa y producir la cantidad de permeado deseada. En los siguientes ensayos se mantuvieron unos parámetros de operación similares, pero únicamente difieren por la presencia de esta membrana.

6.3.4 Reactor con membrana

Además del sistema para separar el TRC y el TRH (Figura 6.1), una de las principales diferencias de este conjunto de ensayos es que la cantidad de volumen intercambiado por ciclo fue mucho menor, entre 0.7 -1.3 L, debido a las limitaciones del montaje. Esto provocó que no fuese posible aplicar el sistema de control de la fase aerobia, del cual se había comprobado en el anterior montaje su buen funcionamiento, debido a que la duración de la fase aerobia en este caso es menor al tiempo necesario para que el controlador comience a actuar. En base a la experiencia acumulada durante todos los ensayos hasta la fecha, la duración de la fase aerobia fue asignada manualmente, asegurando una concentración de N-NH₄ residual al final del ciclo. En estos ensayos, además, se hizo un barrido del TRC (de 20 a 3 días) para conocer su grado de influencia sobre la acumulación de N-NO₂. El TRH se redujo considerablemente, hasta valores de 3.5 horas, con el fin de incrementar la carga diaria de nitrógeno y con ello fomentar la producción de biomasa autótrofa.

Durante los primeros ensayos, desde PN-M-E1 hasta PN-M-E4, no se logró una estanqueidad completa del módulo de membranas, y se registraron intrusiones de O₂ en el sistema, provocando que la concentración de oxígeno disuelto en el reactor fuese superior a la deseada. En la gráfica 6.26 se puede observar cómo existe una buena acumulación de N-NO₂ al principio del ensayo, aunque no tan eficaz como en los ensayos PN debido a pequeñas intrusiones de O₂. Sin embargo, debido a una gran entrada de O₂ en el sistema por falta de estanqueidad (Figura 6.27), la acumulación de N-NO₂ se vuelve inestable y rápidamente el N-NO₂ termina oxidándose a N-NO₃.

Capítulo 6. Nitrificación parcial con el permeado de ultrafiltración del agua residual urbana

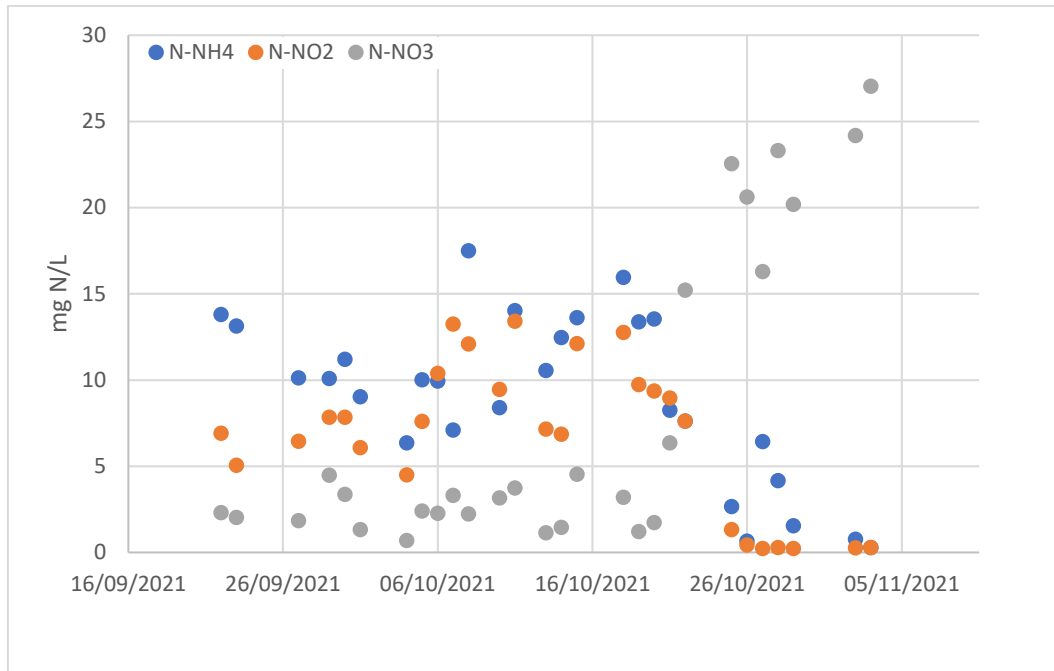


Figura 6.26. Concentraciones de $N-NH_4$, $N-NO_2$ y $N-NO_3$ en el efluente en el ensayo PN-M-E2

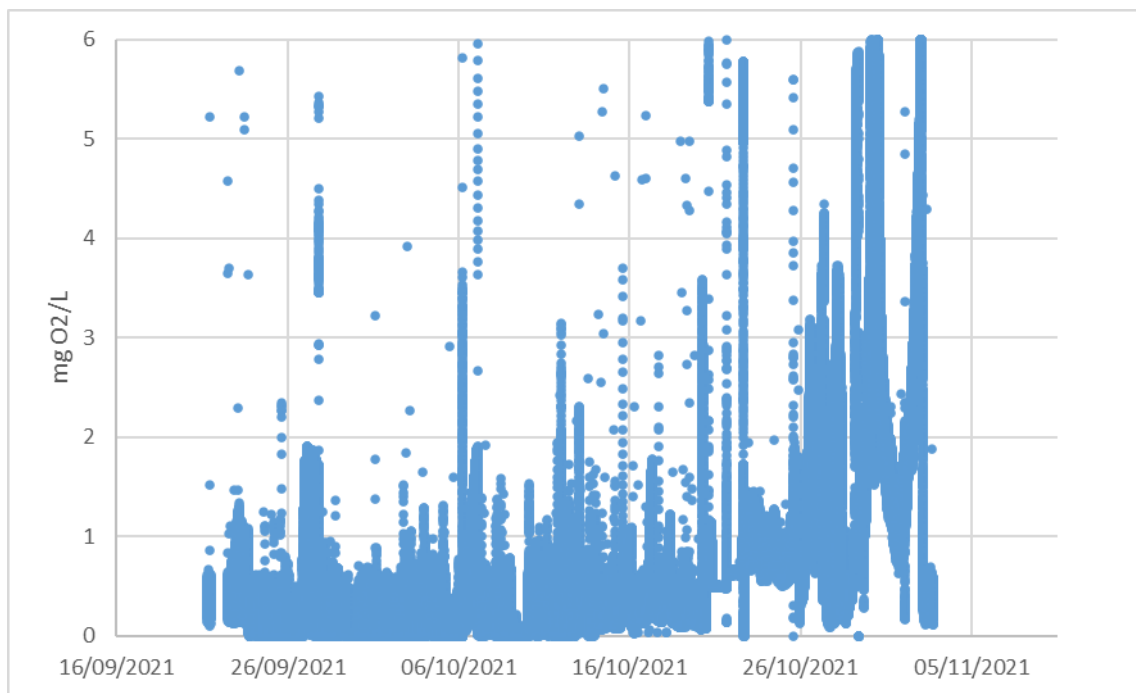


Figura 6.27. Evolución del oxígeno disuelto para el PN-M-E2 donde se observa la entrada de oxígeno externo incontrolado a partir del 21/10/2021.

Una tendencia similar se observó en el resto de los ensayos hasta el PN-M-E4, donde tras él se logró conseguir una mejor estanqueidad del módulo de membranas. El resto de los ensayos (PN-M-E1, E3 y E4) no se muestran aquí ya que se pueden extraer las mismas

conclusiones que para PN-M-E1 (los gráficos de la evolución de las distintas formas de nitrógeno se muestran en el material complementario, Figuras S6.1, S6.2 y S6.3). Sin embargo, estos datos fueron de gran utilidad a la hora de calibrar el modelo matemático, ya que únicamente en estos ensayos se observó la actividad de las bacterias NOB y por lo tanto permitió la calibración de los parámetros del modelo correspondiente.

Por otro lado, como en PN-M-E1 se trabajó con un TRC de 20 días y las membranas impidieron la fuga de biomasa en el efluente, se logró mantener una concentración de SST en el equilibrio ligeramente superior a 500 mg SST/L (Figura 6.28). Aunque este valor sigue siendo bajo comparado con un proceso convencional, cabe destacar la baja capacidad de este sistema para generar biomasa y la nula entrada de sólidos suspendidos al sistema. Por lo que se puede afirmar que las membranas permiten retener la biomasa y superar el problema asociado a la pérdida incontrolada de bacterias.

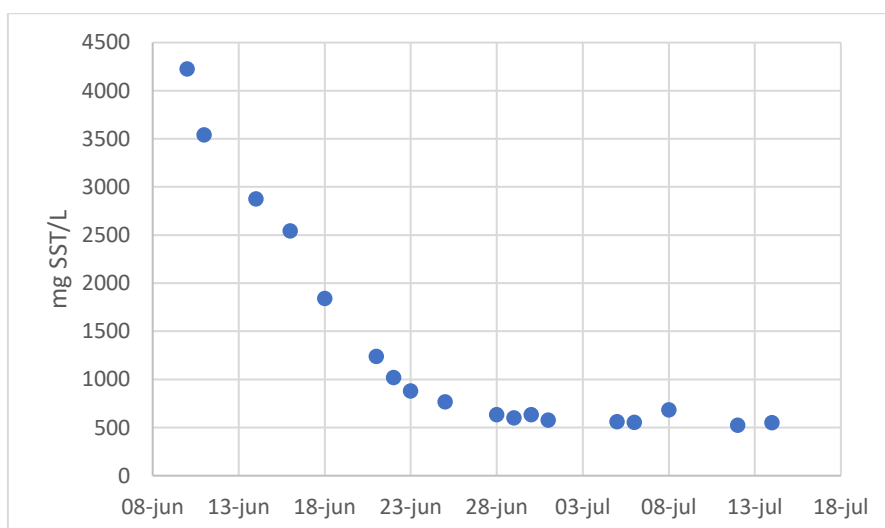


Figura 6.28. Evolución de SST para PN-M-E1, donde se observa la estabilización en la concentración de sólidos con un TRC de 20d

En el resto de los ensayos, del PN-M-E5 en adelante, tal y como se comentó, se logró una completa estanqueidad del sistema. Esto se puede comprobar observando el registro del oxígeno que en estos casos no presentan valores anómalos o tendencias crecientes asociadas a la intrusión de oxígeno externo (Figura 6.29).

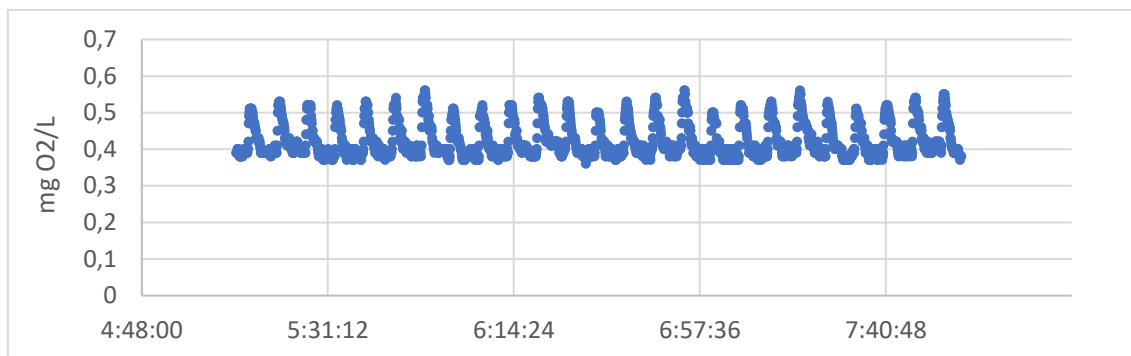


Figura 6.29. Registro del O_2 una vez lograda la estanqueidad del sistema

Tras este ajuste además se comienza a trabajar con un TRH menor, para asegurar una mayor carga de $N-NH_4$ alimentado al sistema. En este caso, la acumulación de $N-NO_2$ se logra de una manera satisfactoria a TRC 3 y TRC 10 días (Figuras 6.30, 6.31 6.32 y 6.33, para PN-M-E5, E6, E7 y E8, respectivamente, las condiciones de operación de estos ciclos están recogidas en la Tabla 6.2). En este caso, también hubo un ensayo que se vio afectado por las lluvias, PN-M-E8 (el día 11/10/2022). De manera análoga a lo explicado en el anterior apartado para el ensayo PN-E3, la alcalinidad y el $N-NH_4$ en el influente descendieron este día hasta $161 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ y $4.9 \text{ mg N-NH}_4/\text{L}$, pero como el descenso fue similar para ambos componentes, se mantiene la ratio $N-NH_4/CI$ en el reactor.

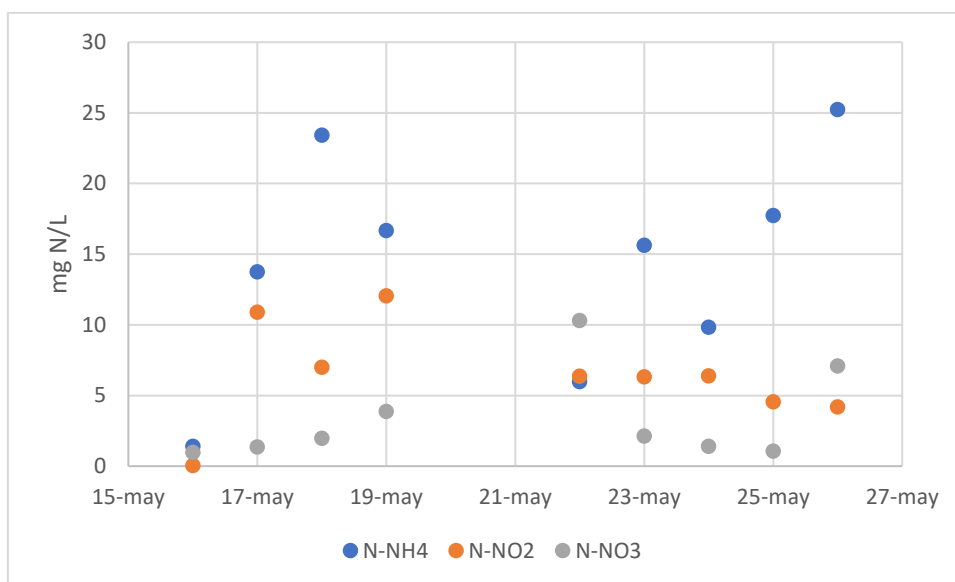


Figura 6.30. Concentraciones de $N-NH_4$, $N-NO_2$ y $N-NO_3$ en el efluente en el ensayo PN-M-E5

Capítulo 6. Nitrificación parcial con el permeado de ultrafiltración del agua residual urbana

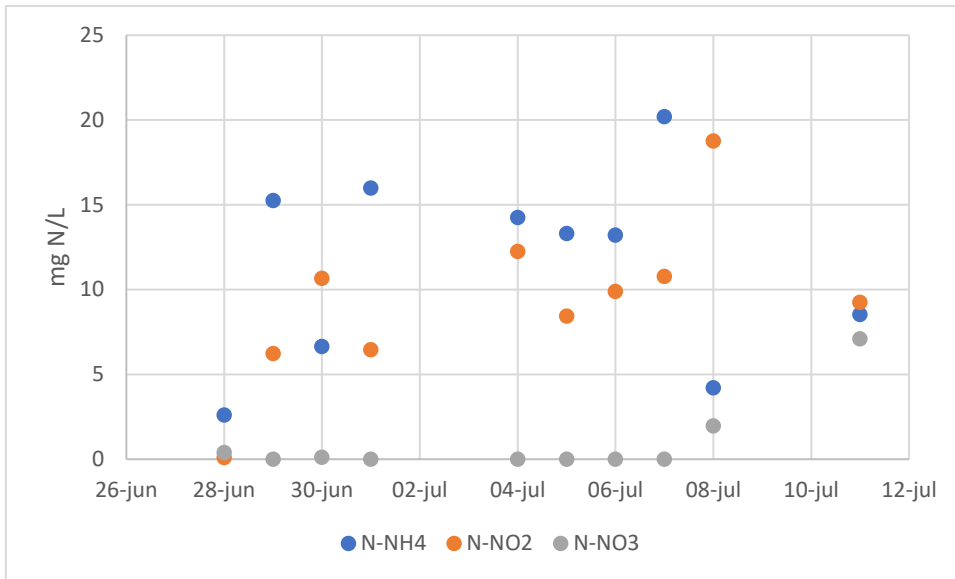


Figura 6.31. Concentraciones de $N-NH_4$, $N-NO_2$ y $N-NO_3$ en el efluente en el ensayo PN-M-E6

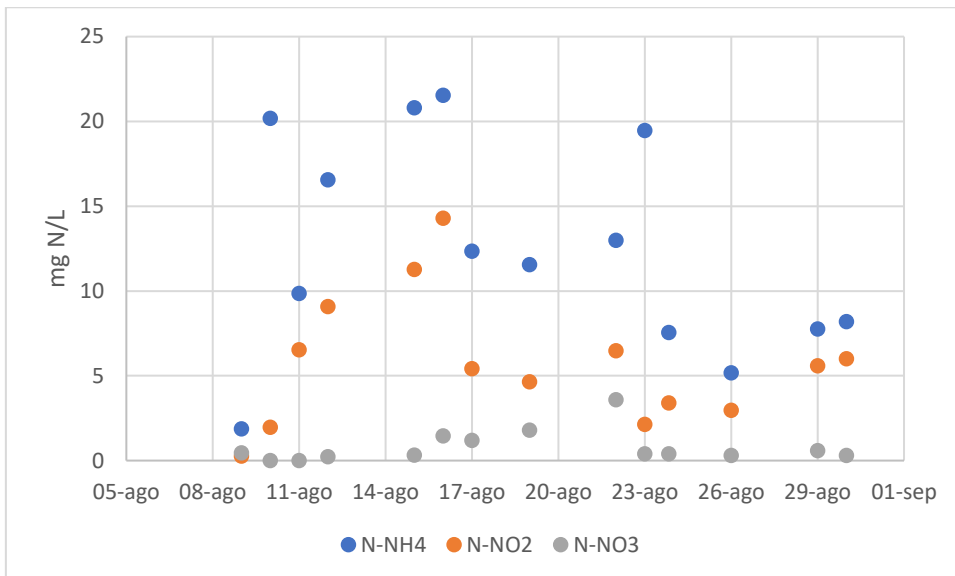


Figura 6.32. Concentraciones de $N-NH_4$, $N-NO_2$ y $N-NO_3$ en el efluente en el ensayo PN-M-E7

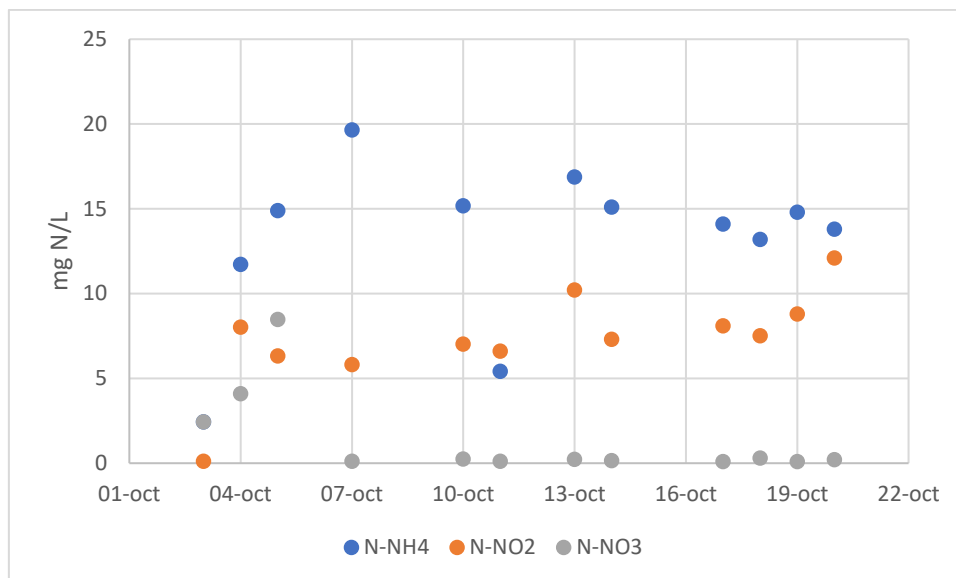


Figura 6.33. Concentraciones de $N-NH_4$, $N-NO_2$ y $N-NO_3$ en el efluente en el ensayo PN-M-E8. Se puede observar el valor anómalo del 11/10/2022 debido a las precipitaciones registradas ese día

Estos resultados confirman la adecuada elección de la estrategia para el desplazamiento de las NOB. Además, debido a que en estos ensayos no se ha observado una acumulación significativa del $N-NO_3$, se puede afirmar que controlar la concentración de OD y limitar la duración de la fase aerobia asegurando la presencia de $N-NH_4$ al final del ciclo resulta imprescindible para acumular $N-NO_2$, bajo estas condiciones.

Además de asegurar una buena acumulación de $N-NO_2$ con estos parámetros de operación y condiciones de trabajo, el sistema de membranas logra retener la biomasa del reactor y evita su lavado, permitiendo extender el periodo de trabajo más allá del tiempo en que tarda en vaciarse de sólidos el reactor, como ocurría en los ensayos sin membrana. En el gráfico 6.34 se puede observar cómo la reducción de sólidos suspendidos tiende a la estabilización, de acuerdo al TRC fijado. Debido a que resulta interesante poder mantener un reactor con una alta concentración de biomasa, para así poder reducir su TRH y mejorar su capacidad, el siguiente paso sería comprobar si existe un límite superior de TRC que impida acumular $N-NO_2$. Sin embargo, por falta de tiempo para la experimentación no se pudieron realizar ensayos con el sistema estanco más allá de un TRC de 10 días. Por lo que, el análisis de la influencia del TRC, junto con la de otros parámetros de operación, se realizará con el modelo matemático calibrado en base a estos resultados experimentales.

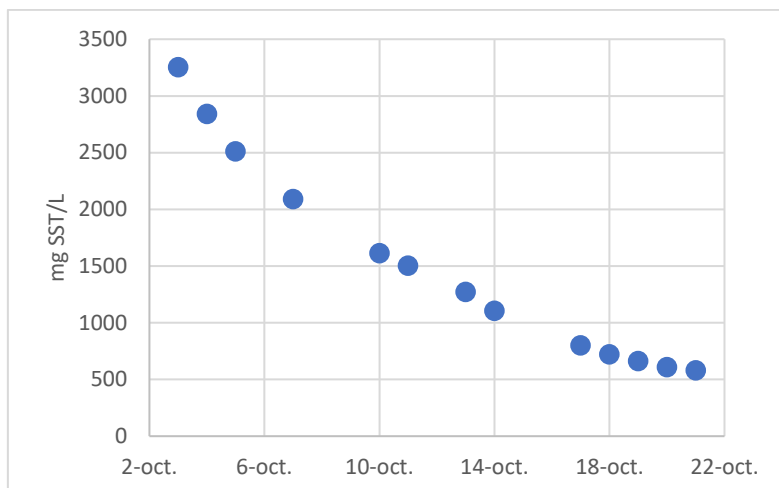


Figura 6.34. Evolución de SST para PN-M-E8, donde se observa la estabilización en la concentración de sólidos con un TRC de 10d

De igual manera que en los ensayos sin membrana, se observó una diferencia clara entre los ensayos con un alto TRC, PN-E1, E2 y E8 (20 y 10 días) de los ensayos E5, E6 y E7 (3 días). En el primer conjunto de ensayos se volvió a apreciar la presencia de rotíferos, en este caso únicamente de *Cephalodella sp.* y pequeñas colonias de organismos pétricos (Figura 6.35). La influencia de la presencia de estos protozoos ya ha sido analizada en el apartado del reactor sin membrana. Respecto a los ensayos con bajo TRC cabe destacar la escasa diversidad de protozoos que presentaron. Este análisis concuerda con la relación observada por Araújo dos Santos et al. (2014) y Sobczyk et al. (2021) entre los sólidos suspendidos y el TRC y la diversidad de las comunidades microbológica. Debido al bajo TRC que implica una mayor renovación de la biomasa, no se pudieron observar rotíferos, ni grandes colonias de organismos sésiles y de forma puntual algún organismo holótrico. Principalmente abundaron y dominaron los flagelados de pequeño tamaño, amebas sin teca y ciliados pétricos, pero sin formar colonias (Figura 6.36). Las amebas sin teca se suelen asociar a fangos con bajas cargas orgánicas (Salvadó & Canals, 2015; Zornoza, 2017). El organismo pétrico mostrado, *Vorticella campanula*, suele aparecer de forma solitaria y en fangos con baja carga orgánica (Rodríguez et al., 2008) indicando una buena calidad de efluente (Foissner, 2016). Por otro lado, se observaron dos tipos de bacterias indicadoras de reactores con baja concentración de oxígeno disuelto, lo cual indica la buena estanqueidad de nuestro reactor; Espiroquetas (aunque este organismo también se ha fotografiado, no se muestran las imágenes debido a que por su rapidez de movimiento y tamaño las imágenes son borrosas) y *Nostocodia* limícola tipo 2 (fácilmente identificable por sus cadenas de cocos) (Figura 6.37). La *Nostocodia* además se asocia a bajas cargas másica y TRC inferiores a 10 días (Zornoza, 2017). Esta variedad de filamentosa es la más frecuente en fangos activados, tal y como confirman Beer et al. (2002), Nielsen et al. (2009) y Zornoza (2017), pero su exceso puede conllevar un episodio de *bulking* filamentoso (Seviour y Blackall, 1999). Por último, también se observaron organismos Haptoridos como *Acineria uncinata*, indicador de elevados N-

NO₂ pero también se asocia a fangos inestables con alta cantidad de bacterias libres (Foissner, 2016). *Acineria uncinata* tolera largas ausencias de oxígeno y baja concentración de oxígeno, lo cual puede explicar su aparición en estos reactores (Rodríguez et al., 2008). La estructura de los flóculos no se vio afectada por este bajo TRC y al igual que resto de siembras, se comenzó con un fango con flóculos dispersos y concierto número de bacterias filamentosas y fue tendiendo hacia flóculos compactos, con buena estructura, sin exceso de filamentosas y de unos 70µm.

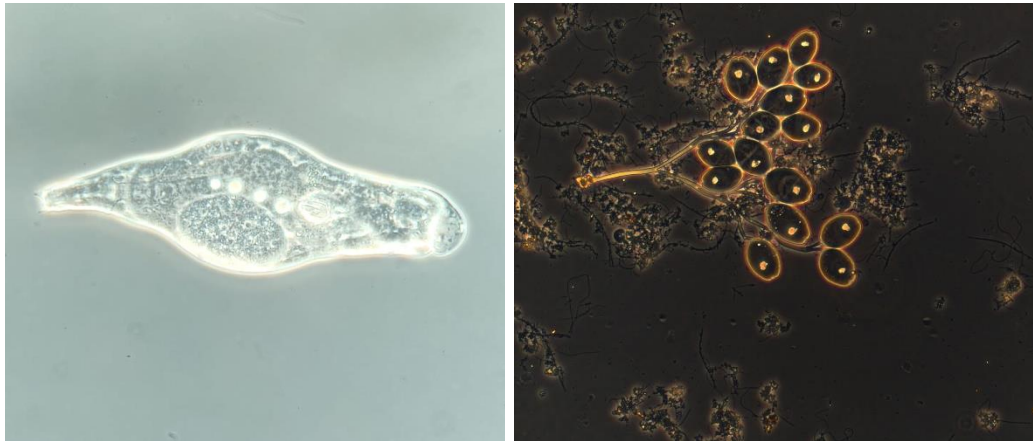


Figura 6.35. (izquierda) Observación de muestra fresca del ensayo PN-M-E1 donde se puede visualizar *Cephalodella* s.p. en la fotografía. Microscopio montado con objetivo 40x y oculares 10X. En la derecha se observa una pequeña colonia de organimos pétricos en PN-M-E8. Microscopio montado con objetivo 40x y oculares 10X.

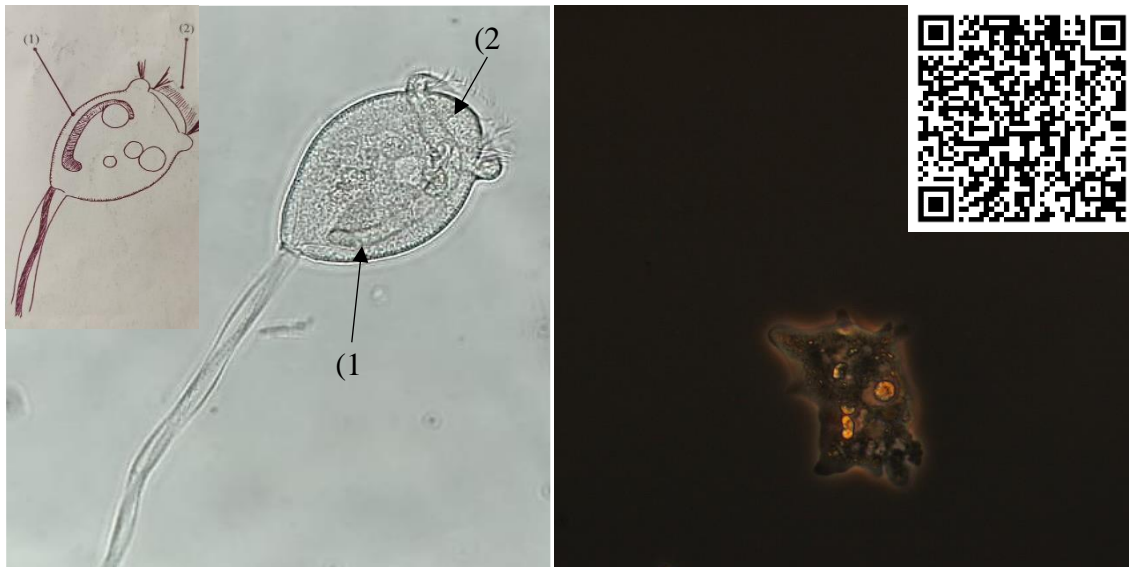


Figura 6.36.(izquierda) Observación de muestra fresca del ensayo PN-M-E6 donde se puede visualizar *Vorticella* campanula en la fotografía y detalle de su (1) macronúcleo y (2) disco peristomático. Microscopio montado con objetivo 40x y oculares 10X. En la derecha se observa una ameba desnuda en PN-M-E6 y enlace a un video donde se la ve desplazar. Microscopio montado con objetivo 40x y oculares 10X



Figura 6.37. Observación de muestra fresca del ensayo PN-M-E7 con objetivo 20x y oculares 10X. Se puede observar a *Nostocodia limicola* tipo 2 y una ampliación de una parte del filamento para poder apreciar células ovaladas bien diferenciadas que ayudan a su identificación

6.4 Discusión

Considerando las características del permeado con que se alimenta el reactor SBR, se pueden descartar diferentes mecanismos para desplazar a las bacterias NOB. Por un lado, al tratarse de un reactor ubicado en la línea principal de aguas y a temperatura ambiente, no podemos apoyarnos en el efecto positivo que tiene la temperatura por encima de 30°C respecto al crecimiento de las AOB. Por otro lado, al tratarse de un agua dura no existe limitación por carbono inorgánico. Esta agua dura tampona el pH del medio, provocando que a pesar de la acumulación de N-NO₂, no se genere una inhibición por FNA efectiva. Tampoco hay inhibición de las NOB por FA, debido a que la concentración de N-NH₄ en el permeado no es elevada y, además, el volumen de intercambio es bajo, provocando que la concentración de N-NH₄ al inicio de cada ciclo no sea alta. Algunos autores han empleado el uso de inhibidores como la hidroxilamina para asegurar la acumulación de N-NO₂ en el reactor, ya que se ha observado que tiene un mayor efecto inhibitorio sobre las NOB y las Comammox (Z. Wang, Zhang, et al., 2020) que sobre las AOB, incluso a concentraciones bajas de (0.35-5.5 mg H₃NO /L) (Noophan et al., 2004). Sin embargo, esta estrategia, además de suponer un coste adicional en cuanto a este reactivo, no es suficiente por sí misma y necesita aplicar algún otro mecanismo que favorezca el lavado de las NOB, ya que al cesar la adición de hidroxilamina, se puede volver a detectar N-NO₃ en el efluente si las condiciones son favorables para las NOB (J. Li et al., 2019). Es decir, la hidroxilamina puede ser útil si se quiere alcanzar una rápida acumulación de N-NO₂ inicial.

La estrategia empleada para lograr la acumulación de N-NO₂ basada en bajos TRC (de 3 a 10 días) y bajas concentraciones de oxígeno disuelto (de 0.3 a 0.6 mg O₂/L), junto con un control de la duración de la fase aerobia, ha demostrado ser capaz de permitir una inhibición prácticamente completa de las NOB y no observar una presencia significativa de N-NO₃ en el efluente. Blackburne et al. (2008b) descartan valores más bajos de

oxígeno en el reactor, ya que menores concentraciones provocan una disminución de la tasa de nitrificación, y con ello, se hace necesario aumentar el TRH. Isanta et al. (2013) analizó la concentración óptima de oxígeno para lograr una correcta nitrificación parcial. A pesar de que su estudio fue realizado con un fango granular, los resultados obtenidos para un gránulo de 0.5 mm se pueden asemejar a lo ocurrido en un fango flocular. Para este tamaño, indican que el valor óptimo de oxígeno disuelto es similar al empleado en esta tesis, de 0.5 mg O₂/L. Esta baja concentración de oxígeno está justificada teniendo en cuenta la diferencia en la afinidad de las AOB y las NOB por el oxígeno (Liu et al., 2020). Las AOB pueden trabajar con menores concentraciones de oxígeno, mientras que las NOB necesitan de mayores concentraciones (Munz et al., 2011).

Algunos autores concluyen que en este tipo de configuraciones donde el oxígeno disuelto se mantiene en valores bajos, se termina por favorecer el crecimiento de *Nitrospira*, las NOB estrategias de la K, que trabajan mejor en condiciones de sustrato limitantes, respecto a *Nitrobacter*, las NOB estrategias de las r (Blackburne et al., 2007; D. J. Kim & Kim, 2006). En este sentido, B. Cui et al. (2020) indican que debido a la abundancia de *Nitrospira* en su cultivo, no logran acumular N-NO₂ trabajando con un OD de 0.5 mg O₂/L, pero que cuando elevan la consigna a 2.5 mg O₂/L se consigue que las AOB desplacen a las NOB. Ellos lo atribuyen a que en estas condiciones de oxígeno, aunque ambas bacterias están favorecidas, las AOB pueden lograr una velocidad de crecimiento mucho mayor en comparación con la de las NOB. Sin embargo, este comportamiento no se ha observado en nuestros ensayos, ya que el oxígeno ha provocado lo opuesto; cuando se han mantenido bajas concentraciones de oxígeno se ha logrado acumular el N-NO₂, mientras que cuando la aireación era mayor y se alcanzaban mayores concentraciones de oxígeno en el fango activado, rápidamente tenía lugar la oxidación del N-NO₂ a N-NO₃.

En cuanto al tipo de aireación, recientemente Yao et al. (2021) ha estudiado el efecto del tamaño de la burbuja de aire inyectada al reactor biológico. Estos autores destacan que una micro-nano aireación permite reducir hasta en un 50% los costes energéticos tradicionales de aireación y además fomenta la actividad de las AOB al promover la codificación genética de monooxigenasa y hydroxylamina oxidoreductasa más de 8 y 4 veces, respectivamente, respecto a un sistema convencional de aireación. Es decir, con este sistema se puede reducir considerablemente el TRH de un reactor (y con ello su volumen) y además favorece la acumulación de N-NO₂ al favorecer en gran medida a las AOB.

Respecto a las Comammox, autores como Camejo et al. (2017), Roots et al. (2019) o Mehrani et al. (2023) alertan de que a concentraciones bajas de oxígeno del orden de 0.4 mg O₂/L, las Comammox pueden desplazar a las AOB del reactor e impedir la acumulación del N-NO₂ debido a su mayor afinidad por el sustrato. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estas bacterias demandan elevados TRC para poder establecerse, situación opuesta a la que se ha tenido en los ensayos. Aunque, Shao & Wu (2021) han demostrado que la aparición de las bacterias Comammox no siempre implica formación de N-NO₃. Manteniendo una baja aireación intermitente favorecieron el crecimiento de

las Comammox. Estas desplazaron a las AOB, pero se observó que el N-NO₂ que iban generando las Comammox iba siendo asimilado por las bacterias Anammox en un proceso de Nitrificación parcial y Anammox simultáneo.

Otros autores sí que han trabajado con altas concentraciones de oxígeno disuelto, pero en su caso emplean estos valores para acelerar el proceso de nitrificación, mientras que aplican otras estrategias para limitar el crecimiento de las NOB. Una de esas estrategias consiste en realizar una aireación intermitente, ya que las NOB tardan más en comenzar a tomar el oxígeno del medio, de esta forma, cuando hay mayores concentraciones de O₂, las NOB todavía están inactivas (Bao et al., 2017). Otros autores como Bartrolí et al. (2010) han logrado una acumulación de N-NO₂ trabajando incluso con una concentración de oxígeno de 7 mg O₂/L. Ellos afirman que la clave para conseguir frenar la oxidación del N-NO₂ se basa en asegurar una adecuada concentración de N-NH₄ en el efluente. En su caso, ellos establecen la ratio en 0.25 mg O₂/mg N-NH₄.

Por otro lado, el criterio de un bajo TRC está ligado con la velocidad de crecimiento de estas bacterias, mientras que para las AOB algunos autores, como Munz et al. (2011) han calculado una velocidad de crecimiento de 1.0 a 1.2 días⁻¹, las NOB presentan un crecimiento mucho más lento de 0.49 a 0.61 días⁻¹. Es decir, cortos TRC favorecen que las NOB apenas puedan desarrollarse. Llegando incluso a impedir su crecimiento si el TRC fijado es menor de 2 días, como Peng & Zhu (2006) demostraron en su trabajo. Sin embargo, no es necesario trabajar en estos valores de TRC, ya que a valores de 10 días, en trabajos recientes como el de S. Li et al. (2021) se logra acumular N-NO₂, empleando una estrategia similar a la nuestra y con un influente con una ratio de DQO/N de 1.8 a 4.3 mg DQO/mg N.

La combinación de estas dos variables (baja concentración de oxígeno y un TRC no elevado) permite un buen desplazamiento de las bacterias NOB. En un estudio donde Wu et al. (2015) realizó un barrido de experimentos modificando el TRC de 3 a 15 días, concluyó que la concentración de oxígeno en el reactor a mantener debe tener en cuenta el TRC de trabajo, a mayores TRC se necesita una concentración menor de oxígeno disuelto en el reactor para asegurar la nitrificación parcial.

Un aspecto que han destacado algunos autores como un mecanismo clave, es asegurar una correcta acumulación de N-NO₂ en las etapas iniciales (Blackburne et al., 2008a; H. et al., 2019). Algunos autores lo atribuyen a la producción de FNA en etapas iniciales y otros a que además, las AOB pueden mantener sus enzimas activas y aprovechar el N-NH₄ que se libera durante la muerte de otras bacterias, logrando que durante estos momentos de inhibición sean las NOB las principales perjudicadas (H. Cui et al., 2019). En relación con esta información, los resultados de Isanta et al. (2015) concluyen que una baja concentración de N-NH₄ en la entrada de 20-25 mg N-NH₄/L dificulta el lavado de las NOB, ya que la estrategia seleccionada se basa en conseguir que el efluente sirva de entrada al proceso Anammox, es decir, solo se consuma aproximadamente la mitad del amonio. Los autores indican que, en este escenario de baja concentración de amonio en la entrada, el proceso de nitrificación parcial es más complicado y fácilmente se

observará nitrato en el efluente. Este hecho lo hemos podido observar en los periodos asociados a lluvias, cuando la concentración de amonio en la entrada se diluía por el efecto del agua de la lluvia y la concentración de amonio en el efluente era tan baja que las bacterias AOB dejaban ya de competir por el oxígeno con las NOB.

La estrategia seleccionada de bajas consigna de oxígeno y bajos TRCs se ha visto apoyada por un sistema de control de la duración de la fase aerobia para permitir una continua competencia por el oxígeno entre las AOB y las NOB. La duración de la fase aerobia se ha controlado en base a la pendiente de variación del pH y también se ha incluido como medida de seguridad el control en base a las OURs. Este tipo de estrategia ya había demostrado buenos resultados en anteriores resultados pero en corrientes con elevada concentración de $N-NH_4$, como en Lemaire et al. (2008), aunque en su caso, la finalización de la fase aerobia ocurre cuando la pendiente de pH es inferior a un valor consigna (0.005 – 0.01 unidades pH/min) y no se fundamenta en la tendencia de este valor. Otros autores, solamente han empleado parte de este sistema de control. En el caso del pH, algunos únicamente se han centrado en la identificación del *ammonia valley* (Guo et al., 2009; B. Cui et al., 2020), parando la aireación cuando la derivada de pH respecto al tiempo era mayor que cero, es decir, en el momento en que se deja de consumir el pH porque el proceso de oxidación del amonio se ha completado (Yang et al., 2007). Otros autores han centrado solo su atención en el seguimiento de las OURs. Blackburne et al. (2008a) fijaron el valor de la consigna de OUR en 15-25 mg O_2/L h, por debajo de este valor, la aireación era parada. En base a los datos obtenidos en esta tesis, podemos decir que la consigna de OUR establecida está dentro del rango de Blackburne et al. (2008a), ya que, observando la tendencia de las curvas de OUR, a partir de 18 mg O_2/L h se puede decir que el fango entraba en fase endógena y por lo tanto el controlador desarrollado durante la tesis indicaba el fin de la aireación. De una forma más dinámica, Kouba et al. (2016) estableció la consigna en un descenso del 20% de la OUR máxima registrada. De acuerdo a este criterio, nuestro punto de parada se encontraría también en un valor cercano a 20 mg O_2/L h. Es decir, un valor cercano al que se ha empleado en el trabajo.

Pero no solo existe esta forma de controlar la duración de la fase aerobia, Gao et al. (2009) destacan que la medida del potencial redox también puede ser un buen indicador, debido a que la evolución de esta medida a lo largo de un ciclo tiene un comportamiento similar al del pH. Incluso puede emplearse de forma combinada. Otras estrategias se basan en la medida directa del amonio y del nitrato (Saxena et al., 2019), pero este sistema requiere de altos de costes de inversión y mantenimiento, hay un gran retraso entre la medida y lo observado y además, los sensores actuales en el mercado presentan problemas para separar la medida de $N-NO_2$ y $N-NO_3$ (Liu et al., 2020). En este sentido, el otro mecanismo para controlar la duración de la fase aerobia que ha resultado obtener buenos resultados de acumulación de $N-NO_2$, se basa en la relación del oxígeno disuelto en el reactor y la concentración de amonio, factor llamado R_{SP} (Isanta et al., 2015; Isanta et al., 2013; Jemaat et al., 2013; Bartrolí et al., 2010). Este sistema de control se aplica a sistemas en continuo, a diferencia del explicado anteriormente y aplicado en esta tesis, basado en el pH y las OURs. Mediante esta estrategia se va registrando continuamente

los valores de oxígeno y amonio en el reactor. Mediante un sistema de control se va modificando la cantidad de oxígeno aportada al reactor o el TRH del sistema, para que el factor R_{SP} se mantenga dentro del margen establecido. De acuerdo con Bartrolí et al. (2010), el factor R_{SP} debe ser siempre menor de 0.35 para asegurar una correcta acumulación de N-NO₂ y permite trabajar en valores altos de oxígeno, para acelerar el proceso de nitrificación (Jemaat et al., 2013)

Por otro lado, respecto al tipo de reactor, Liu et al. (2020) señalan que para el proceso de nitrificación parcial, donde los parámetros de operación tienen una gran influencia, se suele trabajar (en torno al 60%) con reactores SBR debido a la flexibilidad de estos y la facilidad para su control. Por este motivo ha sido el tipo de reactor que se ha empleado para la tesis, al igual que otros autores lo han hecho para sus trabajos (Chen et al., 2022). El fango granular y los sistemas de crecimiento en lecho fijo también presentan grandes ventajas, ya que permiten retener en mayor medida la biomasa, lo cual es importante al trabajar en la línea principal de aguas, donde la temperatura y la concentración de amonio en la entrada no suelen ser altas, y por lo tanto, el crecimiento de las bacterias objetivo no es elevado. Este tipo de reactores ha sido empleado por otros autores (Bartrolí et al., 2010) aunque suele ser más común emplearse para el proceso Anammox, ya que estas bacterias demandan de un sistema que ofrezca una elevada retención de la biomasa, debido a su lento crecimiento (Z. Wang, Ji, et al., 2020; Gholami-Shiri et al., 2021; Reino et al., 2018; Morales et al., 2016; Lotti et al., 2015; Corbalá-Robles et al., 2016). Las ventajas, respecto a la retención de la biomasa, también pueden ser obtenidas en fangos suspendidos donde al reactor se le acople una membrana. De esta forma no solo se logra una total retención de la biomasa y desacople del TRH y del TRC, sino que además se obtiene un efluente de gran calidad sin necesidad de una decantación posterior (considerando las grandes necesidades de espacio que estos elementos demandan) (Singh et al., 2022). En la presente tesis se vio la necesidad de recurrir a un sistema que garantizase la retención completa de la biomasa, debido a que la baja producción de sólidos provocaba que el balance de generación de sólidos suspendidos en cada ciclo fuese negativo y por lo tanto se extrajera más biomasa que la que se generaba en cada ciclo. La inclusión de una membrana de ultrafiltración externa para retener la biomasa resolvió este problema, permitiendo que el reactor se estabilizase en una concentración de sólidos suspendidos (dependiendo del TRC de trabajo) y se lograra una correcta acumulación de N-NO₂.

La viabilidad de proceso de nitrificación parcial -Anammox en la línea principal de aguas todavía está siendo investigada, ya que de las más de 140 plantas a nivel industrial que llevan a cabo este proceso, prácticamente la totalidad trabajan con corrientes a elevada temperatura y/o elevadas concentraciones de nitrógeno (Gholami-Shiri et al., 2021; Bowden et al., 2016). Según apunta Lackner et al. (2014), en el 65% de los casos los reactores son de tipo SBR. Lograr llevar este proceso de forma efectiva a la línea principal de aguas permitirá ahorrar hasta en un 60% el consumo energético asociado a la aireación y reducir así en un 20% las emisiones de CO₂ y hasta en un 35% la producción de fangos (Peng & Zhu, 2006). Respecto al proceso Anammox, diversos autores ya han confirmado la posibilidad de aplicar esta tecnología en la línea principal de aguas. Como Morales et

al. (2016) quienes consiguieron una eliminación de nitrógeno del 70% por parte de las Anammox y no detectaron actividad de las NOB, sembrando su reactor con un fango granular enriquecido con Anammox a 30°C y llevándolo a una temperatura de 15°C sin periodo de aclimatación. En esta línea, Reino et al. (2018) han demostrado que el proceso Anammox puede ser controlado incluso a 11°C durante un largo periodo de ejecución.

La idoneidad del permeado obtenido en el proceso de ultrafiltración del agua residual urbana para llevar a cabo el proceso de nitrificación parcial -Anammox reside en su baja relación DQO/N. No solo porque esta característica limita la posibilidad de aplicar un sistema convencional, sino porque además mejora el rendimiento de eliminación de nitrógeno en este esquema propuesto (Xiao et al., 2021). Mediante el proceso Anammox el 90% del nitrógeno es llevado a la forma N_2 , pero el 10% restante se lleva a la forma $N-NO_3$, es decir, el proceso Anammox no permite alcanzar una eliminación completa del nitrógeno. Este $N-NO_3$ generado por las bacterias Anammox puede ser empleado por bacterias desnitrificantes para mejorar el rendimiento de depuración (Lotti et al., 2015). Sin embargo, para que esto ocurra de una forma óptima, la relación DQO/N no debe ser elevada. Ya que en ratios altas y en procesos donde la nitrificación parcial -Anammox se lleve en una sola etapa, las bacterias heterótrofas pueden competir con las AOB por el $N-NH_4$ y el oxígeno y su elevada producción de biomasa puede alterar el gránulo o *biofilm* donde se desarrolla la comunidad. Incluso, se ha llegado a observar que elevando la ratio de DQO/N de 2 a 3.3 mg DQO/mg N la actividad de las ABO puede llegar a descender del 88% al 30% (Singh et al., 2022). Respecto a las Anammox, de manera análoga, pero independientemente de un sistema en una o dos etapas, las bacterias heterótrofas pueden competir con ellas por el $N-NO_2$ y también alterar el flóculo generado. Por lo que en ratios de DQO/N superiores a 7 mg DQO/mg N no se recomienda llevar a cabo este proceso (Xu et al., 2015). En los reactores donde se ha podido llevar esto a cabo, se han observado una mejora del 70% al 80% de eliminación de nitrógeno respecto al proceso sin actividad desnitrificante (Ma et al., 2017), incluso alcanzando eliminaciones superiores al 90% como Xiao et al. (2021) o Feng et al. (2022) trabajando durante 200 días a temperatura ambiente. Pero en todos ellos se ha trabajado con ratios de DQO/N reducidos, del orden de 3.4 mg DQO/mg N en el caso de Feng et al. (2022) o incluso menores de 0.9 mg DQO/mg N (Z. Wang, Ji, et al., 2020).

Las condiciones de trabajo fijadas (concentración de OD que no exceda los 0.6 mg O_2/L , bajos TRC y control de la duración de la fase aerobia) han demostrado que permiten anular la actividad biológica de las NOB logrando que se acumule $N-NO_2$ en el efluente. El efluente de este proceso deberá ser tratado posteriormente en un reactor Anammox, aunque puede necesitar que parte del permeado de la ultrafiltración se introduzca directamente en el proceso Anammox (sin pasar por la nitrificación parcial) para ajustar la relación NH_4/NO_2 según las necesidades de las bacterias Anammox.

6.5 Conclusiones

El FA puede actuar de compuesto inhibitorio para las NOB y permitir lograr la acumulación de N-NO₂ en aguas duras como las nuestras. Sin embargo, la baja concentración de amonio en el permeado de UF utilizado en el presente trabajo, no permite que se alcancen concentraciones inhibitorias de FA.

La ratio N-NH₄/CI tiene una gran influencia a la hora de facilitar la acumulación de N-NO₂ por dos motivos. Por un lado, debido a que la fuente de carbono de ambas bacterias proviene de este carbono inorgánico, por lo que si su concentración no es suficiente para suplir los requisitos de ambas, las AOB y NOB competirán por este sustrato. Por otro lado, porque una baja alcalinidad permite aguas menos tamponadas. A pH más bajos que 7 se logra que parte del N-NO₂ se encuentre en la forma de FNA y se inhiba principalmente a las NOB. En el presente estudio, el agua real de trabajo presenta una elevada dureza, por lo que no es posible proponer una estrategia de acumulación de N-NO₂ basada en la limitación de carbono inorgánico.

La estrategia empleada en este trabajo para la acumulación de N-NO₂ demostró ser eficaz. Esta estrategia se basa en tres ejes; una baja concentración de OD para favorecer a las AOB en la competencia con las NOB por el oxígeno, un bajo TRC para que la tasa de extracción de bacterias NOB sea mayor que su capacidad para reponerse y un control de la duración de la fase aerobia.

La duración de la fase de aireación se ha realizado mediante el seguimiento de las pendientes de pH y de las OURs como medida de seguridad. Este sistema ha demostrado que en condiciones normales de operación se logra una buena acumulación de N-NO₂ debido a que se impide que el N-NH₄ se agote al finalizar los ciclos. Sin embargo, este sistema de control presenta algunos inconvenientes en situaciones anómalas donde el amonio en la entrada se reduce drásticamente. Ya que en estos escenarios el controlador carece de capacidad de respuesta puesto que el amonio llega a agotarse antes de que el controlador pueda comenzar a actuar.

Debido que el agua de entrada es un permeado sin sólidos suspendidos, con apenas materia orgánica biodegradable para permitir el crecimiento de las bacterias heterótrofas y tan solo interesa el crecimiento de las bacterias AOB, la retención de biomasa es un aspecto a tener en cuenta. Estas condiciones provocan que la cantidad de sólidos suspendidos que se extraen del reactor mediante el efluente sean mayores que la cantidad de sólidos suspendidos que se generan en un ciclo. Para asegurar la retención de la biomasa se instaló una membrana de ultrafiltración para que el efluente estuviera exento de sólidos.

En los ensayos con el reactor con membrana se pudo identificar claramente como la concentración de oxígeno disuelto tiene una gran influencia a la hora de conseguir la acumulación de N-NO₂, ya que en los ensayos donde hubo complicaciones para mantener el oxígeno a bajas concentraciones no se pudo evitar la aparición de N-NO₃.

En los ensayos de ultrafiltración se observó que se puede acumular N-NO₂ en el reactor y mantenerlo en el tiempo sin el riesgo de que se pierda completamente la biomasa. Las complicaciones encontradas para mantener una baja concentración de oxígeno disuelto están asociadas a la escala de trabajo. Debido al bajo volumen del conjunto reactor y membrana (14L en total), cualquier pequeña fuga por donde pueda entrar aire exterior a la soplante de agitación de la membrana provoca que la concentración de oxígeno en el módulo de filtración se eleve por encima de la consigna de oxígeno tan restrictiva que se ha fijado, y por lo tanto exista competencia por el oxígeno entre las AOB y NOB. Sin embargo, si se trabaja a una escala mayor, una pequeña entrada de aire es amortiguada por el gran volumen de trabajo y no tiene impacto sobre la concentración de oxígeno disuelto de la matriz de trabajo, por lo que no debería de presentar una problemática como si lo ha sido en el montaje a escala laboratorio.

6.6 Referencias

- Anthonisen, a C., Srinath, E. G., Loehr, R. C., & Prakasam, T. B. S. (1976). Inhibition of nitrification and nitrous acid compounds. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 48(5), 835–852. <https://doi.org/10.2307/25038971>
- Araújo dos Santos, L., Ferreira, V., Pereira, M. O., & Nicolau, A. (2014). Relationship between protozoan and metazoan communities and operation and performance parameters in a textile sewage activated sludge system. *European Journal of Protistology*, 50(4). <https://doi.org/10.1016/j.ejop.2014.03.005>
- Bao, P., Wang, S., Ma, B., Zhang, Q., & Peng, Y. (2017). Achieving partial nitrification by inhibiting the activity of Nitrospira-like bacteria under high-DO conditions in an intermittent aeration reactor. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 56. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.09.004>
- Bartrolí, A., Pérez, J., & Carrera, J. (2010). Applying Ratio Control in a Continuous Granular Reactor to Achieve Full Nitritation under Stable Operating Conditions. *Environmental Science & Technology*, 44(23), 8930–8935. <https://doi.org/10.1021/es1019405>
- Beer, M., Seviour, E. M., Kong, Y., Cunningham, M., Blackall, L. L., & Seviour, R. J. (2002). Phylogeny of the filamentous bacterium Eikelboom Type 1851, and design and application of a 16S rRNA targeted oligonucleotide probe for its fluorescence in situ identification in activated sludge. *FEMS Microbiology Letters*, 207(2). [https://doi.org/10.1016/S0378-1097\(01\)00561-4](https://doi.org/10.1016/S0378-1097(01)00561-4)
- Blackburne, R., Vadivelu, V. M., Yuan, Z., & Keller, J. (2007). Kinetic characterisation of an enriched Nitrospira culture with comparison to Nitrobacter. *Water Research*, 41(14), 3033–3042. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.043>
- Blackburne, R., Yuan, Z., & Keller, J. (2008a). Demonstration of nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater. *Water Research*, 42(8–9), 2166–2176. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2007.11.029>
- Blackburne, R., Yuan, Z., & Keller, J. (2008b). Partial nitrification to nitrite using low dissolved oxygen concentration as the main selection factor. *Biodegradation*, 19(2), 303–312. <https://doi.org/10.1007/s10532-007-9136-4>
- Bowden, G., Tsuchihashi, R., & Stensel, H. D. (2016). Technologies for Sidestream Nitrogen Removal. *Water Intelligence Online*, 15(0). <https://doi.org/10.2166/9781780407890>
- Camejo, P. Y., Santo Domingo, J., McMahan, K. D., & Noguera, D. R. (2017). Genome-Enabled Insights into the Ecophysiology of the Comammox Bacterium “ Candidatus Nitrospira nitrosa” . *MSystems*, 2(5). https://doi.org/10.1128/MSYSTEMS.00059-17/SUPPL_FILE/SYS005172133SD8.TXT

- Chen, Y., Zhang, Y., Zhang, L., Zhang, S., & Peng, Y. (2022). Applicability of two-stage anoxic/oxic shortcut nitrogen removal via partial nitrification and partial denitrification for municipal wastewater by adding sludge fermentation products continuously. *Chemosphere*, 287. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132053>
- Corbalá-Robles, L., Picioreanu, C., van Loosdrecht, M. C. M., & Pérez, J. (2016). Analysing the effects of the aeration pattern and residual ammonium concentration in a partial nitrification-anammox process. *Environmental Technology*, 37(6), 694–702. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1077895>
- Cui, B., Yang, Q., Liu, X., Huang, S., Yang, Y., & Liu, Z. (2020). The effect of dissolved oxygen concentration on long-term stability of partial nitrification process. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 90. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.12.012>
- Cui, F., Kim, M., Park, C., Kim, D., Mo, K., & Kim, M. (2021). Application of principal component analysis (PCA) to the assessment of parameter correlations in the partial-nitrification process using aerobic granular sludge. *Journal of Environmental Management*, 288. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112408>
- Cui, H., Zhang, L., Zhang, Q., Li, X., & Peng, Y. (2019). Stable partial nitrification of domestic sewage achieved through activated sludge on exposure to nitrite. *Bioresource Technology*, 278. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.004>
- Durán, U., Val Del Río, A., Campos, J. L., Mosquera-Corral, A., & Méndez, R. (2014). Enhanced ammonia removal at room temperature by pH controlled partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 35(4). <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.829110>
- Feng, Y., Wang, B., Peng, Y., Li, X., & Zhang, Q. (2022). Enhanced nitrogen removal from low COD/TIN mainstream wastewater in a continuous plug-flow reactor via partial nitrification, simultaneous anammox and endogenous denitrification (PN-SAED) process. *Bioresource Technology*, 345. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126539>
- Foissner, W. (2016). Protists as bioindicators in activated sludge: Identification, ecology and future needs. *European Journal of Protistology*, 55. <https://doi.org/10.1016/j.ejop.2016.02.004>
- Gao, D., Peng, Y., Li, B., & Liang, H. (2009). Shortcut nitrification-denitrification by real-time control strategies. *Bioresource Technology*, 100(7). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.017>
- Gholami-Shiri, J., Azari, M., Dehghani, S., & Denecke, M. (2021). A technical review on the adaptability of mainstream partial nitrification and anammox: Substrate management and aeration control in cold weather. In *Journal of Environmental Chemical Engineering (Vol. 9, Issue 6)*. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106468>
- Guo, J. H., Peng, Y. Z., Wang, S. Y., Zheng, Y. N., Huang, H. J., & Ge, S. J. (2009). Effective and robust partial nitrification to nitrite by real-time aeration duration control

in an SBR treating domestic wastewater. *Process Biochemistry*, 44(9), 979–985. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2009.04.022>

H., D., Q., W., M., Z., X., L., Z., W., Z., Y., L., Y., Duan, H., Ye, L., Wang, Q., Zheng, M., Lu, X., Wang, Z., & Yuan, Z. (2019). Nitrite oxidizing bacteria (NOB) contained in influent deteriorate mainstream NOB suppression by sidestream inactivation. *Water Research*, 162. Isanta, E., Figueroa, M., Mosquera-Corral, A., Campos, L., Carrera, J., & Pérez, J. (2013). A novel control strategy for enhancing biological N-removal in a granular sequencing batch reactor: A model-based study. *Chemical Engineering Journal*, 232, 468–477. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.118>

Isanta, E., Reino, C., Carrera, J., & Pérez, J. (2015). Stable partial nitrification for low-strength wastewater at low temperature in an aerobic granular reactor. *Water Research*, 80, 149–158. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2015.04.028>

Jemaat, Z., Bartrolí, A., Isanta, E., Carrera, J., Suárez-Ojeda, M. E., & Pérez, J. (2013). Closed-loop control of ammonium concentration in nitrification: Convenient for reactor operation but also for modeling. *Bioresource Technology*, 128, 655–663. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.10.045>

Jiménez Douglas, E. (2010). Modelación matemática del proceso de nitrificación en dos etapas. Desarrollo de metodologías de calibración del modelo para un reactor SHARON y un proceso de fangos activados. Unviersitat Politècnica de Valencia.

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 modeling. *Chemical Engineering Journal*, 144(3), 407–419. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2008.02.010>

Kim, D. J., & Kim, S. H. (2006). Effect of nitrite concentration on the distribution and competition of nitrite-oxidizing bacteria in nitrification reactor systems and their kinetic characteristics. *Water Research*, 40(5). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.12.023>

Kim, J.-H., Guo, X., & Park, H.-S. (2008). Comparison study of the effects of temperature and free ammonia concentration on nitrification and nitrite accumulation. *Process Biochemistry*, 43(2), 154–160. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2007.11.005>

Kinh, C. T., Ahn, J., Suenaga, T., Sittivorakulpong, N., Noophan, P., Hori, T., Riya, S., Hosomi, M., & Terada, A. (2017). Free nitrous acid and pH determine the predominant ammonia-oxidizing bacteria and amount of N₂O in a partial nitrifying reactor. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 101(4), 1673–1683. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7961-2>

Kouba, V., Widiayuningrum, P., Chovancova, L., Jenicek, P., & Bartacek, J. (2016). Applicability of one-stage partial nitrification and anammox in MBBR for anaerobically pre-treated municipal wastewater. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 43(7). <https://doi.org/10.1007/s10295-016-1766-2>

Lackner, S., Gilbert, E. M., Vlaeminck, S. E., Joss, A., Horn, H., & van Loosdrecht, M. C. M. (2014). Full-scale partial nitritation/anammox experiences - An application survey. *Water Research*, 55. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.032>

Lemaire, R., Marcelino, M., & Yuan, Z. (2008). Achieving the nitrite pathway using aeration phase length control and step-feed in an SBR removing nutrients from abattoir wastewater. *Biotechnology and Bioengineering*, 100(6). <https://doi.org/10.1002/bit.21844>

Li, J., Zhang, Q., Li, X., & Peng, Y. (2019). Rapid start-up and stable maintenance of domestic wastewater nitritation through short-term hydroxylamine addition. *Bioresource Technology*, 278. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.056>

Li, S., Li, J., Yang, S., Zhang, Q., Li, X., Zhang, L., & Peng, Y. (2021). Rapid achieving partial nitrification in domestic wastewater: Controlling aeration time to selectively enrich ammonium oxidizing bacteria (AOB) after simultaneously eliminating AOB and nitrite oxidizing bacteria (NOB). *Bioresource Technology*, 328, 124810. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.124810>

Liu, X., Kim, M., Nakhla, G., Andalib, M., & Fang, Y. (2020). Partial nitrification-reactor configurations, and operational conditions: Performance analysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103984. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103984>

Lotti, T., Kleerebezem, R., Hu, Z., Kartal, B., De Kreuk, M. K., Van Erp Taalman Kip, C., Kruit, J., Hendrickx, T. L. G., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2015). Pilot-scale evaluation of anammox-based mainstream nitrogen removal from municipal wastewater. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 36(9), 1167–1177. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.982722>

Ma, B., Qian, W., Yuan, C., Yuan, Z., & Peng, Y. (2017). Achieving Mainstream Nitrogen Removal through Coupling Anammox with Denitrification. *Environmental Science and Technology*, 51(15). <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01866>

Mehrani, M. J., Kowal, P., Sobotka, D., Godzieba, M., Ciesielski, S., Guo, J., & Makinia, J. (2023). The coexistence and competition of canonical and comammox nitrite oxidizing bacteria in a nitrifying activated sludge system – Experimental observations and simulation studies. *Science of The Total Environment*, 864, 161084. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.161084>

Morales, N., Val del Río, Á., Vázquez-Padín, J. R., Méndez, R., Campos, J. L., & Mosquera-Corral, A. (2016). The granular biomass properties and the acclimation period affect the partial nitritation/anammox process stability at a low temperature and ammonium concentration. *Process Biochemistry*, 51(12), 2134–2142. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2016.08.029>

- Munz, G., Lubello, C., & Oleszkiewicz, J. A. (2011). Factors affecting the growth rates of ammonium and nitrite oxidizing bacteria. *Chemosphere*, 83(5). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.058>
- Nielsen, P. H., Kragelund, C., Seviour, R. J., & Nielsen, J. L. (2009). Identity and ecophysiology of filamentous bacteria in activated sludge. In *FEMS Microbiology Reviews* (Vol. 33, Issue 6). <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.2009.00186.x>
- Noophan, P. L., Figueroa, L. A., & Munakata-Marr, J. (2004). Nitrite oxidation inhibition by hydroxylamine: Experimental and model evaluation. *Water Science and Technology*, 50(6), 295–304. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0388>
- Park, S., & Bae, W. (2009). Modeling kinetics of ammonium oxidation and nitrite oxidation under simultaneous inhibition by free ammonia and free nitrous acid. *Process Biochemistry*, 44(6), 631–640. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2009.02.002>
- Pedrouso, A., Val del Río, Á., Morales, N., Vázquez-Padín, J. R., Campos, J. L., Méndez, R., & Mosquera-Corral, A. (2017). Nitrite oxidizing bacteria suppression based on in-situ free nitrous acid production at mainstream conditions. *Separation and Purification Technology*, 186, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.05.043>
- Peng, Y., & Zhu, G. (2006). Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. In *Applied Microbiology and Biotechnology* (Vol. 73, Issue 1, pp. 15–26). <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0534-z>
- Reino, C., Suárez-Ojeda, M. E., Pérez, J., & Carrera, J. (2016). Kinetic and microbiological characterization of aerobic granules performing partial nitrification of a low-strength wastewater at 10 °C. *Water Research*, 101, 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.059>
- Reino, C., Suárez-Ojeda, M. E., Pérez, J., & Carrera, J. (2018). Stable long-term operation of an upflow anammox sludge bed reactor at mainstream conditions. *Water Research*, 128, 331–340. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2017.10.058>
- Rodríguez, E., Isac, L., Salas, L., Fernández, N., Zornoza, A., Pérez, B., Serrano, S., Arregui, L., Calvo, P., Guinea, A., & Estévez, F. (2008). Manual práctico para el estudio de grupos bioindicadores en fangos activos (T. DEL AGUA (ed.)). http://www.bibliotecagbs.com/archivos/089_156_capficha_protozoos.pdf
- Roots, P., Wang, Y., Rosenthal, A. F., Griffin, J. S., Sabba, F., Petrovich, M., Yang, F., Kozak, J. A., Zhang, H., & Wells, G. F. (2019). Comammox Nitrospira are the dominant ammonia oxidizers in a mainstream low dissolved oxygen nitrification reactor. *Water Research*, 157, 396–405. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2019.03.060>
- Salvadó, H., & Canals, O. (2015). Caracterización de la estructura de la comunidad eucariota en distintos procesos de depuración en. Curso Teórico-Práctico “El Papel de Los Protistas En Los Procesos de Depuración de Aguas Residuales”, VII European Congress of Protistology.

Saxena, N., Nawaz, A., & Lee, M. (2019). Comprehensive Review of Control and Operational Strategies for Partial Nitration/ANAMMOX System. In *Industrial and Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01670>

Seuntjens, D., Han, M., Kerckhof, F. M., Boon, N., Al-Omari, A., Takacs, I., Meerburg, F., De Mulder, C., Wett, B., Bott, C., Murthy, S., Carvajal Arroyo, J. M., De Clippeleir, H., & Vlaeminck, S. E. (2018). Pinpointing wastewater and process parameters controlling the AOB to NOB activity ratio in sewage treatment plants. *Water Research*, 138. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.044>

Shao, Y. H., & Wu, J. H. (2021). Comammox Nitrospira Species Dominate in an Efficient Partial Nitrification-Anammox Bioreactor for Treating Ammonium at Low Loadings. *Environmental Science and Technology*, 55(3). <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05777>

Singh, V., Ormeci, B., Mishra, S., & Hussain, A. (2022). Simultaneous partial Nitrification, ANAMMOX and denitrification (SNAD) – A review of critical operating parameters and reactor configurations. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 433). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133677>

Sobczyk, M., Pajdak-Stós, A., Fiałkowska, E., Sobczyk, Ł., & Fyda, J. (2021). Multivariate analysis of activated sludge community in full-scale wastewater treatment plants. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(3). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10684-5>

Torà, J. A., Lafuente, J., Baeza, J. A., & Carrera, J. (2010). Combined effect of inorganic carbon limitation and inhibition by free ammonia and free nitrous acid on ammonia oxidizing bacteria. *Bioresource Technology*, 101(15). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.005>

Wang, D., Wang, Q., Laloo, A., Xu, Y., Bond, P. L., & Yuan, Z. (2016). Achieving Stable Nitritation for Mainstream Deammonification by Combining Free Nitrous Acid-Based Sludge Treatment and Oxygen Limitation. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep25547>

Wang, Q., Ye, L., Jiang, G., Hu, S., & Yuan, Z. (2014). Side-stream sludge treatment using free nitrous acid selectively eliminates nitrite oxidizing bacteria and achieves the nitrite pathway. *Water Research*, 55, 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.029>

Wang, Z., Ji, Y., Yan, L., Yan, Y., Zhang, H., Gao, P., & Li, S. (2020). Simultaneous anammox and denitrification process shifted from the anammox process in response to C/N ratios: Performance, sludge granulation, and microbial community. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 130(3). <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2020.04.007>

Wang, Z., Zhang, L., Zhang, F., Jiang, H., Ren, S., Wang, W., & Peng, Y. (2020). Nitrite accumulation in comammox-dominated nitrification-denitrification reactors: Effects of

DO concentration and hydroxylamine addition. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121375. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2019.121375>

Wu, J., Yan, G., Zhou, G., & Xu, T. (2015). New insights in partial nitrification start-up revealed by a model based approach. *RSC Advances*, 5(121). <https://doi.org/10.1039/c5ra20743f>

Xiao, H., Peng, Y., Zhang, Q., & Liu, Y. (2021). Pre-anaerobic treatment enhanced partial nitrification start-up coupled with anammox for advanced nitrogen removal from low C/N domestic wastewater. *Bioresource Technology*, 337. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125434>

Xu, G., Zhou, Y., Yang, Q., Lee, Z. M. P., Gu, J., Lay, W., Cao, Y., & Liu, Y. (2015). The challenges of mainstream deammonification process for municipal used water treatment. In *Applied Microbiology and Biotechnology* (Vol. 99, Issue 6). <https://doi.org/10.1007/s00253-015-6423-6>

Yang, Q., Peng, Y., Liu, X., Zeng, W., Mino, T., & Satoh, H. (2007). Nitrogen Removal via Nitrite from Municipal Wastewater at Low Temperatures using Real-Time Control to Optimize Nitrifying Communities. *Environmental Science & Technology*, 41(23), 8159–8164. <https://doi.org/10.1021/es070850f>

Yao, G. J., Ren, J. Q., Zhou, F., Liu, Y. Di, & Li, W. (2021). Micro-nano aeration is a promising alternative for achieving high-rate partial nitrification. *Science of the Total Environment*, 795. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148899>

Zornoza, A. (2017). Estudio de la dinámica poblacional de protistas, metazoos y bacterias filamentosas y su interpretación ecológica en fangos activos. *Universitat Politècnica de València*.

6.7 Material suplementario

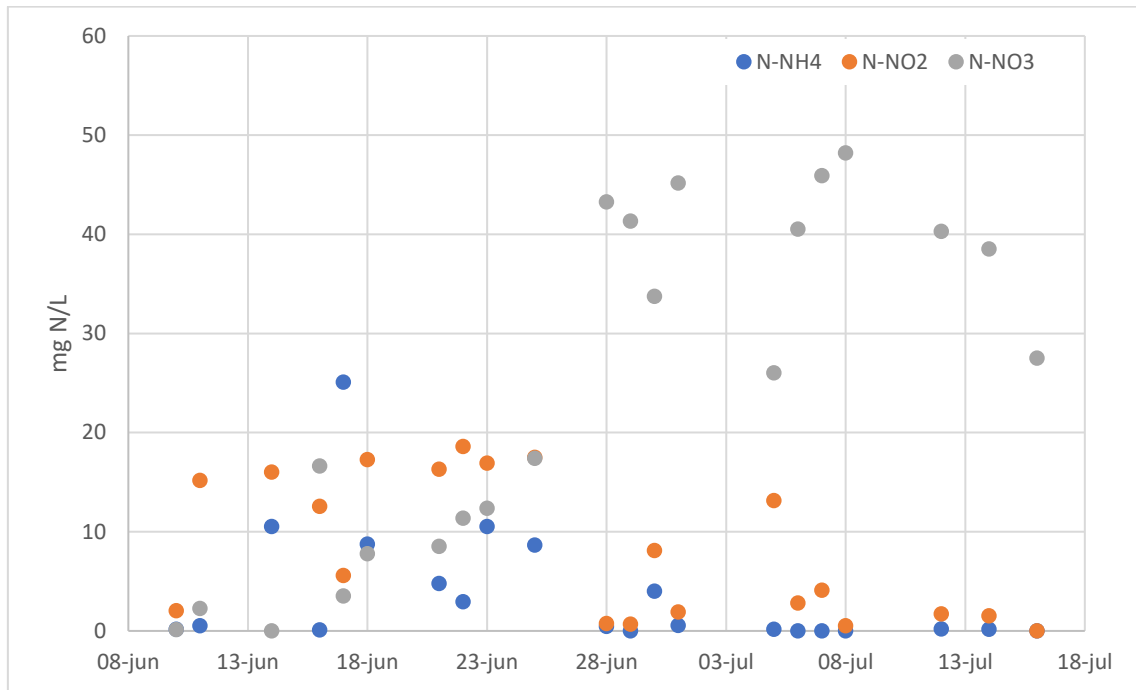


Figura S 6.1. Concentraciones de N-NH₄, N-NO₂ y N-NO₃ en el efluente en el ensayo PN-M-E1

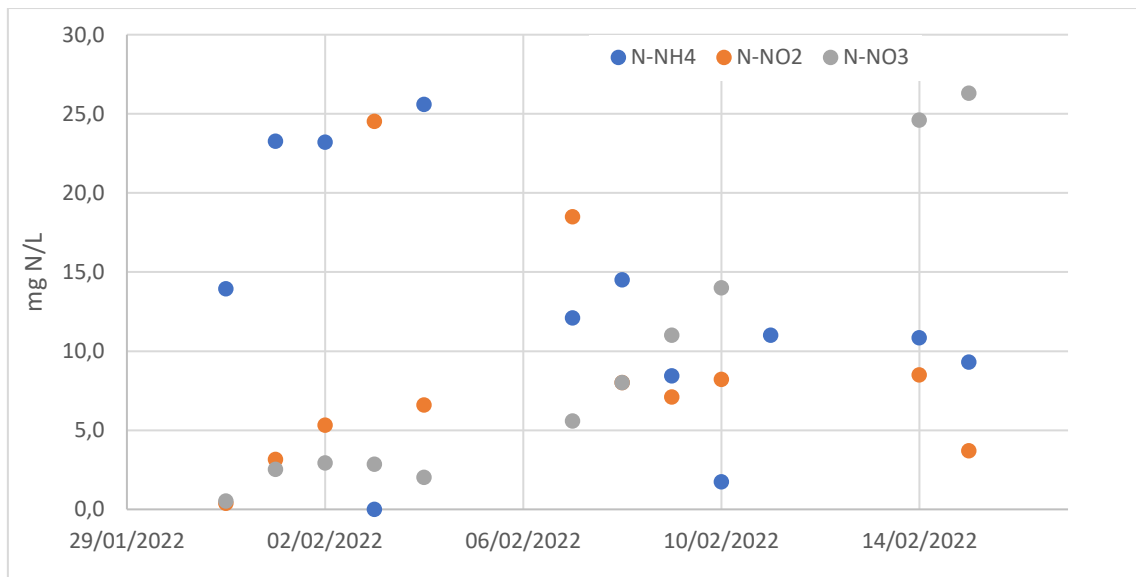


Figura S 6.2. Concentraciones de N-NH₄, N-NO₂ y N-NO₃ en el efluente en el ensayo PN-M-E3

Capítulo 6. Nitrificación parcial con el permeado de ultrafiltración del agua residual urbana

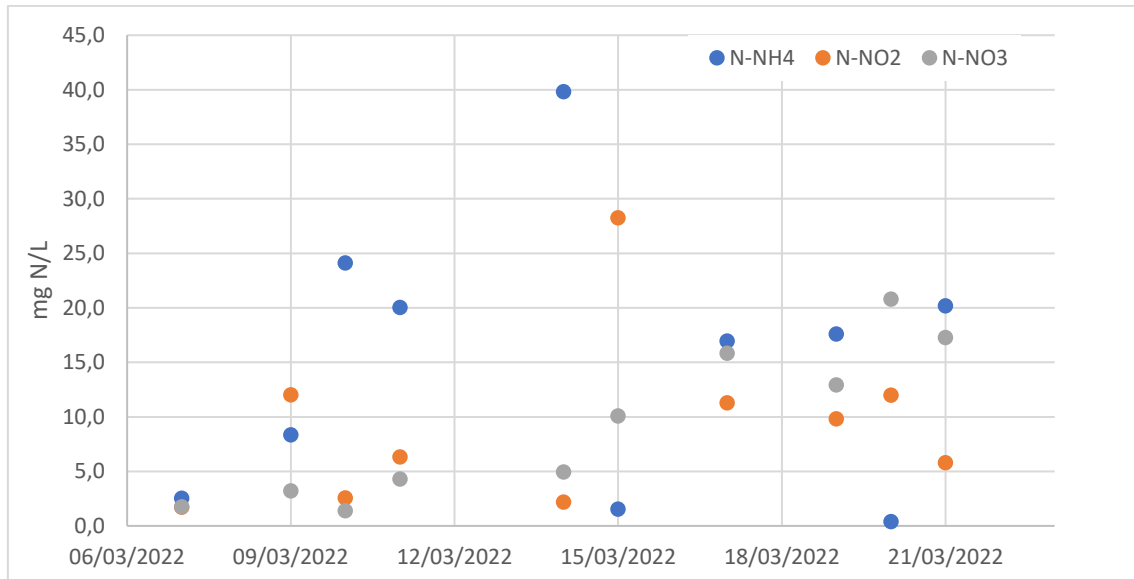


Figura S 6.3. Concentraciones de N-NH₄, N-NO₂ y N-NO₃ en el efluente en el ensayo PN-M-E4

**Capítulo 7. Modelación de los procesos biológicos
implicados en la nitrificación parcial: Calibración y
validación**

7. MODELACIÓN DE LOS PROCESOS BIOLÓGICOS IMPLICADOS EN LA NITRIFICACIÓN PARCIAL: CALIBRACIÓN Y VALIDACIÓN

7.1 Introducción

La modelación de los procesos biológicos permite conocer mejor el comportamiento de las bacterias estudiadas y entender la influencia de los parámetros de operación sobre el desarrollo de las mismas. Además, la calibración del modelo en distintas condiciones de operación permite obtener los parámetros del modelo para poder ser empleado en el diseño y simulación de nuevas instalaciones o de ya existentes. Es decir, un modelo biológico correctamente calibrado es una herramienta muy útil para a la toma de decisiones, ya que permite establecer los parámetros de operación para el objetivo que se desea y también facilita una herramienta de análisis para detectar posibles desviaciones y proponer correcciones (Liu et al., 2020).

Tradicionalmente, en la modelación de los procesos biológicos no se consideraba la nitrificación en dos etapas por cuestiones de simplicidad y porque había algunos procesos biológicos implicados que no se conocían con el suficiente detalle (Henze et al., 2000). Los modelos actuales sí que separan esta etapa en dos procesos diferenciados, tanto para la nitrificación como para la desnitrificación. Incluso, en la actualidad, ya se está contemplando la incorporación de las bacterias Comammox, bacterias capaces de oxidar el amonio a nitrato directamente sin necesidad de generar NO_2 durante el proceso, aunque su metabolismo todavía está bajo estudio (Mehrani et al., 2022).

En este capítulo se han empleado 6 ensayos experimentales del proceso biológico de nitrificación parcial para calibrar y validar el modelo matemático BNRM2 (Barat et al., 2013). Este modelo además de incluir la nitrificación en dos etapas permite conocer la especiación de los componentes nitrogenados, es decir, la concentración de FA y FNA. Tras calibrar y validar el modelo, se ha realizado un análisis de sensibilidad para identificar cómo afectan a la acumulación de N-NO_2 los parámetros de operación principales.

7.2 Materiales y métodos

7.2.1 Modelo matemático

Para el desarrollo de este capítulo de la tesis se ha empleado el modelo biológico BNRM2 propuesto por Barat et al. (2013) con algunas modificaciones. Este modelo matemático incluye un gran número de procesos biológicos que tienen lugar en la depuración de aguas residuales, tanto de la línea principal de aguas como la línea de fangos. La elección de este modelo se basa en que permite representar la nitrificación en dos etapas al distinguir

tanto el N-NO₂ como el N-NO₃ y por lo tanto también a las bacterias AOB de las NOB. Debido a que el permeado de UF que se empleó como alimento del reactor biológico apenas presentaba materia orgánica biodegradable y el objeto de estudio fue la nitrificación parcial, en el modelo matemático solamente se han empleado los procesos relacionados con la nitrificación. Al modelo se le incluyeron las ecuaciones de Anthonisen et al. (1976) para poder obtener la concentración de FA y FNA del reactor (ecuaciones 7.1 y 7.2):

$$NH_3 = \frac{NH_4 \cdot 10^{pH}}{e^{(6344/273+T)} + 10^{pH}} \quad \text{Ec (7.1)}$$

$$HNO_2 = \frac{NO_2}{e^{(2300/273+T)} \cdot 10^{pH}} \quad \text{Ec (7.2)}$$

Debido a que la inhibición de las AOB y NOB por FA y FNA no está contemplada en el modelo BNRM2, se han incluido en sus cinéticas de crecimiento factores que puedan representar este efecto inhibitorio no competitivo. Las constantes de inhibición empleadas han sido de 10 mg N-NH₃/l y 0.55 mg N-HNO₂/L para las AOB y 1 mg N-NH₃/l y 0.2 mg N-HNO₂/L para las NOB según Anthonisen et al. (1976) y Jubany et al. (2008). El resto de componentes y ecuaciones cinéticas están descritas en el artículo original de (Barat et al., 2013).

A continuación, se muestran en la Tabla 7.1 los valores que por defecto incluye el modelo BNRM2 para los parámetros principales de las bacterias autótrofas:

Tabla 7.1. Valor de los parámetros por defecto del modelo para las bacterias autótrofas, de Jiménez Douglas (2010)

Parámetro	AOB	NOB
μ (d⁻¹)	1.0	0.42
b (d⁻¹)	0.15	0.075
K_{O2} (mg O₂/L)	0.52	0.67
K_{NH4} (mg N-NH₄/L)	0.54	
K_{NO2} (mg N-NO₂/L)		0.26
θ	1.12	1.06

Todos los parámetros relativos a las AOB y NOB han sido objeto de calibración, excepto θ_{AOB} y θ_{NOB} que se fijaron en 1.12 y 1.06, respectivamente (Jiménez Douglas, 2010).

El modelo ha sido implementado en Matlab para facilitar el cálculo y todas las modificaciones realizadas durante la calibración y el estudio de sensibilidad. La matriz

estequiométrica y de componentes, así como las cinéticas de los principales procesos de las bacterias AOB y NOB se muestran en las tablas suplementaria S7.1 y S7.2.

7.2.2 Calibración

Se llevó a cabo una calibración dinámica en base a los datos experimentales obtenidos. Para ello, se han empleado los datos experimentales PN-M-E3 y E4 debido a que en ellos se registró actividad de las NOB y por lo tanto permite su calibración. También se han empleado los ensayos PN-M-E5, E6 y E7 ya que no se registró actividad de las NOB y por lo tanto sirvieron para ajustar los parámetros de las NOB en aquellas situaciones donde se encuentran inhibidas. Los parámetros de operación de los periodos simulados se recogen en la Tabla 7.2. Durante los ensayos PN-M-E3 y E4 también se fijó una consigna de oxígeno también fue de 0.2 -0.6 mg O₂/L, pero por diversos motivos, que más adelante se explicarán, hubo episodios puntuales donde la concentración de oxígeno llegó a ser superior a 1.0 mg O₂/L

Tabla 7.2. Parámetros de operación del reactor con membrana (PN-M)

	E3	E4	E5	E6	E7	E8
% Volumen intercambiado				8%		
TRC (d)	5	5	3	3	3	10
TRH (h)	7.2±0.9	6.6±0.1	4.4±0.2	3.5±0.1	5.8±0.3	5.9±0.5
Días de ensayo	16	15	11	15	30	20
OD (mg O₂/L)	>1,0		0.2-0.6			
Temperatura (°C)	22-27					

En la calibración dinámica no solo se han introducido los datos analíticos de SS, DQO, N-NH₄, N-NO₂ y N-NO₃ del permeado y del reactor, sino que también se han incorporado los parámetros de operación de cada ensayo, así como sus variaciones dentro de cada ensayo.

Estos parámetros incluyen:

- **TRC**: Se tuvo que modificar el TRC en algunos ensayos donde la purga fue manual y durante los fines de semana no purgaba el reactor. Durante estos ciclos se asume un TRC “infinito” para que el modelo no considere salida de biomasa.

- **TRH:** La duración de los ciclos está gobernada por la actuación del controlador en base a las pendientes de pH y las OURs. También está influido por el grado de desarrollo de la torta filtrante sobre la membrana de filtración acoplada al reactor biológico. El valor del TRH se ha ido modificando en las simulaciones de acuerdo a los valores obtenidos experimentalmente a lo largo de cada ensayo (Figura 7.1).
- **OD:** Aunque se estableció una consigna fija, hubo ensayos en los que el oxígeno no se pudo controlar de una forma tan correcta. La variación del oxígeno se ha llevado a cabo calculando la tendencia a lo largo del ensayo. En la Figura 7.2 se muestra un ejemplo de cómo ha fluctuado el oxígeno disuelto para el ensayo PN-M-E7, datos experimentales en azul y en naranja la curva de O₂ utilizada en las simulaciones. En el material suplementario se incluye el código empleado para introducir la curva de oxígeno (Figura S7.2).
- **Temperatura:** Las variaciones diarias se han omitido y se ha incorporado un promedio diario. Esto se debe a que se observó que las fluctuaciones dentro de un mismo día no provocaban cambios en los resultados del modelo respecto a los obtenidos utilizando un valor promedio diario y de esta forma se agilizó la ejecución de cada simulación. Sí que se ha incorporado la tendencia y evolución de la temperatura a largo plazo. Para introducir su curva de variación se ha seguido el mismo procedimiento utilizado para el oxígeno.
- **pH:** También se han considerado sus tendencias en vez de las variaciones dentro de cada ciclo. Su curva de variación se ha obtenido siguiendo los mismos pasos que para la curva del oxígeno.

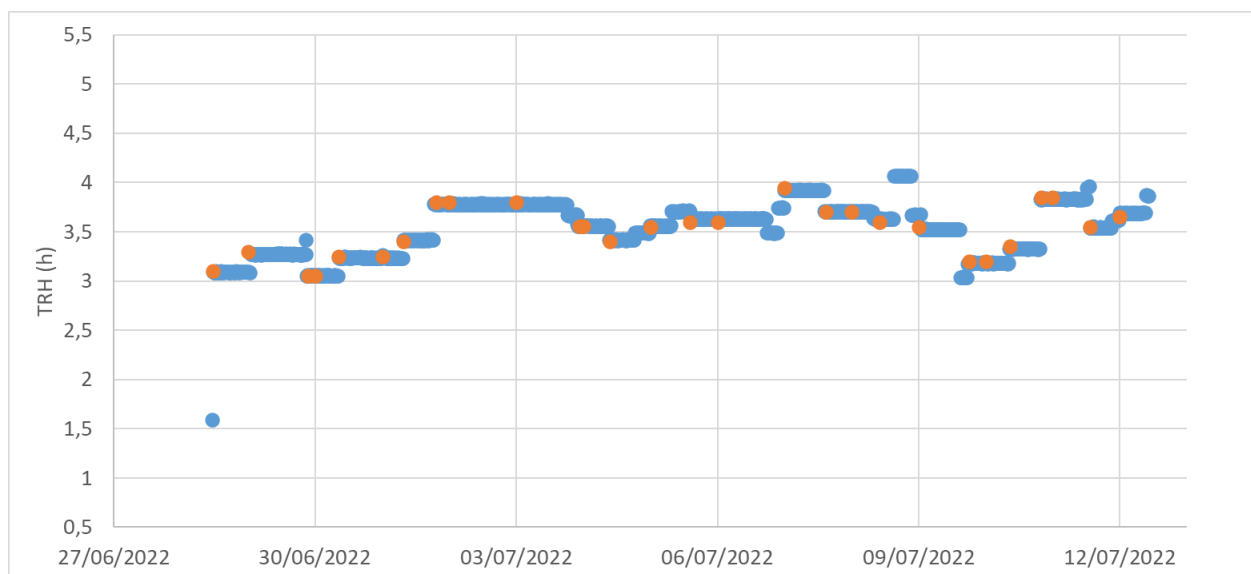


Figura 7.1. Variación del TRH en el ensayo PN-M-E6, datos experimentales en azul y en naranja los puntos introducidos en Matlab

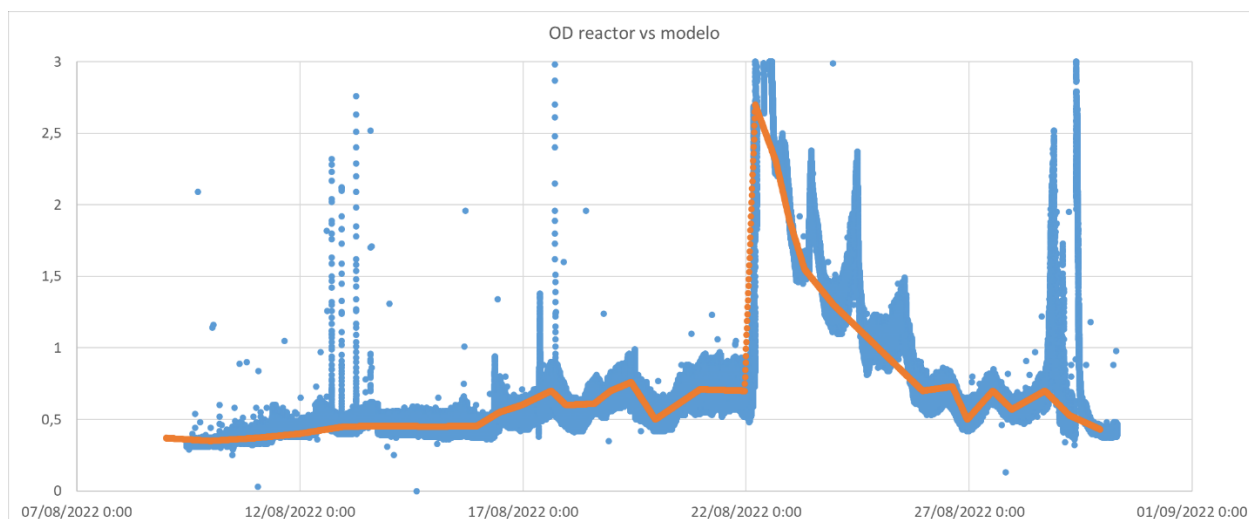


Figura 7.2. Variación del oxígeno en PN-M-E7, datos experimentales en azul y en naranja la curva introducida en Matlab

La introducción de los datos analíticos de la calidad del permeado se ha realizado de la misma manera que el perfil de oxígeno durante todo el ensayo.

Para la determinación de la cantidad de biomasa inicial de cada grupo de bacterias, AOB y NOB, se ha seguido la metodología desarrollada en Alonso Molina et al. (2008). Mediante este método se consigue distribuir la DQO suspendida entre las diferentes biomazas y la materia orgánica suspendida inerte. Para ello, aparte de la determinación de la DQO total y soluble (para calcular la DQO suspendida), se emplea la técnica microbiológica de FISH (Hibridación fluorescente in situ) para obtener el porcentaje de bacterias de cada grupo. Además, es necesario realizar un análisis de viabilidad celular en base a la existencia de membrana celular o no. El porcentaje másico de bacterias no viables se puede asemejar al porcentaje de materia orgánica suspendida inerte, ya que las bacterias sin membrana celular están muertas.

Las sondas que se emplearon para marcar los cromosomas de las bacterias durante la prueba FISH fueron:

- NSO1225 LNA. Para las bacterias Nitrosomonas (AOB) (Mobarry et al., 1996).
- NIT 3. Para identificar las bacterias Nitrobacter (NOB) (Wagner et al., 1996).
- Ntspa 662 y Ntspa 712. Para identificar las bacterias Nitrospira (NOB) (Daims et al., 2001).
- EUB 338. Para detectar la mayoría de las bacterias. Mide a las Eubacterias en general (Daims et al., 1999).

La especificidad de estas sondas reside en que las moléculas fluorescentes que contienen se ligan con un fragmento de ADN específico. Por ese motivo, no hay una sonda específica para las bacterias heterótrofas, ya que existen numerosos géneros de bacterias

que tienen este tipo de alimentación, por lo que el porcentaje de estas se calcula por diferencia respecto al resto.

Tras realizar la técnica FISH siguiendo la metodología descrita por Amann et al. (1990), se procedió a visualizar las muestras bajo una luz fluorescente. La sonda general, EUB 338, otorga un color verde a todas las bacterias viables, mientras que las sondas específicas dan un tono rojo cuando la bacteria da una señal positiva. Comparando el número de píxeles que ocupa la señal específica respecto a la señal general, podemos estimar el porcentaje de estas bacterias. Se asume que todos los grupos bacterianos tienen el mismo peso específico en términos de DQO y, por tanto, la contribución de la DQO suspendida de cada uno de ellos será proporcional a su abundancia en la muestra. Para obtener un dato representativo, se realizan al menos 20 observaciones por muestra. Se ha empleado un programa informático implementado en Matlab para poder realizar los cálculos del porcentaje de píxeles de señal específica respecto a la señal general. Además, este programa permite modificar algunos parámetros para optimizar la diferenciación entre ruido y señal válida.

En la Figura 7.3 se muestra un ejemplo de cómo trabaja el código de Matlab, transformando primero las señales positivas (verdes y rojas) a blanco y las zonas sin señal a negro. Después, se cuenta el número de píxeles en blanco de cada imagen. En la Figura 7.3 a) se observa la imagen que ofrece la sonda NSO1225 LNA para bacterias AOB, donde las bacterias a las que se ha podido fijar la sonda se tiñen de rojo. En b) se muestra cómo el programa implementado en Matlab criba la información y señala en blanco donde la sonda da positivo. c) muestra en verde la señal para la sonda EUB 338, es decir, todas las bacterias. Y d) es análogo a lo explicado en b) pero para esta sonda.

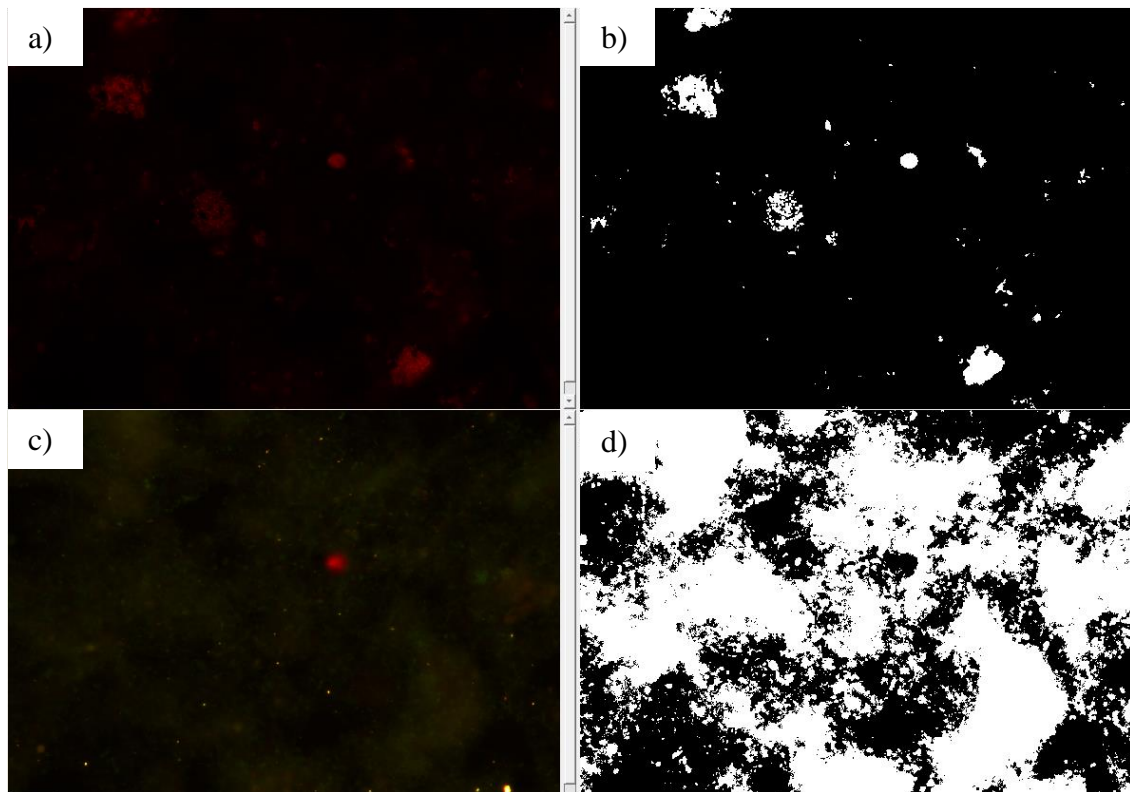


Figura 7.3. Ejemplo del análisis de una muestra para determinar el porcentaje de bacterias AOB respecto al total de biomasa.

La fórmula propuesta por Alonso Molina et al. (2008) es la siguiente (ecuación 7.3):

$$X_H + X_{AOB} + X_{NOB} + X_I + X_{IO} \cdot \frac{TRC}{TRH} = DQO_{susp} \quad \text{Ec (7.3)}$$

Donde X_{AOB} y X_{NOB} hacen referencia a la concentración de bacterias. Estos valores son obtenidos aplicando el porcentaje de señal positiva de la sonda específica mediante la técnica de FISH. Como se ha explicado, se asume que todos los grupos bacterianos tienen el mismo peso específico en términos de DQO y por lo tanto, podemos asociar su porcentaje de abundancia respecto al total de bacterias con el porcentaje de contribución de DQO de su biomasa al total de DQO suspendida. El valor introducido tiene las unidades de mg DQO/L, X_i se obtiene mediante el estudio de viabilidad, $X_{IO} \cdot TRC/TRH$ hace referencia a la cantidad de materia orgánica inerte suspendida que entra al sistema y se acabaría acumulando, pero al tratarse de un permeado del proceso de ultrafiltración este valor es cero y la X_H , concentración de bacterias heterótrofas en mg DQO/L, se obtiene por diferencia al conocer el resto de los valores.

Los resultados obtenidos en la calibración se han comparado con los datos analíticos obtenidos experimentalmente.

La calibración se ha realizado de forma iterativa, modificando los parámetros de forma secuencial y comprobando su influencia en los distintos ensayos. De esta forma cada vez

se fue acotando más los intervalos para cada parámetro hasta llegar a un resultado final que minimizaba las diferencias entre los valores experimentales y los simulados.

7.2.3 Validación

Una vez calibrado el modelo, se han empleado los datos del último periodo experimental, el PN-M-E8, para validar los parámetros obtenidos. De la misma manera que para la calibración, la calidad del alimento ha ido modificándose de acuerdo a las analíticas obtenidas. También se han ido variando los parámetros de operación para representar de la manera más fiel posible la realidad del ensayo.

Para validar el modelo se comprobó si los resultados obtenidos por el modelo eran capaces de representar los valores obtenidos experimentalmente, sin necesidad de modificar los parámetros cinéticos ajustados en la etapa previa de calibración.

7.2.4 Análisis de sensibilidad

En el estudio de sensibilidad de respuesta ante los parámetros operacionales se empleó un agua hipotética con las mismas características que el permeado de UF pero con una alta concentración de amonio (50 mg N-NH₄/L). Se elevó esta concentración por encima de los valores normalmente encontrados en el permeado para evitar que en alguna simulación este nutriente se consumiera completamente y no se pudiera observar correctamente el efecto del parámetro de estudio (cambios en el TRC, OD o TRH, por ejemplo), ya que realmente se estaría detectando el efecto de consumir completamente todo el amonio. No se elevó excesivamente este componente para evitar que apareciera un efecto inhibitorio por el FA formado. Se han empleado las siguientes condiciones de operación (Tabla 7.3):

Tabla 7.3. Valor base de los parámetros en el estudio de sensibilidad

Parámetro	Valor
TRC (d)	5
TRH (h)	6
OD (mg O ₂ /L)	0.5
Temperatura (°C)	20
pH	7.4

Se han empleado estos parámetros de base ya que se asemejan a los empleados en los ensayos experimentales.

En las simulaciones donde se quiso estudiar el efecto del TRC, este parámetro se fijó en 3, 5, 10 y 20d. En cuanto a la influencia de la concentración de oxígeno, este valor se redujo en 0.2 mg O₂/L y también se incrementó en 0.75 y 1.0 mg O₂/L. Para ver el efecto del FA y FNA, el pH se modificó a 6.6 y 8.2. El TRH se modificó ligeramente en aquellos experimentos donde se observó que se podría consumir completamente el N-NH₄.

7.3 Resultados y discusión

7.3.1 Calibración

Los datos obtenidos mediante FISH han permitido estimar el orden de magnitud de la población de las bacterias en el momento de la siembra. La sonda para las bacterias AOB ha estado dando una señal del 3 al 5% en las muestras tomadas en la siembra de los ensayos (Figura S7.2). En la Figura 7.3 anteriormente mostrada, se observa un ejemplo de señal de una muestra con un porcentaje de AOB del 4% para el ensayo PN-M-E7. Teniendo en cuenta la DQO medida esos días, se obtiene que la concentración de AOB expresada en mg DQO/L es del orden de 50 mg DQO/L. Conociendo este orden de magnitud, en los ensayos a calibrar la concentración de las bacterias AOB en la siembra varió desde 16 mg DQO/L en el ensayo referido al PN-M-E6 a 44 mg DQO/L para el ensayo sembrado en PN-M-E3. La diferencia entre el valor de DQO asociada a las AOB obtenido por FISH y el finalmente empleado en el modelo puede deberse a que el porcentaje de viabilidad celular se estimó mediante datos bibliográficos y no se realizó una prueba para cada ensayo a simular. Sin embargo, las bacterias NOB fueron imposible de cuantificar mediante la técnica de FISH, ya que en todas las imágenes analizadas no se identificó presencia de NOB, ni Nitrobacter ni Nitrospira (Figura 7.4). Esto puede deberse a tres motivos no excluyentes; las sondas empleadas recogen a las principales NOB pero no a todas, por lo que alguna especie que esté presente puede estar siendo obviada; las sondas para las NOB presentan un mayor número de interferencias a diferencia de las sondas para las AOB, por lo que es posible que a las bajas concentraciones que tenemos a las NOB, los interferentes tengan mayor peso en la competición; por último, la baja concentración de las NOB puede ser inferior al límite de detección de las sondas empleadas. La ausencia de señal positiva en las sondas específicas puede estar explicada con las hipótesis relacionadas con las bajas concentraciones de las bacterias, ya que en los modelos se calibró la población de NOB con una concentración de 1 a 2 mg DQO/L, salvo para el ensayo PN-M-E4 donde fue de 11 mg DQO/L.

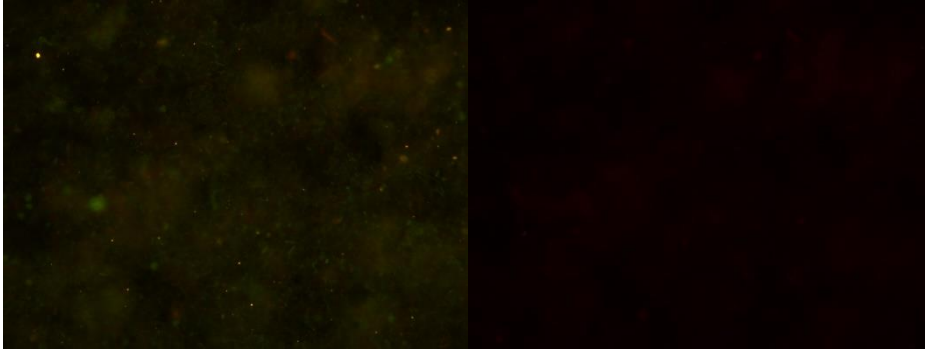


Figura 7.4. A la izquierda, la señal general en verde para la sonda EUB 338 y a la derecha la ausencia completa de la señal de Ntspa 662 y Ntspa 712, para el mismo campo observado. Muestra del 08/08/2022 (PN-M-E7)

El resto de valores del modelo han sido calibrados de forma iterativa, tal y como se ha explicado, llegando a los resultados de la calibración mostrados en la Tabla 7.4. En esta tabla se incluyen, así mismo, valores obtenidos por otros autores para estos parámetros.

Tabla 7.4. Parámetros de calibración para AOB y NOB

Referencia	AOB				NOB			
	μ_{AOB} (d ⁻¹)	b_{AOB} (d ⁻¹)	$K_{O_2, AOB}$ (mg O ₂ /L)	K_{NH_4} (mg N-NH ₄ /L)	μ_{NOB} (d ⁻¹)	b_{NOB} (d ⁻¹)	$K_{O_2, NOB}$ (mg O ₂ /L)	K_{NO_2} (mg N-NO ₂ /L)
Este estudio	0.7-0.8	0.18-0.21	0.58-0.61	0.54	0.7-0.75	0.07-0.08	0.67	0.26
(Jiménez Douglas, 2010)	1.0	0.15	0.52	0.54	0.42	0.075	0.67	0.26
(Kaelin et al., 2009)	0.8-1.1	0.15			0.5-1.0	0.22		
(Isanta et al., 2015)			0.74				0.16-1.75	
(Reino et al., 2016)	0.63							
(Wu et al., 2015)	0.74	0.13	1.0	0.51	0.72	0.05	0.35	0.49
(Munz et al., 2011a)	0.3-1.1	0.28	0.34-0.4		0.4-1.2	0.22	0.49-0.61	
(Chandran et al., 2008)	0.43-0.74			0.28-0.69	0.60-0.65			1.3-2.0
(Munz et al., 2011b)	0.55	0.025				0.019		
(Galí et al., 2007)	1		0.34	5.1				
(Vadivelu et al., 2006)	1.025	0.26						
(Mehrani et al., 2022)	0.2-0.9	0.15	0.17	0.67	0.18-0.9	0.04	0.13	0.06
(Demirkaya et al., 2022)	0.6	0.05		1.0	0.4	0.05		1.0
(Jubany et al., 2008)	1.21	0.2	0.74		1.02	0.17	1.75	

Los parámetros de velocidad de crecimiento (μ) para las AOB se encuentran dentro del rango calibrado y obtenido por otros autores (0.7- 0.8 d⁻¹). Aunque Jiménez Douglas (2010) otorga una gran diferencia de velocidad de crecimiento a las AOB respecto a las NOB, nuestros resultados están en consonancia con la mayoría de los autores, ya que estos indican que ambos grupos de bacterias presentan una velocidad de crecimiento similar, aunque las AOB presentan una capacidad de duplicación ligeramente mayor. Las mismas conclusiones se pueden aplicar para la velocidad de lisis celular ($b_{AOB} = 0.18-0.21$ d⁻¹). Esta similitud de resultados respecto a los valores bibliográficos puede indicar que, a pesar de la particularidad del agua de trabajo, las bacterias desarrolladas en el reactor son las que normalmente se encuentran en los procesos de depuración convencionales.

Respecto a la constante de semisaturación del oxígeno, K_{O_2} , los resultados obtenidos en esta tesis (0.58- 0.61 mg O₂/L para las AOB y 0.67 mg O₂/L para las NOB) también se encuentran dentro de los intervalos encontrados en bibliografía. La mayoría de los autores han registrado una constante mayor para las NOB que para las AOB, como en nuestro caso. Esto implica que, a bajas concentraciones de oxígeno, las bacterias AOB pueden crecer más rápido que las NOB. A mayor diferencia entre las constantes, mayor diferencia en la velocidad de crecimiento, especialmente a bajas concentraciones de oxígeno. Una de las bases de nuestra estrategia de desplazamiento de las NOB se fundamenta en la competencia por el oxígeno, por eso la consigna de oxígeno disuelto en el reactor fue baja, en torno a 0.5 mg O₂/L. Obtener estos resultados en la calibración indica que la estrategia fue correcta.

Por último, respecto a las constantes de semisaturación para el sustrato, amonio para las AOB y nitrito para las NOB, estos valores también son acordes con los obtenidos por otros autores ($K_{NH_4} = 0.54$ mg N-NH₄/L y $K_{NO_2} = 0.26$ mg N-NO₂/L). No obstante, las elevadas concentraciones de amonio y nitrito presentes durante todo el ensayo provocaron que este parámetro tuviera poca influencia en los resultados de la calibración.

Como se puede observar en las figuras de los ensayos empleados para la calibración, una vez ajustados los parámetros de crecimiento y muerte de las AOB y NOB, los datos simulados reflejan con gran precisión las tendencias y valores experimentalmente observados (Figuras 7.5, 7.6, 7.7, 7.8 Y 7.9).

Cabe destacar que el modelo es capaz de representar correctamente una progresiva aparición de las NOB en situaciones donde estas bacterias estaban inicialmente en una baja concentración. Así mismo, el modelo es capaz de distribuir correctamente la cantidad total de nitrógeno entre los tres componentes estudiados, amonio, nitrito y nitrato. Sin embargo, el modelo a veces presenta dificultades para representar los momentos iniciales, como en las simulaciones de los ensayos PN-M-E5 y E7, donde la concentración de amonio inicialmente es más elevada a la registrada y el nitrito se muestra más bajo que el medido. Esto puede deberse a la baja población de AOB que se han introducido como siembra en los datos. Sin embargo, cuando se quiso probar con valores de AOB más elevados, para evitar esta diferencia en estos dos ensayos, el resto de las simulaciones no

se ajustaba correctamente e incluso en estas dos simulaciones se comprometían los resultados a partir de los 400 ciclos simulados. Por ello, se decidió mantener estos parámetros de operación, que, aunque no representan con exactitud los valores medidos, sí que son capaces de representar las tendencias observadas.

El modelo pone en valor que las condiciones de operación seleccionadas permiten mantener una nitrificación parcial en el reactor, evitando el crecimiento de las NOB. Durante esta calibración ya se pudo observar cómo un control más adecuado de la duración de los ciclos, que permita una concentración de $N-NH_4$ adecuada al término del ciclo, garantiza que no aparezcan las NOB (PN-M-E7). También se ha podido observar, sobre todo durante los ensayos PN-M-E3 y E4, que un fallo en el control de la aireación provoca que las bacterias NOB puedan competir por el oxígeno y se desarrollen. Por ejemplo, en el caso del ensayo PN-M-E4, los datos experimentales indican que sobre el ciclo número 70 (segundo día de ensayo) el oxígeno se elevó durante un tiempo a 1.7 mg O_2/L (respecto al 0.5 mg O_2/L establecido como consigna) y también ocurrió algo similar durante los ciclos 360 a 450, donde el oxígeno registrado también es considerablemente mayor a la consigna. No obstante, el grado de influencia de los parámetros de operación se estudiará en el último apartado de este capítulo.

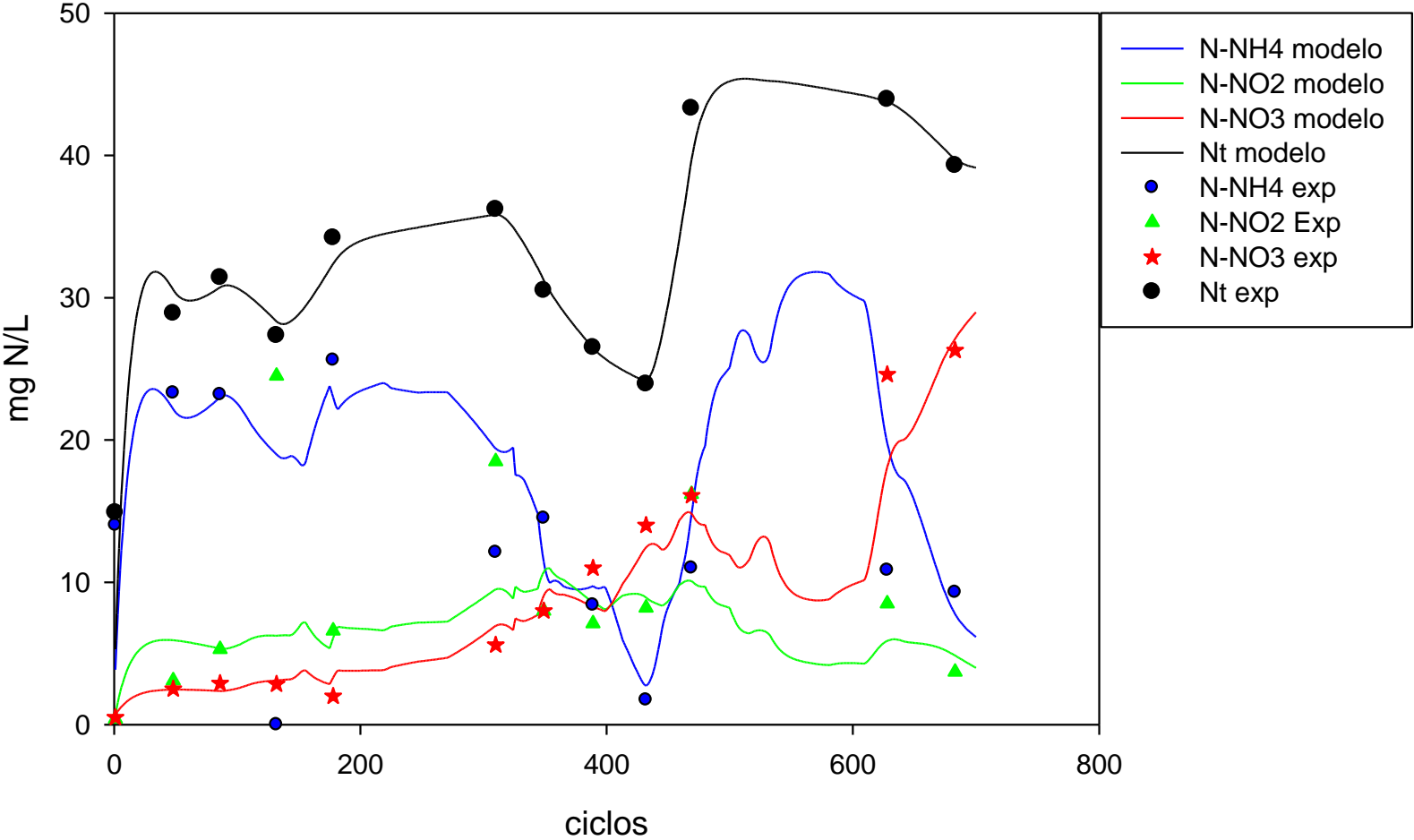


Figura 7.5. Resultado de la simulación del ensayo PN-M-E3

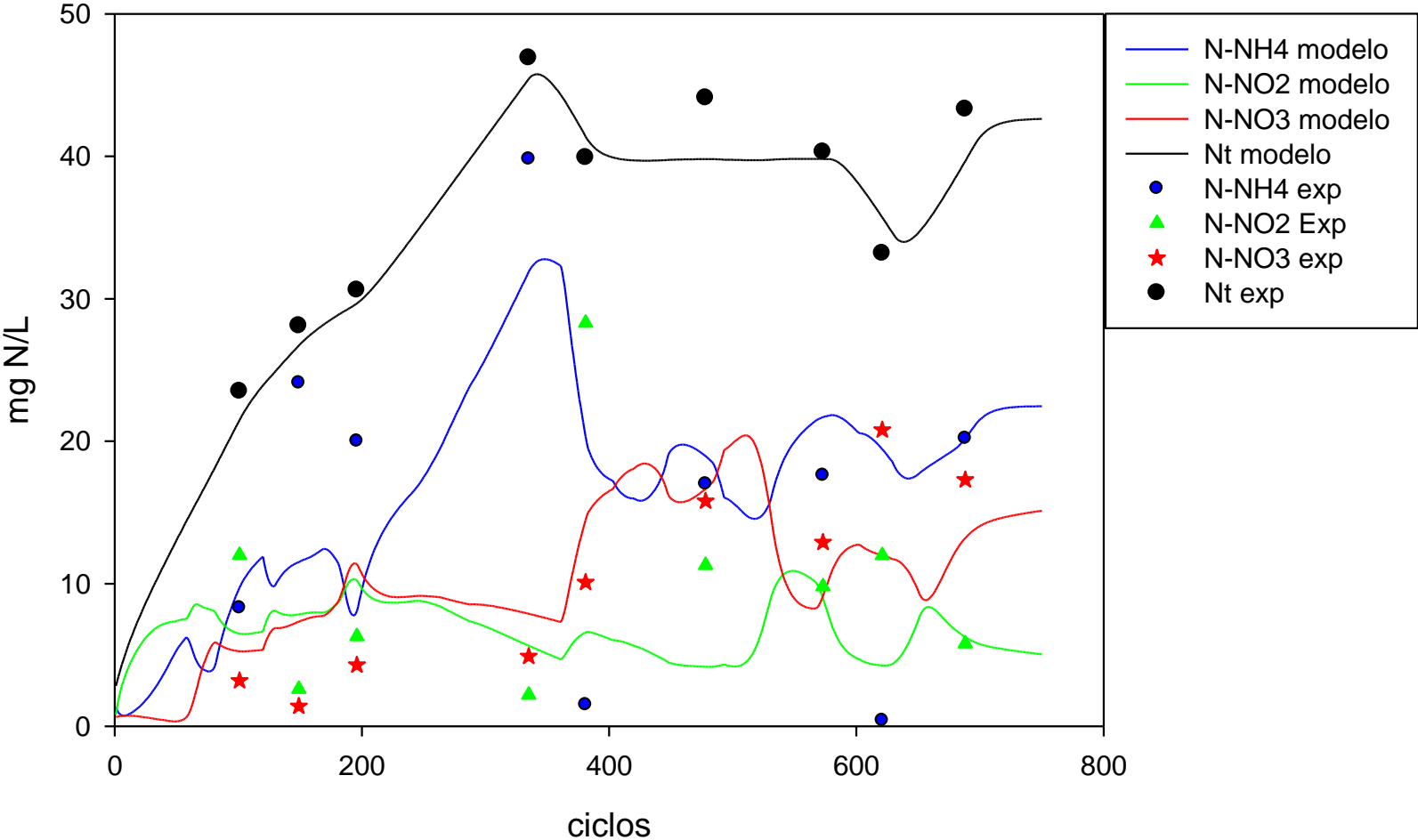


Figura 7.6. Resultado de la simulación del ensayo PN-M-E4

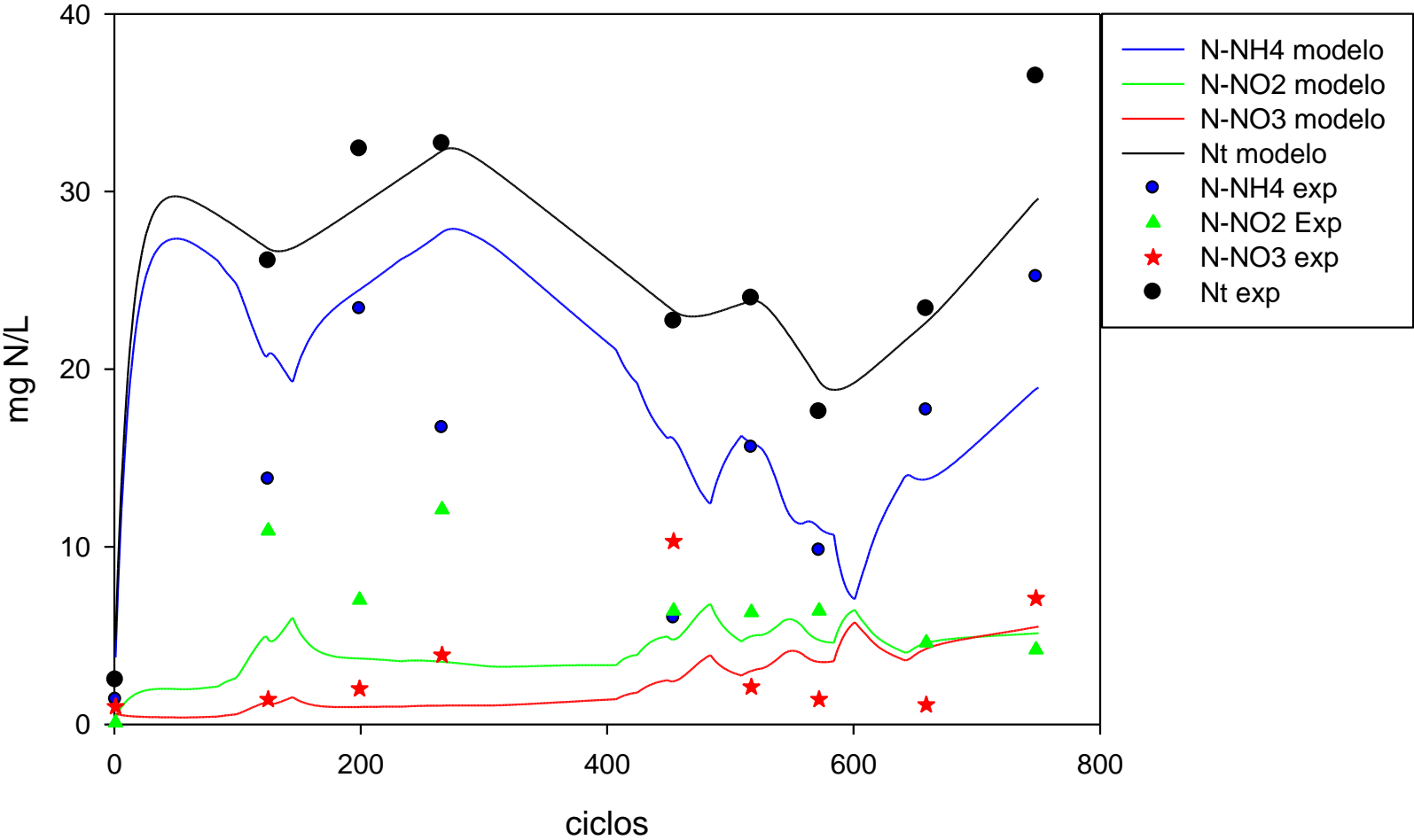


Figura 7.7. Resultado de la simulación del ensayo PN-M-E5

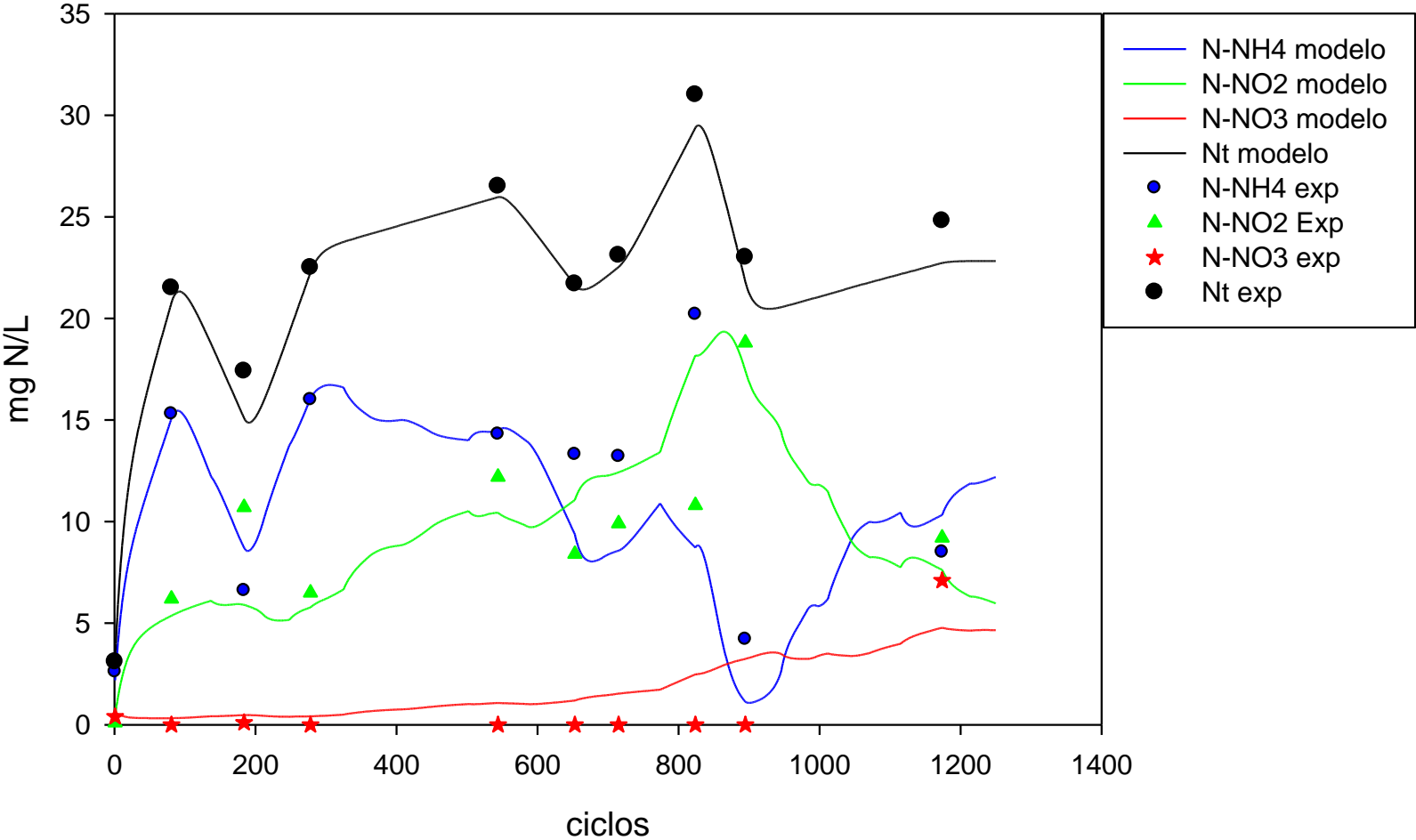


Figura 7.8. Resultado de la simulación del ensayo PN-M-E6

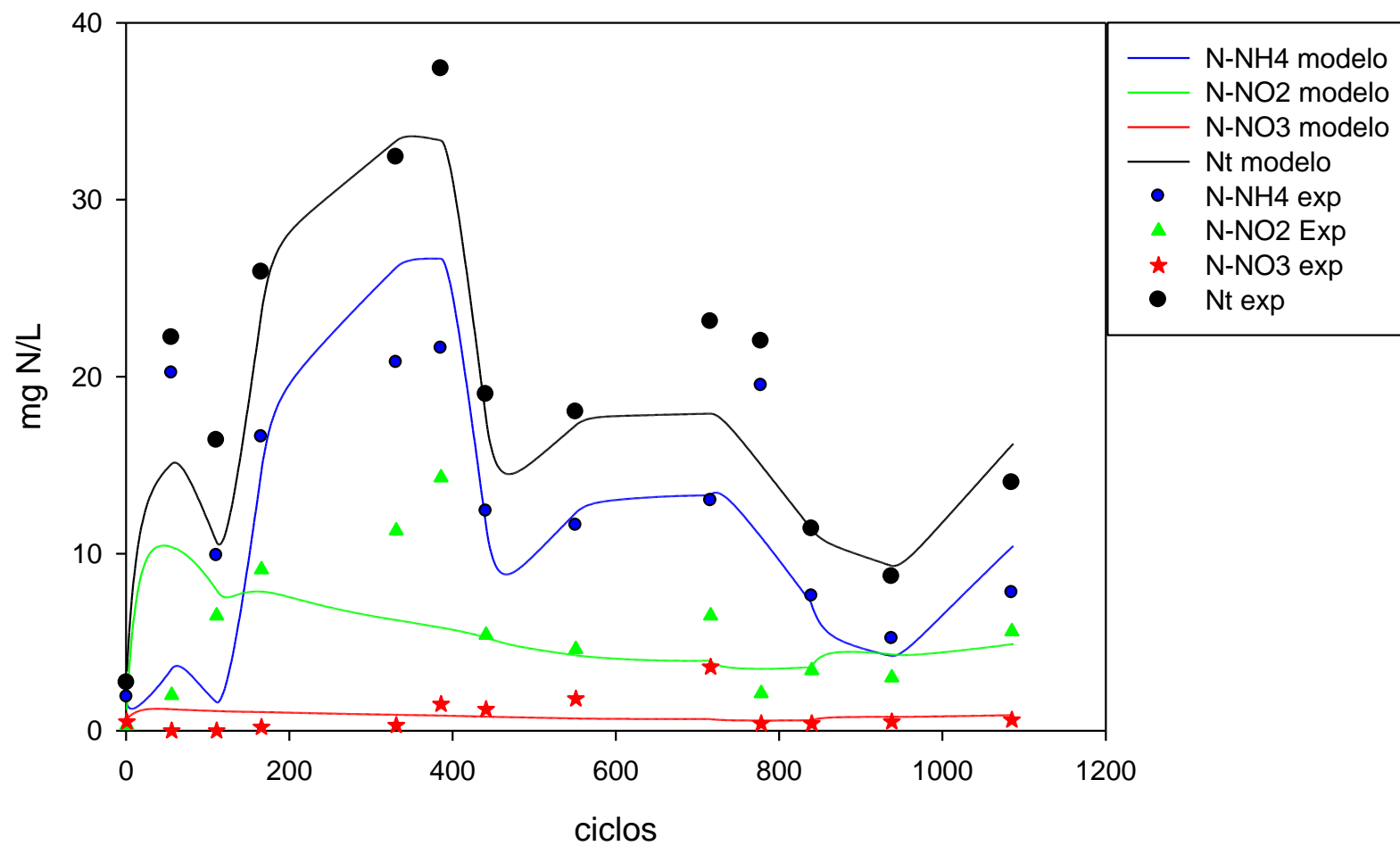


Figura 7.9. Resultado de la simulación del ensayo PN-M-E7

Como se explicó en el capítulo anterior, la dificultad para mantener una concentración suficiente de sólidos suspendidos fue determinante para la estabilidad del proceso de nitrificación parcial. Por ello se decidió incluir una membrana de ultrafiltración al reactor biológico, con el fin de asegurar la retención completa de la biomasa y poder ajustar el TRC real al deseado. En la Figura 7.10 se muestra cómo el modelo también es capaz de representar la tendencia de sólidos suspendidos totales (SST) en el reactor y representar correctamente los procesos biológicos incluso a bajas concentraciones de SST, como ocurrió en el ensayo PN-M-E7 con un TRC de 3 días. También, en la Figura 7.10 se puede observar cómo el modelo es capaz de representar los periodos en los que la purga no pudo realizar (fines de semana).

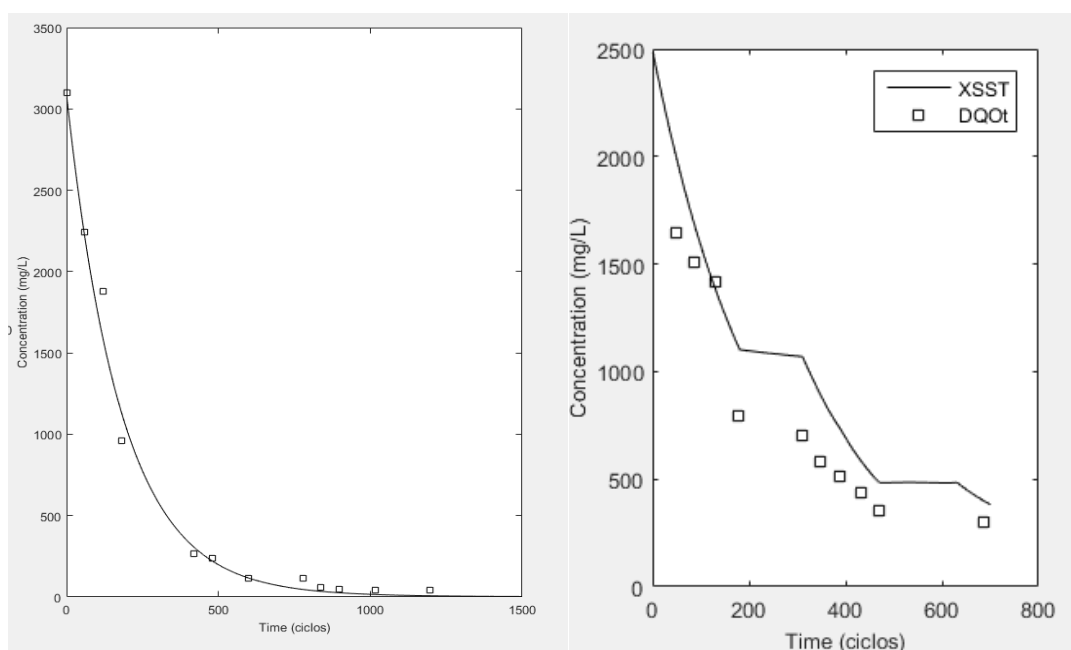


Figura 7.10. (izquierda) Evolución experimental (cuadrados) y simulada en Matlab (línea) para el ensayo PN-M-E7 con un TRC de 3 días y (derecha) para el ensayo PN-M-E8 con un TRC de 20 días pero purga manual

7.3.2 Validación

Los parámetros de calibración obtenidos en la anterior fase han sido empleados en la simulación del ensayo PN-M-E8 con el fin de validar el modelo, empleando sus curvas de pH, temperatura, oxígeno disuelto y TRH. También se realizó FISH para las bacterias AOB y NOB y así estimar la biomasa inicial. De manera análoga a los ensayos empleados en la calibración, las AOB presentaban un porcentaje del 4% (Figura S7.3) y las NOB no fueron detectadas con ninguna sonda. Las concentraciones determinadas para cada grupo de bacterias fueron de 16 mg DQO/L para las AOB y 1.6 mg DQO/L para las NOB. Tal y como se muestra en la Figura 7.11, el modelo es capaz de reproducir correctamente la distribución de las formas de nitrógeno, destacando la correcta inhibición de las bacterias NOB y la buena representación de las fluctuaciones del N-NO₂. Al igual que ocurría

durante la calibración, los primeros ciclos presentan un ligero desacople entre los valores experimentales y los valores simulados debido a la baja concentración de bacterias que estimada para la siembra, pero se logra representar correctamente la tendencia.

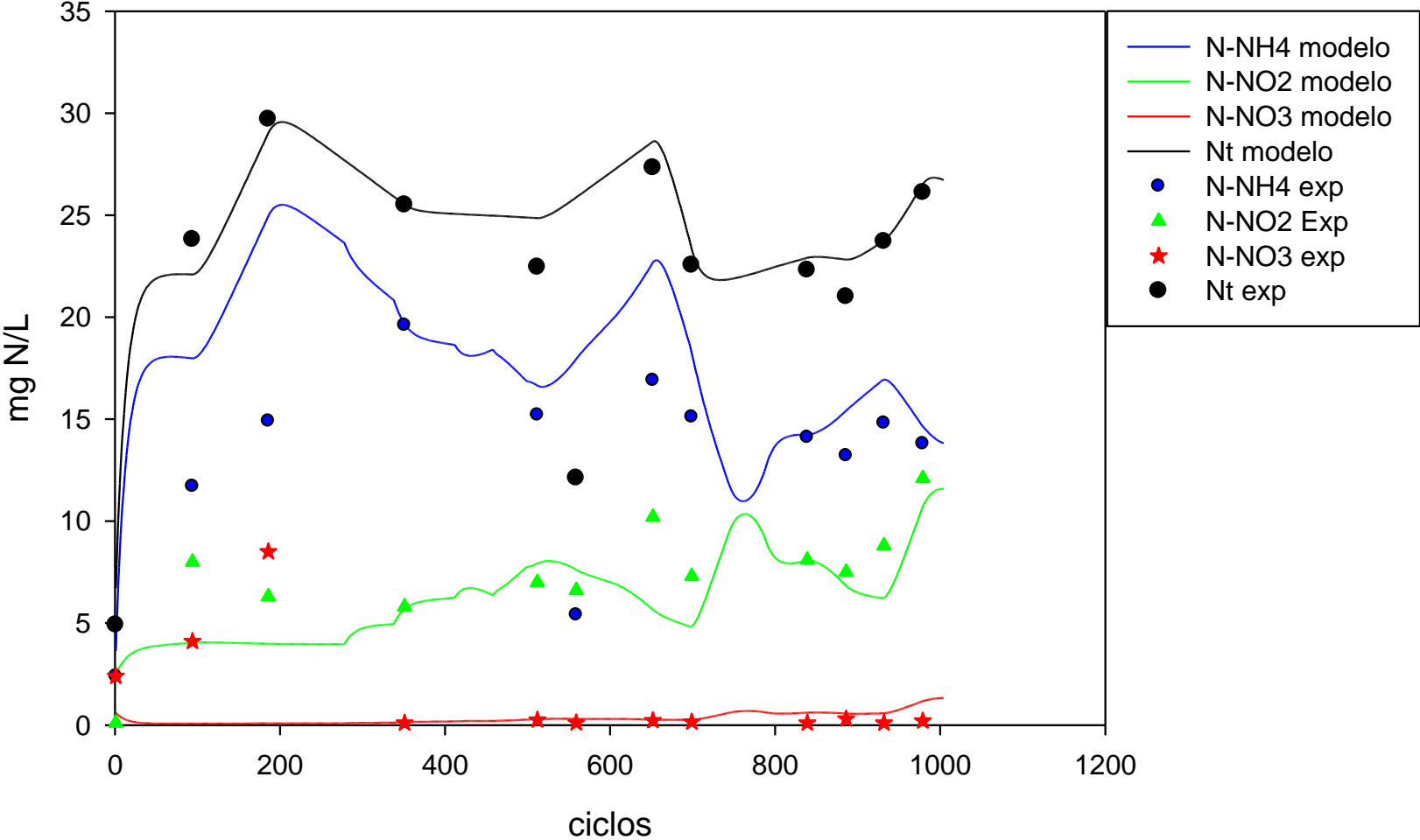


Figura 7.11. Resultado de la validación con el ensayo PN-M-E8

7.3.3 Estudio de sensibilidad

Para el estudio de la sensibilidad de los parámetros de operación se ha empleado la configuración base que se ha mostrado en la Tabla 7.3. Se ha empleado esta configuración inicial ya que esta combinación de parámetros permite la acumulación de N-NO₂.

Oxígeno disuelto

Los resultados de la simulación demuestran que la concentración de oxígeno disuelto es un factor importante para asegurar una correcta acumulación de N-NO₂ (Figura 7.12), tal y como apuntan otros autores (Liu et al., 2020; Munz et al., 2011a; Isanta et al., 2013). Debido a que el valor de la constante de semisaturación de oxígeno para las AOB está en el intervalo 0.58- 0.61 mg O₂/L y para las NOB es 0.67 mg O₂/L, valores de 0.75 mg O₂/l o superiores no permiten limitar el crecimiento de las NOB y el nitrato se acumula en el reactor. Por el contrario, cuando se trabaja con valores de oxígeno menores, es posible mantener controladas a las NOB, pero la velocidad de consumo de amonio es tan baja que se deberían de aplicar mayores valores de TRH para poder ampliar la fase de reacción y asegurar que se oxide la cantidad necesario de amonio para poder obtener un efluente válido para el proceso Anammox posterior, como también observaron Blackburne et al. (2008). Por ello, se considera que la elección de la consigna de oxígeno disuelto empleada en los ensayos experimentales (con variaciones entre 0.2-0.6 mg O₂/L para el cálculo de las OURs), fue adecuada ya que desplaza a las NOB pero permite una tasa de nitrificación adecuada. Estos resultados también explican por qué la concentración de nitratos se elevó considerablemente en aquellos experimentos donde el oxígeno no pudo ser controlado correctamente, a pesar de que el resto de los parámetros de operación fueron similares a cuando se lograba acumular N-NO₂.

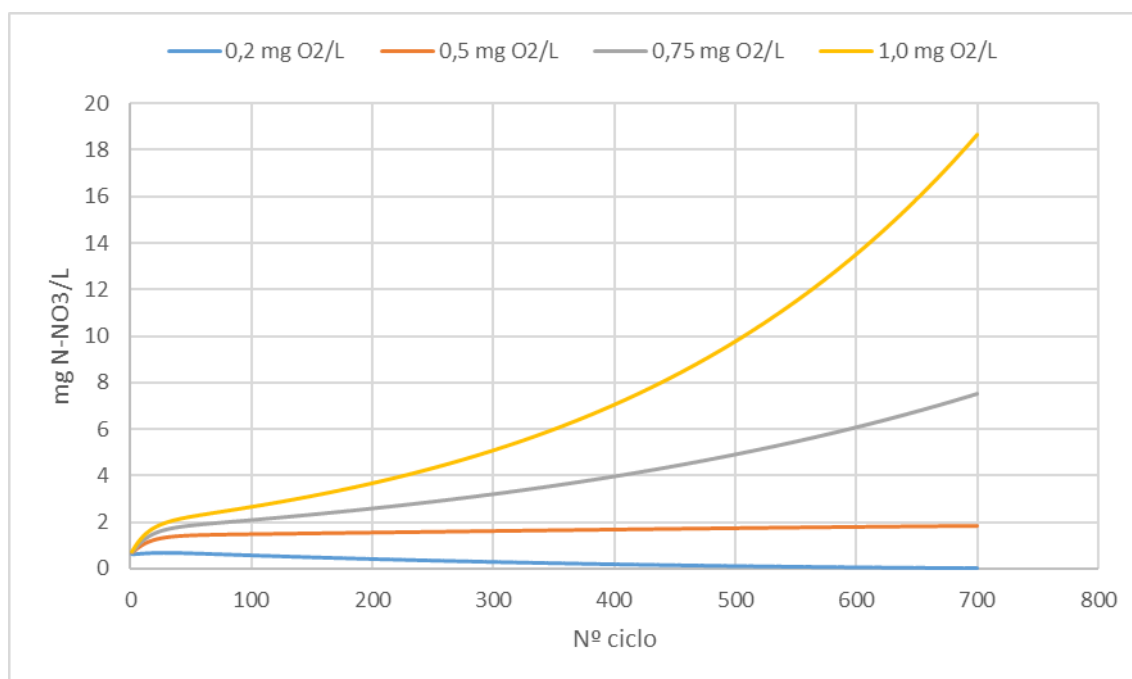


Figura 7.12. Influencia de la concentración de oxígeno disuelto sobre la concentración de N-NO₃.

Tiempo de residencia celular

Respecto al TRC, se observa que el desplazamiento de las NOB solo se logra para valores de 5 días o menores, ya que por encima de estos valores, el tiempo de residencia permite que las NOB producidas sean mayores que las eliminadas (Figura 7.13), requisito necesario para fijar un TRC correcto en el desplazamiento de las NOB (Munz et al., 2011a). Aunque experimentalmente se ha logrado una correcta acumulación de N-NO₂ con un TRC de 10 días (PN-M-E8), al igual que Li et al. (2021) demostró poder hacerlo con este mismo TRC, este estudio muestra que en ausencia de un reajuste continuo de los otros parámetros de operación, las NOB pueden oxidar el N-NO₂ hasta N-NO₃. Cabe destacar, que con un TRC de 3 días se logra expulsar por completo a las NOB (la concentración de N-NO₃ tiende a cero) resultado similar al obtenido por Peng & Zhu (2006) trabajando con un TRC de 2 días. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el TRC de trabajo estará relacionado con la concentración de SST en el reactor. Por lo que para asegurar una buena operación y que el reactor tenga una mayor robustez frente a cambios puntuales que provocan que las condiciones de trabajo salgan de sus valores óptimos, es recomendable operar a un TRC de 5 días para permitir mantener una cantidad suficiente de biomasa activa.

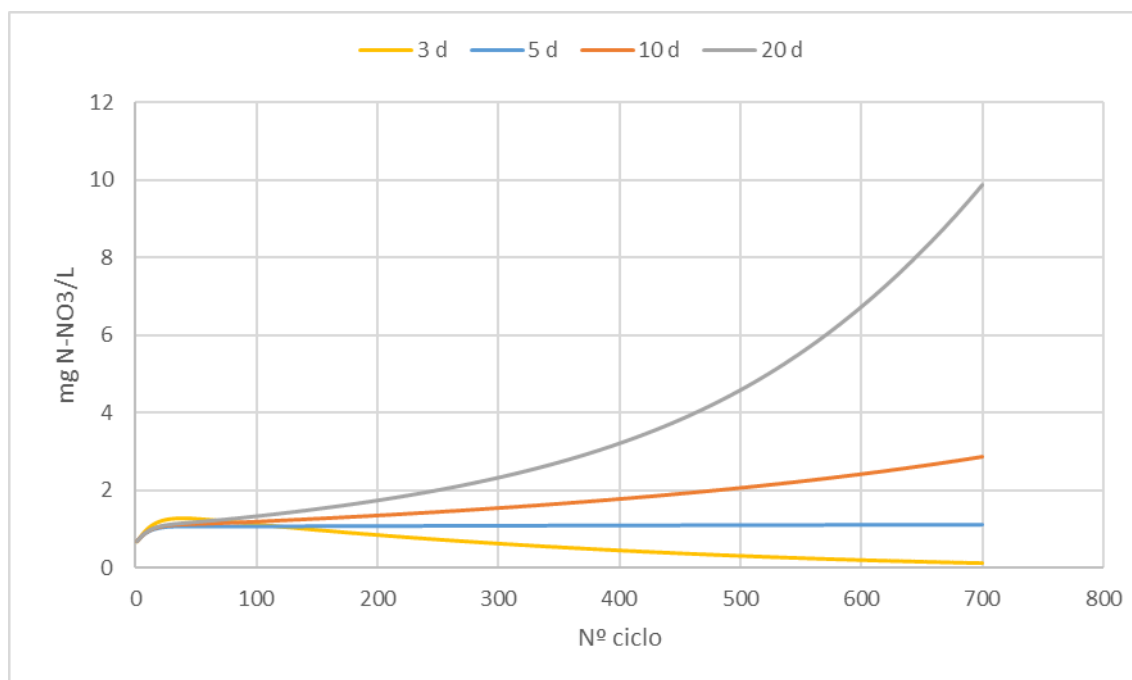


Figura 7.13. Influencia del TRC en el desplazamiento de las bacterias NOB

pH

Para poder observar el efecto del pH se han modificado las condiciones de operación utilizadas en la simulación para fomentar la producción de N-NO₃. Por ello, el TRC se ha cambiado a 10 días y el oxígeno se ha elevado ligeramente a 0.6 mg O₂/L. De esta manera, podemos observar cómo influye la inhibición por FA. Bajo estas condiciones y con un

pH de 7.4, el FA al inicio de los ciclos apenas tiene influencia (con una concentración de máxima cercana a 0,07 mg N-NH₃/L) y el FNA tampoco provoca una inhibición significativa (0.0035 mg N-HNO₂/L), por lo que, dado que las condiciones impuestas en este escenario permiten la aparición de las NOB, se observa una tendencia ascendente de N-NO₃ (Figura 7.14). Sin embargo, cuando el pH simulado fue menor (un valor de 6.6), la concentración de N-NO₂ permite que se forme una concentración suficiente de HNO₂ que logra inhibir a las NOB en un 15.5% y a las AOB tan solo un 2.0%, haciendo la concentración de N-NO₃ cercana a cero. Estos resultados concuerdan con las conclusiones extraídas por Torà et al. (2010) y Wang et al. (2016) ya que estos autores señalan que la inhibición por FNA tras la acumulación de N-NO₂ solo es posible en aguas blandas, donde la nitrificación logra reducir el pH y favorecer el desplazamiento hacia FNA. La situación opuesta ocurre cuando el pH se eleva a 8.2. En este caso, el amonio al inicio de los ciclos permite generar una concentración de FA tal que las AOB solo se inhiben en un 12.7% pero las NOB se encuentran limitadas al 59.2%. En esta situación también se observa que no se llega a producir N-NO₃. Es decir, en aguas con elevada dureza será más factible la inhibición por FA debido a que el pH del agua tenderá a ser básico (Guo et al., 2009; Isanta et al., 2015). Los resultados obtenidos demuestran que el agua del presente trabajo de tesis, el permeado de la ultrafiltración de agua residual urbana, presenta una alcalinidad, y por lo tanto un pH, poco favorable para la acumulación de N-NO₂, ya que no favorece ni la inhibición por FA ni por FNA. Por ello fue necesario aplicar un conjunto de estrategias distintas que permitiesen el desplazamiento de las NOB.

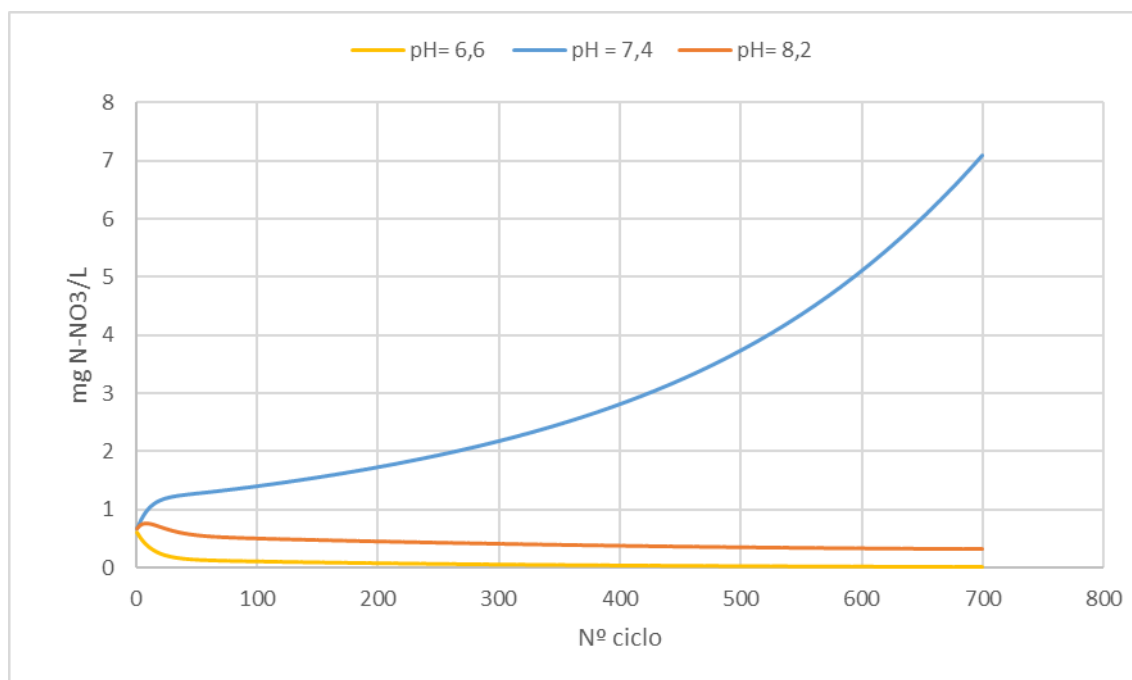


Figura 7.14. Influencia del pH en el desplazamiento de las bacterias NOB

7.4 Conclusiones

Los parámetros cinéticos de las bacterias AOB y NOB se encuentran dentro de los rangos observados por otros autores. Lo cual indica que las bacterias desarrolladas tienen un comportamiento similar a las bacterias que aparecen en los procesos de depuración convencional.

El modelo biológico permite representar correctamente los periodos de estudio seleccionados para la calibración y validación. Permitiendo representar correctamente las tendencias de comportamiento y las concentraciones de amonio, nitrito y nitrato.

Las bacterias AOB presentan una mayor afinidad por el oxígeno que las NOB ($K_{O_2,AOB} = 0.61-0.58 \text{ mg O}_2/\text{L}$ y $K_{O_2,NOB} = 0.67 \text{ mg O}_2/\text{L}$). Lo cual explica que a bajas concentraciones de oxígeno se pueda acumular con mayor facilidad el N-NO₂.

El oxígeno es un factor importante para lograr el desplazamiento de las NOB, ya que valores de $0.75 \text{ mg O}_2/\text{L}$ o superiores no permiten la acumulación de N-NO₂, con las condiciones experimentales de trabajo. Valores de OD de $0.2 \text{ mg O}_2/\text{L}$ o inferior también permiten acumular N-NO₂, pero provocan un descenso acusado en la tasa de nitrificación.

El TRC también fue un elemento clave para asegurar la acumulación de N-NO₂ en los ensayos experimentales. Valores de TRC superiores a 5 días pueden ser conflictivos a la hora de acumular N-NO₂ en un sistema de fangos activados, si no se reajustan el resto de los parámetros. Para valores de TRC menores de 5 días habrá que tener en cuenta el descenso de SST.

Aunque la inhibición por FA o FNA puede ayudar considerablemente al desplazamiento de las NOB, el pH y concentración de amonio del permeado no permite que se alcancen concentraciones inhibitorias de estos compuestos.

7.5 Referencias

- Alonso Molina, J. L., Borrás Falomir, L., & Ferrer Polo, J. (2008). Method for determining the contribution of biomass to cod (WO2010040872A1).
- Amann, R. I., Krumholz, L., & Stahl, D. A. (1990). Fluorescent-oligonucleotide probing of whole cells for determinative, phylogenetic, and environmental studies in microbiology. *Journal of Bacteriology*, 172(2). <https://doi.org/10.1128/jb.172.2.762-770.1990>
- Anthonisen, a C., Srinath, E. G., Loehr, R. C., & Prakasam, T. B. S. (1976). Inhibition of nitrification and nitrous acid compounds. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 48(5), 835–852. <https://doi.org/10.2307/25038971>
- Barat, R., Serralta, J., Ruano, M. V., Jiménez, E., Ribes, J., Seco, A., & Ferrer, J. (2013). Biological Nutrient Removal Model No. 2 (BNRM2): a general model for wastewater treatment plants. *Water Science & Technology*, 67(7), 1481. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.004>
- Blackburne, R., Yuan, Z., & Keller, J. (2008). Partial nitrification to nitrite using low dissolved oxygen concentration as the main selection factor. *Biodegradation*, 19(2), 303–312. <https://doi.org/10.1007/s10532-007-9136-4>
- Chandran, K., Hu, Z., & Smets, B. F. (2008). A critical comparison of extant batch respirometric and substrate depletion assays for estimation of nitrification biokinetics. *Biotechnology and Bioengineering*, 101(1). <https://doi.org/10.1002/bit.21871>
- Daims, H., Brühl, A., Amann, R., Schleifer, K. H., & Wagner, M. (1999). The domain-specific probe EUB338 is insufficient for the detection of all bacteria: Development and evaluation of a more comprehensive probe set. *Systematic and Applied Microbiology*, 22(3). [https://doi.org/10.1016/S0723-2020\(99\)80053-8](https://doi.org/10.1016/S0723-2020(99)80053-8)
- Daims, H., Nielsen, J. L., Nielsen, P. H., Schleifer, K. H., & Wagner, M. (2001). In Situ Characterization of Nitrospira-Like Nitrite-Oxidizing Bacteria Active in Wastewater Treatment Plants. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(3–12). <https://doi.org/10.1128/aem.67.11.5273-5284.2001>
- Demirkaya, E., Ciftcioglu, B., Ozyildiz, G., Zengin, G. E., Pala-Ozkok, I., Cokgor, E., & Tas, D. O. (2022). Comprehensive evaluation of starter culture impact on the bioreactor performance and microbial kinetics. *Biochemical Engineering Journal*, 177. <https://doi.org/10.1016/J.BEJ.2021.108233>
- Galí, A., Dosta, J., van Loosdrecht, M. C. M., & Mata-Alvarez, J. (2007). Two ways to achieve an anammox influent from real reject water treatment at lab-scale: Partial SBR nitrification and SHARON process. *Process Biochemistry*, 42(4), 715–720. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2006.12.002>

- Guo, J. H., Peng, Y. Z., Wang, S. Y., Zheng, Y. N., Huang, H. J., & Ge, S. J. (2009). Effective and robust partial nitrification to nitrite by real-time aeration duration control in an SBR treating domestic wastewater. *Process Biochemistry*, 44(9), 979–985. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2009.04.022>
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., & van Loosdrecht, M. C. M. (2000). *Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3*. IWA Publishing.
- Isanta, E., Figueroa, M., Mosquera-Corral, A., Campos, L., Carrera, J., & Pérez, J. (2013). A novel control strategy for enhancing biological N-removal in a granular sequencing batch reactor: A model-based study. *Chemical Engineering Journal*, 232, 468–477. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.118>
- Isanta, E., Reino, C., Carrera, J., & Pérez, J. (2015). Stable partial nitrification for low-strength wastewater at low temperature in an aerobic granular reactor. *Water Research*, 80, 149–158. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2015.04.028>
- Jiménez Douglas, E. (2010). *Modelación matemática del proceso de nitrificación en dos etapas. Desarrollo de metodologías de calibración del modelo para un reactor SHARON y un proceso de fangos activados*. Unversitat Politècnica de Valencia.
- 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 modeling. *Chemical Engineering Journal*, 144(3), 407–419. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2008.02.010>
- Kaelin, D., Manser, R., Rieger, L., Eugster, J., Rottermann, K., & Siegrist, H. (2009). Extension of ASM3 for two-step nitrification and denitrification and its calibration and validation with batch tests and pilot scale data. *Water Research*, 43(6), 1680–1692. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.039>
- Li, S., Li, J., Yang, S., Zhang, Q., Li, X., Zhang, L., & Peng, Y. (2021). Rapid achieving partial nitrification in domestic wastewater: Controlling aeration time to selectively enrich ammonium oxidizing bacteria (AOB) after simultaneously eliminating AOB and nitrite oxidizing bacteria (NOB). *Bioresource Technology*, 328, 124810. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.124810>
- Liu, X., Kim, M., Nakhla, G., Andalib, M., & Fang, Y. (2020). Partial nitrification-reactor configurations, and operational conditions: Performance analysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103984. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103984>
- Mehrani, M. J., Sobotka, D., Kowal, P., Guo, J., & Małkinia, J. (2022). New insights into modeling two-step nitrification in activated sludge systems – The effects of initial biomass concentrations, comammox and heterotrophic activities. *Science of the Total Environment*, 848. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.157628>

- 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. *Applied and Environmental Microbiology*, 62(6). <https://doi.org/10.1128/aem.62.6.2156-2162.1996>
- Munz, G., Lubello, C., & Oleszkiewicz, J. A. (2011a). Factors affecting the growth rates of ammonium and nitrite oxidizing bacteria. *Chemosphere*, 83(5). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.058>
- Munz, G., Lubello, C., & Oleszkiewicz, J. A. (2011b). Modeling the decay of ammonium oxidizing bacteria. *Water Research*, 45(2). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.022>
- Peng, Y., & Zhu, G. (2006). Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. In *Applied Microbiology and Biotechnology* (Vol. 73, Issue 1, pp. 15–26). <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0534-z>
- Reino, C., Suárez-Ojeda, M. E., Pérez, J., & Carrera, J. (2016). Kinetic and microbiological characterization of aerobic granules performing partial nitritation of a low-strength wastewater at 10 °C. *Water Research*, 101, 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.059>
- Torà, J. A., Lafuente, J., Baeza, J. A., & Carrera, J. (2010). Combined effect of inorganic carbon limitation and inhibition by free ammonia and free nitrous acid on ammonia oxidizing bacteria. *Bioresource Technology*, 101(15). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.005>
- Vadivelu, V. M., Keller, J., & Yuan, Z. (2006). Stoichiometric and kinetic characterisation of *Nitrosomonas* sp. in mixed culture by decoupling the growth and energy generation processes. *Journal of Biotechnology*, 126(3). <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2006.04.017>
- Wagner, M., Rath, G., Koops, H. P., Flood, J., & Amann, R. (1996). In situ analysis of nitrifying bacteria in sewage treatment plants. *Water Science and Technology*, 34(1-2-2 pt 1). [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00514-8](https://doi.org/10.1016/0273-1223(96)00514-8)
- Wang, D., Wang, Q., Laloo, A., Xu, Y., Bond, P. L., & Yuan, Z. (2016). Achieving Stable Nitritation for Mainstream Deammonification by Combining Free Nitrous Acid-Based Sludge Treatment and Oxygen Limitation. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep25547>
- Wu, J., Yan, G., Zhou, G., & Xu, T. (2015). New insights in partial nitrification start-up revealed by a model based approach. *RSC Advances*, 5(121). <https://doi.org/10.1039/c5ra20743f>

7.6 Material complementario

Tabla S 7.1. Matriz estequiométrica y de componentes de los procesos de las AOB y NOB simulados

Matriz estequiométrica										
Proceso	S _{O2}	S _{NH4}	S _{NO2}	S _{NO3}	S _{PO4}	S _{CI}	X _{AOB}	X _{NOB}	X _s	X _i
Crecimiento AOB	$-\frac{3.43 - Y_{AOB}}{Y_{AOB}}$	$-\frac{1}{Y_{AOB}}i_{NBM}$	$\frac{1}{Y_{AOB}}$		$-i_{PBM}$	$-I_{CIBM}$	1			
Lisis AOB							-1		f _{xs}	f _{xi}
Crecimiento NOB	$-\frac{1.14 - Y_{NOB}}{Y_{NOB}}$	$-i_{NBM}$	$-\frac{1}{Y_{NOB}}$	$\frac{1}{Y_{NOB}}$	$-i_{PBM}$	$-I_{CIBM}$		1		
Lisis NOB								-1	f _{xs}	f _{xi}
Matriz de componentes										
DQO	-1		-48/14	-64/14			1	1	1	1
N (g N)		1	1	1			i _{NBM}	i _{NBM}	i _{NXS}	i _{NXi}
P (g P)					1		i _{PBM}	i _{PBM}	i _{PXS}	i _{PXi}
C (mol C)						1	i _{CIBM}	i _{CIBM}	i _{CIXS}	i _{CIXI}

Tabla S 7.2. Cinética de los procesos de las AOB y NOB simulados

Cinéticas	
Proceso	Cinética
Crecimiento AOB	$\mu_{AOB} \frac{S_{NH4,AOB}}{S_{NH4,AOB} + K_{NH4,AOB}} \frac{S_{PO4,AOB}}{S_{PO4,AOB} + K_{PO4,AOB}} \frac{S_{O2,AOB}}{S_{O2,AOB} + K_{O2,AOB}} \frac{S_{Cl,AOB}}{S_{Cl,AOB} + K_{Cl,AOB}} \frac{K_{NH3,AOB}}{S_{NH3,AOB} + K_{NH3,AOB}} \frac{K_{HNO2,AOB}}{S_{HNO2,AOB} + K_{HNO2,AOB}} I_{pH} X_{AOB}$
Lisis AOB	$b_{AOB} X_{AOB}$
Crecimiento NOB	$\mu_{NOB} \frac{S_{NH4,NOB}}{S_{NH4,NOB} + K_{NH4,NOB}} \frac{S_{NO2,NOB}}{S_{NO2,NOB} + K_{NO2,NOB}} \frac{S_{PO4,NOB}}{S_{PO4,NOB} + K_{PO4,NOB}} \frac{S_{O2,NOB}}{S_{O2,NOB} + K_{O2,NOB}} \frac{S_{Cl,NOB}}{S_{Cl,NOB} + K_{Cl,NOB}} \frac{K_{NH3,NOB}}{S_{NH3,NOB} + K_{NH3,NOB}} \frac{K_{HNO2,NOB}}{S_{HNO2,NOB} + K_{HNO2,NOB}} I_{pH} X_{NOB}$
Lisis NOB	$b_{NOB} X_{NOB}$

Donde I_{pH} es un término para corregir el valor de la cinética de acuerdo al valor de pH óptimo de la bacteria
$$I_{pH} = \frac{\frac{S_H}{K_{S,H} + S_H} \cdot \frac{K_{I,H}}{K_{I,H} + S_H}}{\frac{S_{H,Opt}}{K_{S,H} + S_{H,Opt}} \cdot \frac{K_{I,H}}{K_{I,H} + S_{H,Opt}}}$$

Los componentes S_n hacen referencia a componentes solubles y X_n a componentes suspendidos. Y_{AOB} y Y_{NOB} es la cantidad de biomasa que se genera por cada unidad de sustrato principal consumido. F_{xs} y F_{xi} , hace referencia la fracción de materia suspendida orgánica e inerte, respectivamente, que se genera tras la lisis de las bacterias. Para algunos componentes se indica su variación como INBM, por ejemplo. Esta sintáxis hace referencia a la cantidad del compuesto N por cada unidad de biomasa (BM) medida como DQO.

Capítulo 7. Modelación de los procesos biológicos implicados en la nitrificación parcial:
Calibración y validación

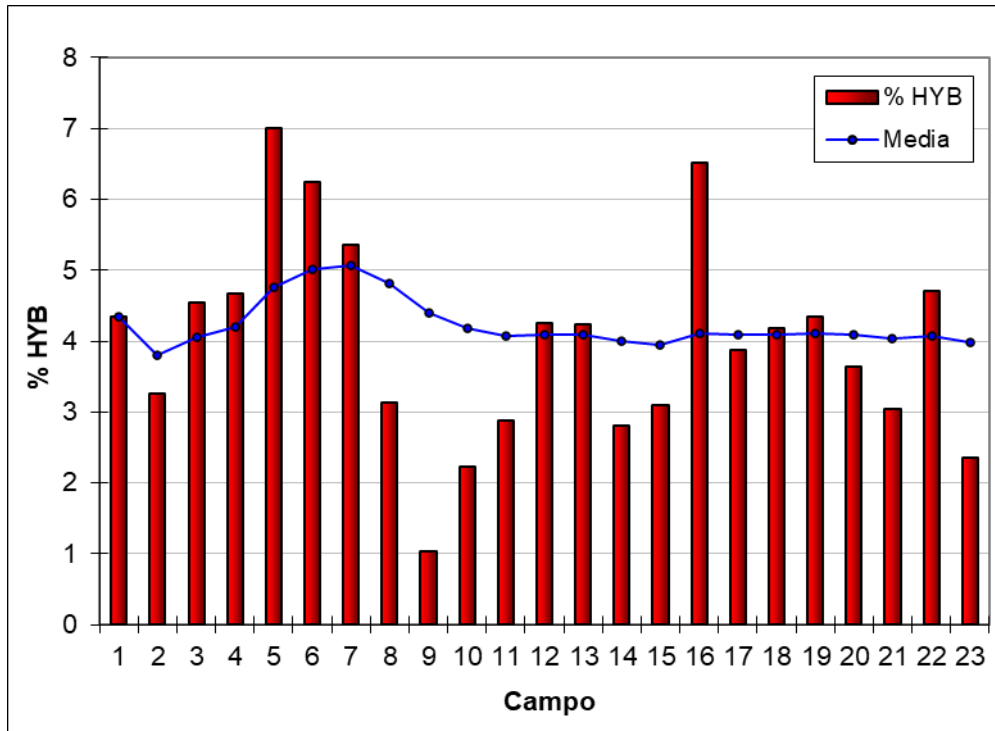


Figura S 7.1. Porcentaje de área cubierta por las bacterias AOB respecto al total de bacterias, en un total de 23 recuentos para la muestra del 08/08/2022 (PN-M-E7). La línea en azul indica la media acumulada

Capítulo 7. Modelación de los procesos biológicos implicados en la nitrificación parcial: Calibración y validación

```
NOx=[1 56 111 166 331 386 441 551 716 778 840 938 1085 1134];
Ox= [0.37 0.35 0.37 0.4 0.45 0.455 0.45 0.455 0.55 0.6 0.7
     0.6 0.61 0.7 0.76 0.5 0.71 0.7 2.7 2.3 1.9 1.55 1.3
     1 0.7 0.73 0.5 0.7 0.57 0.7 0.53 0.43];

Nfin= size(NOx);
Nfin=Nfin (2) ;

for n=1 :(Nfin-1)

    PTEO= polyfit ([NOx (n),NOx (n+1) ], [Ox (n), Ox (n+1) ], 1);
    PTE (n, :)=PTEO;

    MO= Ox (n) :PTE (n, 1) :Ox (n+1) ;
    SOx=size (MO) ;
    MO=MO (1:SOx (2) -1) ;

    if n==1
        OXIGENO= MO;
    else
        OXIGENO= [OXIGENO MO];
    end

end

SMOx=size (OXIGENO) ;
```

Figura S 7.2. Código empleado para representar la curva de oxígeno dinámica. Donde en primer lugar se introducen los puntos de control de oxígeno (Ox) en función del número de ciclo (NO_x). Para cada dos puntos se calcula la pendiente de la recta que los une y se da un valor de oxígeno al resto de ciclos que no tienen asociado un dato experimental. Se genera una matriz con todos los datos del oxígeno calculados (OXIGENO). Cada ciclo acudirá a esta matriz para buscar la concentración de oxígeno respectiva.

Capítulo 7. Modelación de los procesos biológicos implicados en la nitrificación parcial:
Calibración y validación

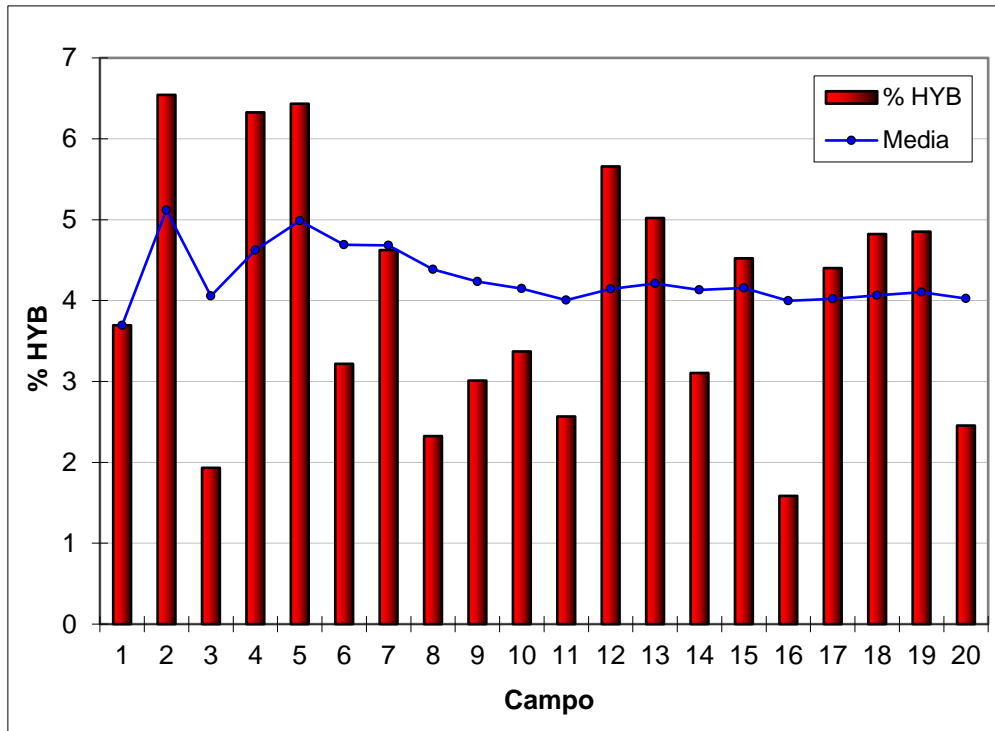


Figura S 7.3. Porcentaje de área cubierta por las bacterias AOB respecto al total de bacterias, en un total de 20 recuentos para el ensayo de validación del modelo, fecha de la muestra: 04/10/2022 (PN-M-E8). La línea en azul indica la media acumulada

**Capítulo 8. Caracterización del material de relleno
(adsorbente) de las columnas de intercambio catiónico
para la recuperación del nitrógeno del permeado de
ultrafiltración del agua residual**

8. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE RELLENO (ADSORBENTE) DE LAS COLUMNAS DE INTERCAMBIO CATIÓNICO PARA LA RECUPERACIÓN DEL NITRÓGENO DEL PERMEADO DE ULTRAFILTRACIÓN DEL AGUA RESIDUAL

8.1 Introducción

La depuración de las aguas residuales urbanas ha estado dominada por procesos biológicos que permitían la eliminación simultánea de compuestos orgánicos y nutrientes. Sin embargo, estos sistemas no permiten recuperar los recursos presentes en el agua residual (Seco et al., 2018). Una de las grandes ventajas que presenta la redirección del carbono, es que casi la totalidad de la materia orgánica puede ser valorizada energéticamente mediante la digestión anaerobia y en el permeado obtenido se pueden aplicar tecnologías de recuperación de nutrientes (C. Liu et al., 2016). Debido a que las concentraciones de materia orgánica en el permeado son reducidas, en muchos casos esta concentración ya cumple con los límites de vertido. Por lo tanto, se pueden aplicar tecnologías enfocadas a la eliminación o recuperación de nutrientes que no necesiten de materia orgánica para este propósito y además, la redirección del carbono mediante membranas de ultrafiltración reduce la presencia de dos interferentes usuales en los procesos de recuperación de nitrógeno: la materia orgánica y los sólidos suspendidos.

En este sentido, algunos autores ya han propuesto esquemas basados en un proceso de intercambio catiónico para recuperar el amonio tras una etapa de filtración del agua residual. Así, Gong et al. (2017), tras un proceso de microfiltración para concentrar la DQO, aplicaron un proceso de concentración de nitrógeno con resinas catiónicas.

El permeado de la UF está exento de sólidos suspendidos, lo cual elimina un punto importante de interferencia en el intercambio catiónico, ya que los sólidos suspendidos pueden colmatar los poros y los puntos de intercambio. El proceso de intercambio catiónico se lleva a cabo de forma continua en columnas de adsorción. Pero previamente se debe seleccionar el material adsorbente más adecuado para el objetivo propuesto y que sea acorde a las características del agua de trabajo.

De entre todos los posibles materiales destacan las zeolitas naturales por su alta afinidad por el amonio y las resinas catiónicas ácidas fuertes por su elevada capacidad de adsorción de amonio (Zhou et al., 2021). Por lo tanto, en este capítulo se ha realizado un primer conjunto de ensayos para discernir qué tipo de material adsorbente, de entre los disponibles, es el más adecuado para tratar el permeado de UF del agua residual urbana. Tras seleccionar el material, mediante un conjunto de ensayos de isotermas de adsorción, se ha estudiado cómo afectan las principales características del agua de trabajo (pH, materia orgánica, cationes, fosfato y concentración de amonio) y dos características propias del material seleccionado (su tamaño y su activación previa). Además, también

en base a los datos experimentales se seleccionó el material regenerante y su concentración. Este es un estudio preliminar previo al trabajo con columnas de intercambio.

8.2 Materiales y métodos

8.2.1 Adsorbentes caracterizados

Los estudios de intercambio catiónico han sido realizados con dos materiales diferentes: clinoptilolita, una zeolita natural suministrada por la empresa Zeocem y una resina catiónica ácida fuerte (Purolite SSTC60). La zeolita natural presentó tres distribuciones de tamaño; de 0.5 a 1.0 mm, de 0.8 a 1.6mm y de 1.0 a 2.5 mm (Figura 8.1 y Figuras S8.1 S8.2 y S8.3) y se realizó un estudio preliminar mediante isothermas de adsorción para conocer el tamaño de partícula más adecuado para el resto de los ensayos. A excepción de la isoterma de adsorción donde se ha estudiado la capacidad de adsorción de la zeolita natural (Z-N), en el resto de los ensayos la zeolita fue previamente activada con NaOH para llevarla a su forma sódica (Z-Na), ya que esta situación representa mejor el comportamiento que tendrá la zeolita en la columna de intercambio catiónico, puesto que tras la regeneración de la columna la zeolita pasa a su forma sódica. Esta zeolita presenta gran selectividad por el amonio, siendo, tras el cesio, el principal catión que retiene y además su superficie específica es de 25.97 m²/g, de acuerdo a las pruebas de determinación de área superficial (en este caso el área superficial se obtuvo mediante la prueba B.E.T. basada en la adsorción de un gas inerte a baja temperatura).

La selectividad de la zeolita por los diferentes cationes es la siguiente (Sancho Lacalle, 2018):

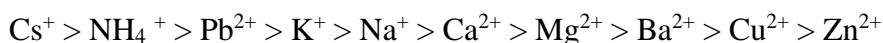


Figura 8.1. Tamaño de la zeolita natural empleada en este capítulo

La resina catiónica (RC) empleada presenta una forma esférica de diámetro entre 0.3 a 1.2mm con un núcleo inerte que le permite reducir su diámetro equivalente (Figura 8.2). Dicho núcleo permite reducir la profundidad a la que puede tener lugar la adsorción, permitiendo que la adsorción y la regeneración sean más rápidas. De esta forma también se consigue reducir los puntos donde la adsorción de metales trivalentes puede llegar a ser irreversible, debido a los largos tiempos de exposición al regenerante necesarios para desplazar el metal en los puntos de menor accesibilidad, por lo que se reduce el ensuciamiento, alargando así la vida útil de la resina. Estas resinas se comercializan activadas con Na^+ , por lo que no fue necesario ningún pretratamiento. Como todas las resinas catiónicas ácidas fuertes, presenta mayor preferencia por los cationes trivalentes y divalentes, antes que los monovalentes como el NH_4^+ , por lo que, a diferencia de la zeolita, no es un material selectivo para el amonio (Al-Sheikh et al., 2021), tal y como se ve en el siguiente orden de afinidad:

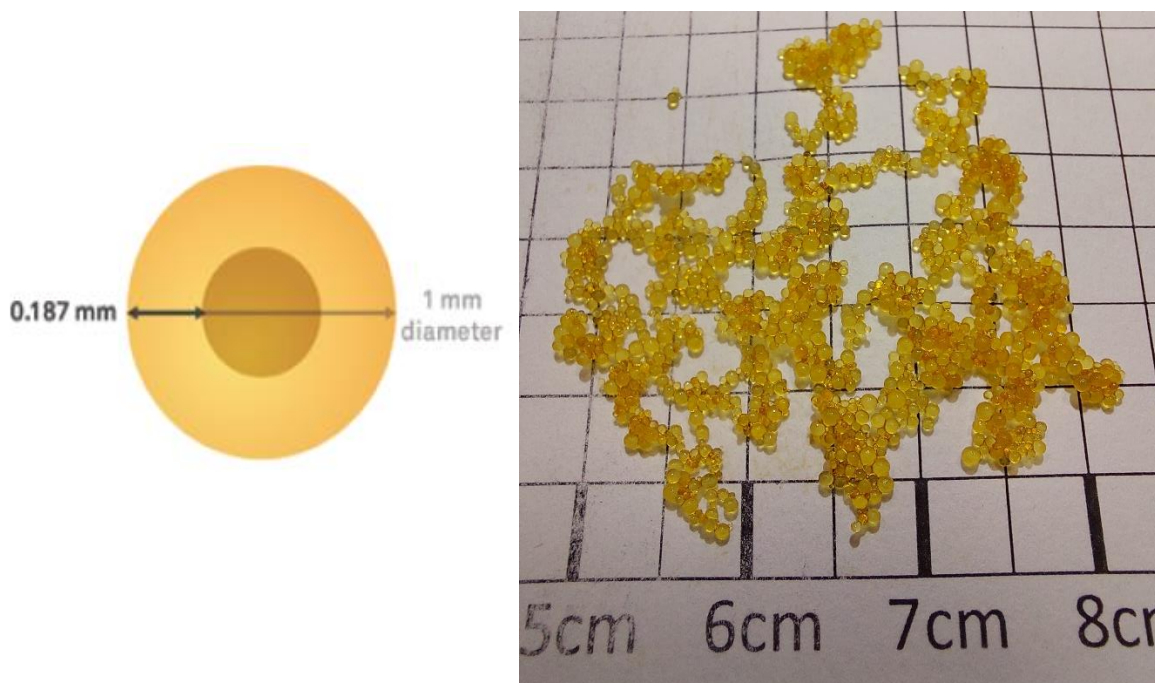
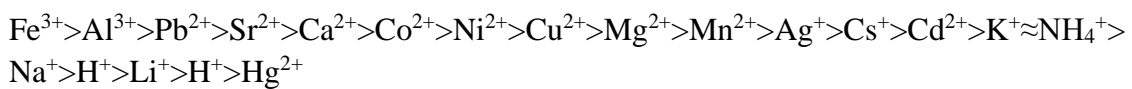


Figura 8.2. Resina Purolite SSTC60 empleada para la caracterización y esquema donde se indican las dos capas de la RC

8.2.2 Medios empleados

Para la realización de los ensayos de estudio de la cinética de adsorción se empleó directamente el permeado de ultrafiltración, ya que el objetivo era conocer el tiempo de contacto mínimo necesario para las isotermas de adsorción que posteriormente se van a realizar y el grado de afinidad del material adsorbente respecto al amonio, teniendo en cuenta el resto de compuestos presentes en el agua real de trabajo.

Capítulo 8. Caracterización del material de relleno (adsorbente) de las columnas de intercambio catiónico para la recuperación del nitrógeno del permeado de ultrafiltración del agua residual

En cuanto a las isotermas de adsorción, se emplearon diferentes aguas sintéticas que permitieron conocer el comportamiento de la zeolita frente a los posibles interferentes que se encuentran en el permeado de la ultrafiltración, nuestra agua real de trabajo. Estas aguas sintéticas se elaboraron a partir de agua destilada o agua de grifo, según fuese el objetivo de la isoterma. Además, todas las aguas sintéticas se enriquecieron con NH_4Cl hasta alcanzar la concentración de $\text{N-NH}_4/\text{L}$ deseada. También se trabajó con el permeado de ultrafiltración.

En la Tabla 8.1 se muestran las características de las 3 corrientes de agua empleadas, antes de enriquecerlas en amonio, fosfato y materia orgánica, según fuese el caso.

Tabla 8.1. Caracterización de los medios empleados

	Agua destilada	Agua de grifo	Permeado Ultrafiltración
Ca^{2+} (mg Ca^{2+}/L)	N.D.	116	119
Mg^{2+} (mg Mg^{2+}/L)	N.D.	29.7	32.3
Na^+ (mg Na^+/L)	0.16	287	109
K^+ (mg K^+/L)	N.D.	12.1	14.4
N-NH_4^+ (mg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{L}$)	N.D.	N.D.	28.8
Cl^- (mg Cl^-/L)	2.2	122.8	194
SO_4^{2-} (mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$)	0.57	2.8	92.6
N-NO_3^- (mg NO_3^-/L)	N.D.	N.D.	N.D.
P-PO_4^{3-} (mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$)	N.D.	N.D.	3.3
DQO mg DQO/L	N.D.	N.D.	68.2

8.2.3 Activación zeolitas

A excepción de los ensayos de isotermas de adsorción donde se quiere estudiar la influencia del proceso de activación, en la cual se empleó la zeolita sin activar o zeolita natural (ZN), en el resto de los ensayos se ha modificado previamente la zeolita natural y se ha llevado a su forma sódica. Este pretratamiento consiste en humedecer las zeolitas con agua destilada y realizarle varios lavados hasta lograr eliminar todo el polvo en suspensión que contenía la zeolita natural. Después, se sumerge la zeolita en una solución de NaOH 1M durante una hora y se mantiene agitada en un agitador orbital a temperatura ambiente. Tras esta hora de contacto, las zeolitas se lavan en agua destilada hasta que el sobrenadante no muestre el polvo en suspensión aportado por las zeolitas. Una vez el sobrenadante se muestra transparente, se burbujea CO_2 en la botella con zeolitas para bajar su pH hasta valores cercanos a 7.0 y se vuelve a dejar agitando en el agitador orbital durante al menos 6 horas. Tras este periodo se repite el proceso de lavado con agua

destilada y burbujeo de CO_2 hasta valores neutros de pH y se vuelven a mantener agitadas en el agitador orbital. Finalmente, se comprueba que el pH sigue estando en valores cercanos a 7.0 y por lo tanto ya no hay liberación de NaOH. En la Figura 8.3 se muestra un esquema de los pasos de este proceso de activación.



Figura 8.3. Proceso de activación de las zeolitas con NaOH

8.2.4 Ensayos cinéticos

Para la realización de las cinéticas de adsorción se emplearon 200 ml de permeado de la ultrafiltración y 1.0 gramo en peso seco del adsorbente a utilizar (Z-N del menor tamaño de partícula y RC). Se establecieron 12 tiempos de muestreo y para cada punto se preparó una muestra independiente. De esta manera, al tomar la muestra para el análisis no se altera la concentración de la zeolita en el medio. El tiempo de muestreo fijado abarcó hasta las 48 horas, para asegurar que la adsorción alcanzaba el equilibrio, aunque la mayor intensidad de puntos de muestreo se concentró en los momentos iniciales, donde se espera un mayor cambio en la velocidad de adsorción.

Las muestras se mantuvieron en agitación a temperatura ambiente y a 200 rpm en un agitador orbital. Tras cumplir el tiempo fijado, se midió el pH y se tomaron 20 ml de muestra que se filtraron por $0.45\mu\text{m}$ para posteriormente realizar la medida de la concentración de amonio. Para la cinética de adsorción con la resina catiónica también se midieron el resto de los cationes mayoritarios.

8.2.5 Ajuste cinéticas de adsorción

Tras obtener los resultados de las cinéticas de adsorción, se han ajustado los valores obtenidos a un modelo cinético de pseudo primer orden (PFO, de sus siglas en inglés *pseudo first-order*) y el modelo de pseudo segundo orden (PSO, de sus siglas en inglés *pseudo second-order*). Seguidamente, se ha empleado el método de la raíz del error

Capítulo 8. Caracterización del material de relleno (adsorbente) de las columnas de intercambio catiónico para la recuperación del nitrógeno del permeado de ultrafiltración del agua residual

cuadrático medio (RMSE, de sus siglas en inglés *root mean squared error*) para seleccionar el modelo que mejor reproduce los datos experimentales.

La capacidad de adsorción de amonio fue obtenida de arreglo a la siguiente ecuación (ecuación 8.1):

$$q_e = (C_o - C_e) \frac{V}{w} \quad \text{Ec 8.1}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción de amonio para el tiempo seleccionado (mg N-NH₄/g de adsorbente); C_o es la concentración de amonio en el momento inicial y C_e la concentración de amonio en el medio para el tiempo de estudio (mg N-NH₄/L); V es el volumen de la solución empleada (L); w es el peso en seco del adsorbente empleado (g).

El modelo PFO se rige por la ecuación 8.2:

$$q_t = q_{eth}(1 - \exp(-k_1 t)) \quad \text{Ec 8.2}$$

Donde q_t y q_{eth} son la capacidad de adsorción experimental al tiempo t y la capacidad de adsorción teórica en el equilibrio (mg N-NH₄/g adsorbente); K_1 es la constante de velocidad del modelo PFO (min⁻¹); t es el tiempo de estudio (min). Para el ajuste de este modelo es necesario representar gráficamente $\ln(q_{eth}-q_t)$ respecto al tiempo. Si los datos se ajustan a este modelo, el gráfico representará una recta con pendiente $-k_1$ y cuyo valor de ordenada en el origen es $\ln q_{eth}$.

Cuando se quiere emplear el modelo PSO se debe seguir la ecuación 8.3:

$$q_t = \frac{K_2 q_{eth}^2 t}{1 + K_2 q_{eth} t} \quad \text{Ec 8.3}$$

Donde K_2 es la constante de velocidad del modelo PSO (g/ mg * min). Si los datos experimentales se ajustan a este modelo, al representar gráficamente t/q_t frente al t obtendríamos una recta con pendiente $1/k_2 q_{eth}^2$ y ordenada en el origen $1/q_{eth}$

Como se ha explicado, a la hora de establecer el modelo matemático que presenta un mejor ajuste se ha empleado la raíz del error cuadrático medio (RMSE) para obtener el grado de ajuste de cada modelo evaluado. Este error se calcula mediante la ecuación 8.4:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N (q_{exp,i} - q_{eth,i})^2} \quad \text{Ec 8.4}$$

Donde N es el tamaño de la muestra (adimensional); $q_{\text{exp},i}$ es la capacidad de adsorción experimental para el tiempo i y $q_{\text{eth},i}$ es la capacidad de adsorción teórica obtenida mediante el modelo que se esté evaluando ($\text{mg N-NH}_4/\text{g adsorbente}$).

8.2.6 Preparación de los ensayos de determinación de las isotermas

Los ensayos se prepararon manteniendo la misma concentración de zeolita que en el caso de las cinéticas: 1 gramo peso seco del adsorbente, en este caso fue únicamente Z-N, y 200ml de la solución a estudiar. El tiempo de contacto se estableció en base a los resultados de las cinéticas (ver apartado 8.3.1) y por lo tanto se fijó en 4 horas. Se añadió NaHCO_3 en concentración 500mg/L a modo de tampón para que el pH no cambiase durante el ensayo. La agitación fue a temperatura ambiente y 200rpm en un agitador orbital. Todas las isotermas se realizaron por duplicado para confirmar los datos. Tras el tiempo de contacto, se midió el pH de las muestras y se filtraron 20ml de la muestra para el posterior análisis de amonio.

En primer lugar, se estudió la influencia del tamaño de la partícula de la zeolita. Para ello se realizaron dos ensayos con Z-Na: la de menor tamaño (0.5-1.0 mm) y la de mayor tamaño (1-2.5 mm) (E0.5 y E2.5, respectivamente). En ambos casos se empleó agua destilada enriquecida con NH_4Cl . Con estos resultados se eligió el tamaño de zeolita 0.5-1.0 ya que resultó ser el que presentó mejor capacidad de adsorción (ver apartado 8.3.2)

Seguidamente se quiso conocer la mejora de rendimiento debido a la activación de la zeolita. Para ello se prepararon ensayos de determinación de isotermas de adsorción con agua destilada donde se añadió Z-N (E-ZN) y se comparó el resultado con el ofrecido en el ensayo E0.5.

Tras esto, se elaboraron ensayos de determinación de isotermas con Z-Na y diferentes soluciones, para así poder estudiar la influencia de varios compuestos. Se empleó un agua de grifo dura para conocer la competencia del amonio con otros cationes por los centros de adsorción (E-grifo). Así mismo, se realizó un ensayo para estudiar si el fosfato presentaba algún efecto en la adsorción. Para ello se empleó agua de grifo blanda enriquecida con NH_4Cl y K_2HPO_4 hasta alcanzar una concentración de fósforo similar al valor promedio presente en el permeado de ultrafiltración (E- PO_4). De manera análoga se realizaron ensayos con metanol y glucosa (E-Met y E-Glu, respectivamente), con el fin de analizar si la materia orgánica presentaba alguna influencia en la adsorción y si dependía de la complejidad en la que se presenta el sustrato orgánico. Por último, se realizaron ensayos con el permeado de Ultrafiltración (E-UF), para de esta manera poder obtener el valor de adsorción máxima de la zeolita en este medio.

En la Tabla 8.2 se muestra un resumen de los ensayos realizados y las características de cada uno de ellos.

Capítulo 8. Caracterización del material de relleno (adsorbente) de las columnas de intercambio catiónico para la recuperación del nitrógeno del permeado de ultrafiltración del agua residual

Tabla 8.2. Resumen de los ensayos de isotermas realizados

Ensayo	Zeolita	Medio empleado	Objetivo
E0.5	Z-Na (0.5-1.0mm)	Agua destilada + NH ₄ Cl	Efecto tamaño partícula Efecto activación zeolita Máxima capacidad adsorción sin interferentes
E2.5	Z-Na (1.0-2.5mm)	Agua destilada + NH ₄ Cl	Efecto tamaño partícula
E-ZN	Z-N (0.5-1.0mm)	Agua destilada + NH ₄ Cl	Efecto activación zeolita
E-Grifo	Z-Na (0.5-1.0mm)	Agua de grifo + NH ₄ Cl	Efecto cationes en agua dura
E-PO4	Z-Na (0.5-1.0mm)	Agua de grifo + NH ₄ Cl + K ₂ HPO ₄	Influencia del P-PO ₄
E-Met	Z-Na (0.5-1.0mm)	Agua de grifo + NH ₄ Cl + metanol	Influencia materia orgánica simple
E-Glu	Z-Na (0.5-1.0mm)	Agua de grifo + NH ₄ Cl + glucosa	Influencia materia orgánica compleja
E-UF	Z-Na (0.5-1.0mm)	Permeado de ultrafiltración	Capacidad adsorción máxima agua real trabajo
E-pH	Z-Na (0.5-1.0mm)	Permeado ultrafiltración + HCl / NaOH	Influencia pH

8.2.7 Ensayo influencia pH

Finalmente se realizó un ensayo para conocer la influencia del pH de trabajo en la adsorción (E-pH). De manera similar a los ensayos anteriores, se utilizó la misma concentración de zeolita y se mantuvieron en agitación durante 4 horas a 200rpm y temperatura ambiente. Para este ensayo se trabajó con permeado de ultrafiltración al que se le modificó el pH a valores entre 4.0 y 9.0 mediante la adición de HCl o NaOH según fuese el punto a estudiar.

8.2.8 Ensayos de regeneración

En los ensayos de regeneración se quiso estudiar qué regenerante presentaba mejores resultados y a qué concentración. Para ello se realizaron un total de 12 ensayos a

Capítulo 8. Caracterización del material de relleno (adsorbente) de las columnas de intercambio catiónico para la recuperación del nitrógeno del permeado de ultrafiltración del agua residual

diferentes concentraciones y combinaciones de NaOH y NaCl (Tabla 8.3). La saturación inicial de los 12 puntos se realizó en las mismas condiciones; poniendo en contacto 10 g de peso seco de zeolita con 200ml de agua destilada enriquecida con NH₄Cl a 80mg N-NH₄/L durante 4 horas. Tras esta saturación, se añadió el regenerante hasta alcanzar la concentración deseada y se dejó actuar durante 24 horas.

Tabla 8.3. Distribución de ensayos de regeneración

Número de ensayo	NaOH (1M)	NaCl (g/L)
R1	0.35	0
R2	0.7	0
R3	1.0	0
R4	0	5
R5	0	15
R6	0	30
R7	0.35	5
R8	0.35	30
R9	0.7	5
R10	0.7	30
R11	1.0	5
R12	1.0	30

8.2.9 Ajustes modelos de isotermas de adsorción

Los datos obtenidos con los ensayos de isotermas han servido para ajustar dos modelos empíricos que permiten mejorar el conocimiento de la adsorción del amonio en la zeolita. Los modelos que se han planteado para el estudio son el de Langmuir y el de Freundlich, ya que son los más extendidos y por lo tanto facilita la comparación de nuestros resultados con los de otros autores.

La isoterma de Langmuir proporciona una buena representación del equilibrio de adsorción en un amplio intervalo de concentraciones. Este modelo presenta una serie de ventajas ya que considera explícitamente la capacidad máxima de adsorción a través de un número finito de centros activos. Se trata de un modelo monocapa, ya que solamente considera la acumulación del soluto sobre la interfase mediante una única capa. Este modelo se suele emplear cuando se trata de un único soluto, aunque también se ha empleado en sistemas multiadsorbentes, donde aparecen efectos competitivos por los centros activos

Las isotermas de Langmuir se ajustan a la ecuación 8.5:

$$q_e = \frac{q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad \text{Ec 8.5}$$

Donde q_{max} es la máxima capacidad de adsorción de la zeolita obtenida mediante el ajuste (mg N-NH₄/ g zeolita); k_L es la constante de Langmuir de la energía libre de adsorción (1/mg N-NH₄). Los parámetros de ajuste, se obtienen del ajuste lineal de C_e/q_e frente a C_e

El modelo de Freundlich permite una buena descripción del equilibrio en sólidos con múltiples centros superficiales o una gran heterogeneidad en su superficie. Al tratarse de un modelo empírico, como el de Langmuir, su uso está fuertemente restringido a las condiciones en las que se calcularon sus parámetros.

El modelo de Freundlich se rige por la ecuación 8.6:

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad \text{Ec 8.6}$$

Donde k_f es la constante de adsorción de Freundlich ((mg/g)*(L/mg)); n es la constante de Freundlich de la intensidad de adsorción (adimensional). Si la adsorción sigue un comportamiento acorde a esta ecuación, al representar $\ln q_e$ frente a $\ln C_e$ obtendremos una recta donde $1/n$ es la pendiente y $\ln k_f$ la ordenada en el origen.

De manera similar al ajuste de las cinéticas de adsorción, se ha empleado el RMSE para seleccionar el mejor ajuste (Ec 8.4)

8.3 Resultados

8.3.1 Ensayos cinéticos

Los datos cinéticos de adsorción de amonio para Z-N son similares al comportamiento convencional de las zeolitas mostrado en otros estudios (Figura 8.4). Durante los primeros 20 minutos se alcanzó un 50% de eliminación de amonio. Después de esta rápida adsorción, la velocidad de eliminación de amonio disminuyó, lo que indica que la difusión de partículas controla la velocidad de adsorción, como han detectado otros autores (Jmayai et al., 2018; Lei et al., 2008; Thornton et al., 2007). Después de 3 horas, se alcanzó el 90% de la adsorción de amonio y después de 4 horas apenas se ven cambios en la cantidad de amonio retenido, lo que indica que se ha alcanzado el equilibrio. Estos valores son consistentes con lo mostrado en otros trabajos, ya que múltiples investigadores han destacado que después de un tiempo de contacto de 2-4 horas se puede asegurar que se ha alcanzado el equilibrio cinético (Alshameri et al., 2014; Guaya et al., 2015; Yin & Kong, 2014). Los datos cinéticos se ajustaron a dos modelos de ecuaciones cinéticas: cinética de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden (Figura 8.4). Los

valores de los parámetros de calibración de ambos modelos se enumeran en la Tabla 8.4. Según los valores obtenidos del cálculo del RMSE, la cinética de pseudo primer orden no reproduce adecuadamente los valores experimentales observados, mientras que la cinética de pseudo segundo orden representa los datos cinéticos con un error bajo. Este comportamiento ha sido reportado comúnmente en bibliografía (Al-Sheikh et al., 2021; Cheng et al., 2019; Moussavi et al., 2011). Teniendo en cuenta los procesos que consideran ambos modelos, si la cinética de adsorción de amonio se puede explicar por el modelo de PSO, la capacidad de adsorción de amonio es quien gobierna la velocidad de adsorción y no la concentración de adsorbato (Cifuentes-Cabezas et al., 2022). La adsorción de amonio tiene lugar en tres fases; en primer lugar, la difusión de amonio de la fase líquida a la interfaz líquido-sólido; luego el amonio en la interfaz líquido-sólido se mueve a la superficie sólida y finalmente los iones se difunden en los poros de las partículas (Alshameri et al., 2014). Debido a que los ensayos cinéticos se llevaron a cabo con agitación continua, la velocidad de difusión del amonio desde el medio acuoso hacia la superficie sólida es muy alta, mientras que la difusión intrapartícula del amonio se muestra como la principal etapa limitante, determinando por lo tanto la velocidad a la que tiene lugar la adsorción. Estas diferencias de velocidades explicarían por qué la adsorción es muy rápida en los momentos iniciales y luego la velocidad disminuye drásticamente.

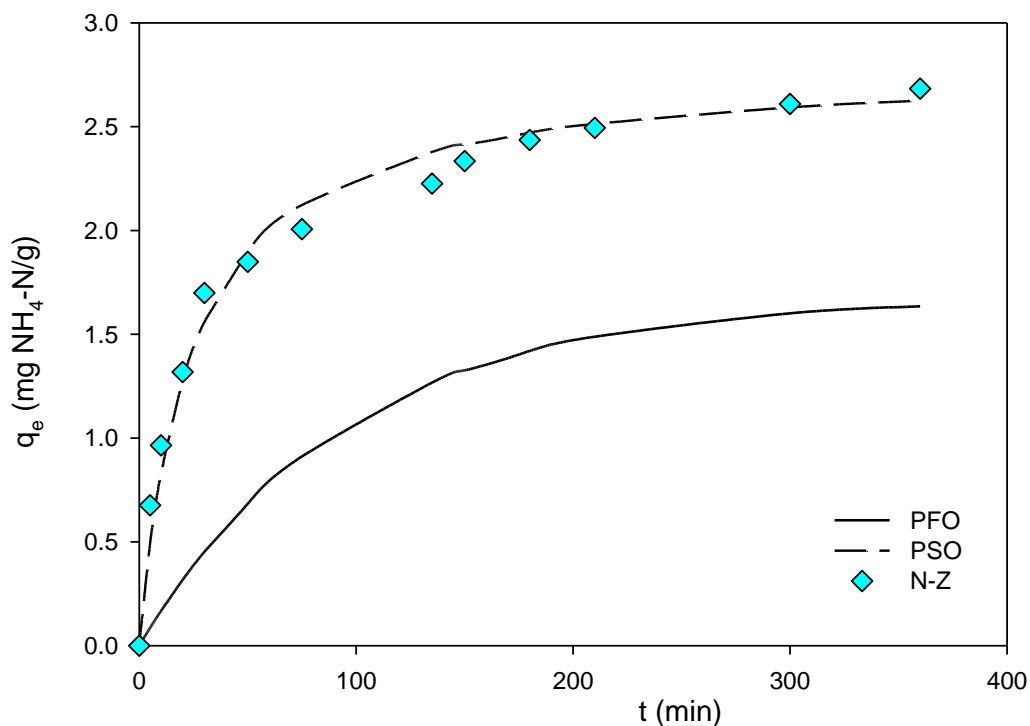


Figura 8.4. Ajuste de los modelos PFO y PSO empleando Z-N

Capítulo 8. Caracterización del material de relleno (adsorbente) de las columnas de intercambio catiónico para la recuperación del nitrógeno del permeado de ultrafiltración del agua residual

Tabla 8.4. Parámetros cinéticos para la adsorción del amonio empleando Z-N y Purolite SSTC60

	Tipo de material	K	q _{eth}	q _{exp}	RMSE
PFO	Z-Na	0.0105	1.67	2.68	1.11
	Purolite SSTC60	0.1086	1.51	1.925	0.89
PSO	Z-Na	0.0149	2.80	2.68	0.11
	Purolite SSTC60	0.1559	1.93	1.92	0.07

La Figura 8.5 muestra el resultado de la prueba cinética trabajando con la resina Purolite SSTC60. Los datos muestran que el modelo PSO permite representar mejor los datos experimentales, al igual que ocurrió con las cinéticas de adsorción de la Z-N. Debido a que ambos experimentos se han realizado en las mismas condiciones, se pueden aplicar las mismas conclusiones en cuanto al grado de ajuste de cada modelo con los datos experimentales. Cabe destacar la rápida tasa de adsorción de amonio, en 10 minutos se había retenido el 85% de la capacidad máxima registrada. Esta alta velocidad se debe a que Purolite SSTC60 tiene un núcleo inerte y por tanto la adsorción se produce en las capas más superficiales, reduciendo el tiempo necesario para realizar la difusión intrapartícula.

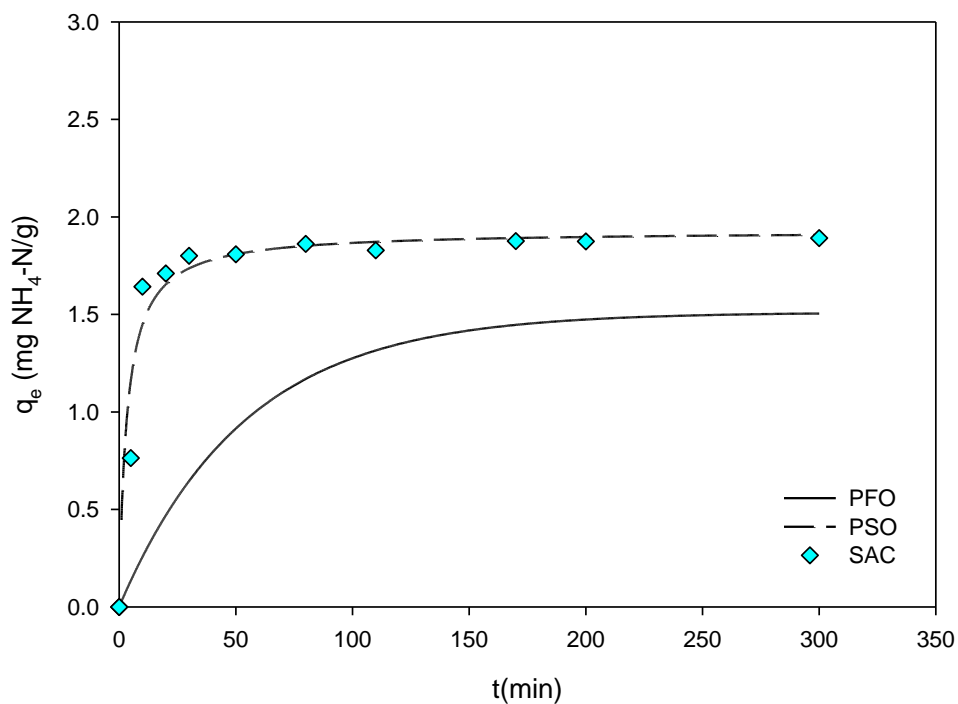


Figura 8.5. Ajuste de los modelos PFO y PSO empleando Purolite SSTC60

Sin embargo, a pesar de esta alta tasa de adsorción, se observa que la capacidad máxima de adsorción se redujo en un 28% en comparación con los datos obtenidos con Z-N, por lo que es de esperar que la diferencia sea aún mayor cuando se trabaje con Z-Na. Esto se debe a que la resina tiene una mayor afinidad por los cationes divalentes como el Ca^{2+} o el Mg^{2+} , como se puede observar en la Figura 8.6 donde puede observarse que estos cationes se reducen prácticamente a cero. Esto provoca una disminución drástica de los puntos de intercambio disponibles para el amonio, reduciendo así la capacidad de adsorción de amonio (Figura 8.5). La Figura 8.6 muestra la liberación del Na^+ presente en la resina en el proceso de intercambio con el resto de los cationes.

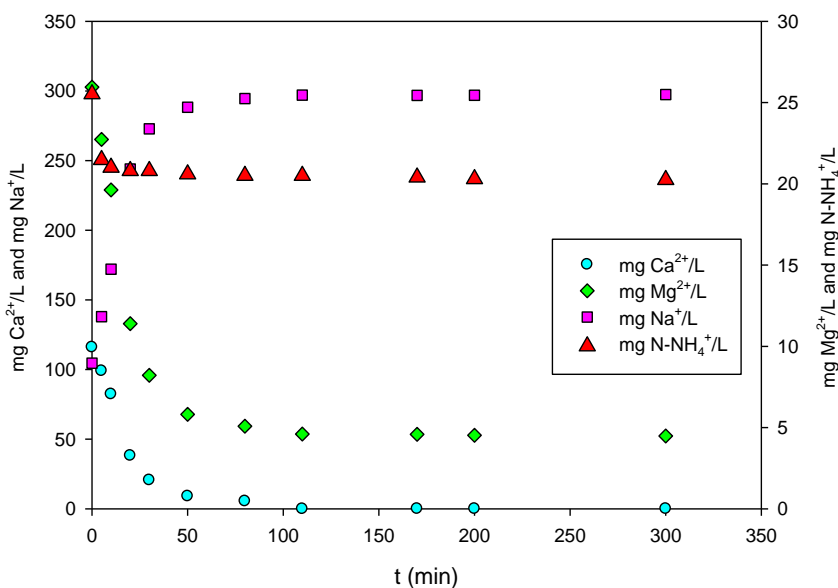


Figura 8.6. Evolución de los cationes principales durante el desarrollo de la cinética con Purolite SSTC60

En base a los resultados obtenidos se decide continuar trabajando únicamente con la zeolita, ya que ofrece mejores resultados que la resina, debido a la menor influencia de los cationes presentes en el agua de estudio (Tabla 8.4). El tiempo de contacto que se establece para la realización de los ensayos de isotermas de adsorción es de 4 horas, ya que los resultados muestran que cuando se alcanza este tiempo más del 90% del amonio disponible ya ha sido adsorbido y la velocidad de adsorción se reduce notablemente (Figura 8.5)

8.3.2 Ensayos de isoterma

Efecto activación de la zeolita

Se sabe que la activación de la zeolita en su forma sódica mejora su comportamiento, debido a que permite reemplazar los iones calcio por iones sodio (Millar et al., 2016; Zhang & Liu, 2021), ya que a medida que aumenta el contenido de cationes de metales alcalinos con un pequeño radio hidratado (gran radio iónico y baja valencia), también aumenta la capacidad de adsorción de amonio (Lei et al., 2008). Algunos autores activan las zeolitas con tratamientos de calcinación térmica combinados con ataque químico con NaCl (Liang & Ni, 2009), mientras otros prefieren emplear solo NaOH como reactivo de activación (Lin et al., 2015). En este estudio se activaron las zeolitas poniéndolas en contacto con NaOH 1M durante una hora y posteriormente neutralizando el pH con agua carbonatada (Figura 8.7). Los resultados muestran que, en promedio, el rendimiento aumentó en un 26 % después de aplicar este proceso de activación. Además, la técnica empleada en esta investigación basada en el ajuste del pH tras la activación por arrastre de CO₂ permite reducir la cantidad de agua de lavado frente a otros trabajos que solo ajustan el pH de la zeolita mediante lavados sucesivos.

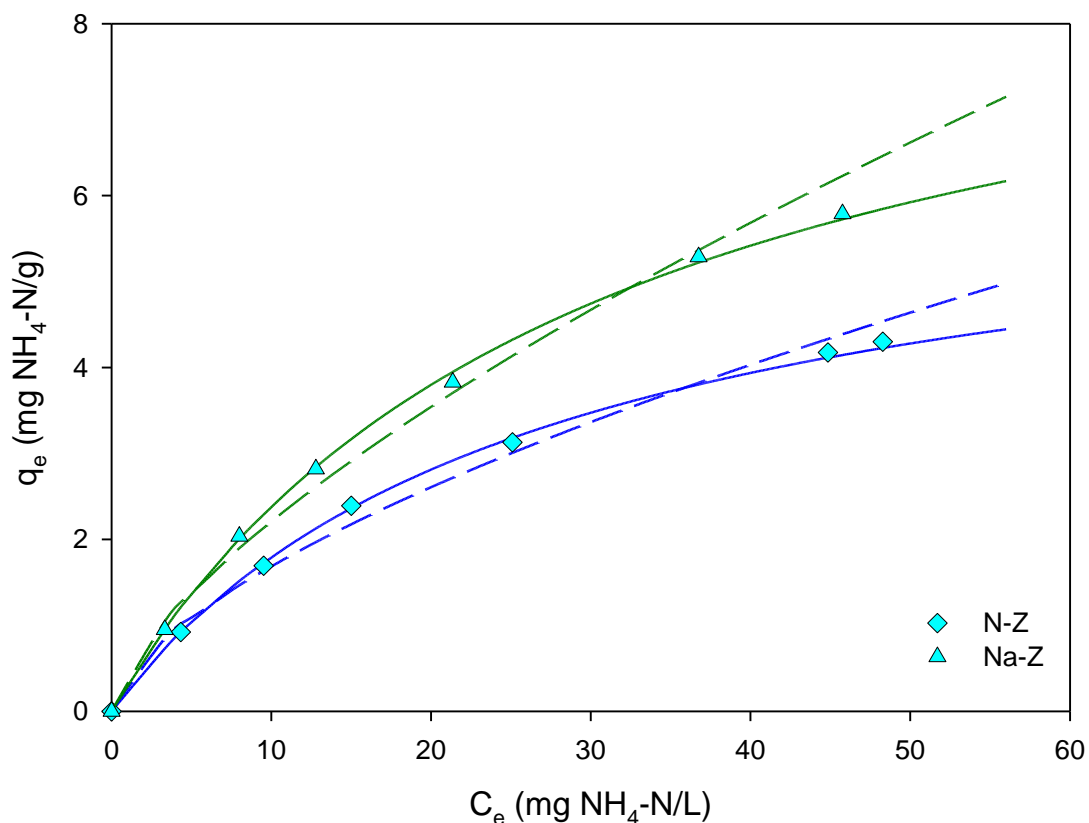


Figura 8.7. Efecto de activación de las zeolitas. Los rombos representan los datos experimentales de Z-N y el triángulo de Z-Na. Las líneas continuas muestran el ajuste de los datos con el modelo de Langmuir y las discontinuas con Freundlich

El pretratamiento con NaOH mejora la adsorción de amonio no solo por reducir la relación Ca/Na, como señalan algunos autores (Millar et al., 2016), sino porque este tratamiento también provoca cambios en la estructura de la zeolita. Una concentración adecuada de NaOH permite generar un mayor número de mesoporos y microporos que mejoran la difusión de los iones de amonio dentro de las partículas de zeolita (Fu et al., 2020). Sin embargo, una concentración de NaOH 3M o superior provoca el efecto contrario, destruyendo la estructura mesoporosa de la zeolita y reduciendo así su capacidad de adsorción (Q. Liu et al., 2018).

En esta tesis se ha realizado el resto de los ensayos de isotermas de adsorción con la zeolita activada en su forma de sódica, ya que representa mejor las condiciones operativas que se darán al trabajar con este material adsorbente en columnas de intercambio catiónico para tratar el permeado del proceso de ultrafiltración de aguas residuales. De hecho, las columnas de intercambio combinan ciclos de carga donde se retiene el amonio, seguido de un ciclo de regeneración donde se libera y concentra el amonio. En esta fase de regeneración se suelen utilizar reactivos que contienen Na^+ (NaCl o NaOH, por ejemplo), de forma que tras la regeneración la zeolita queda en su forma sódica. Por ello, y viendo que la activación con Na afecta la capacidad de adsorción, se ha considerado realizar el resto de ensayos utilizando zeolitas activadas.

La Figura 8.7 muestra el ajuste de los datos experimentales de Z-Na con los dos modelos de isotermas propuestos: Langmuir y Freundlich. Cabe señalar que a diferencia de otros trabajos donde se estudia la capacidad máxima de adsorción de la zeolita trabajando con altas concentraciones de amonio (Jmayai et al., 2018; Millar et al., 2016), en este trabajo se quiso conocer cuál es la capacidad de eliminación de amonio para las concentraciones que normalmente se encuentran en el permeado de la ultrafiltración de aguas residuales.

Como se puede observar en la Tabla 8.5, el modelo de Langmuir se ajusta mejor a los datos experimentales obtenidos. Este comportamiento ha sido observado por múltiples autores (Cheng et al., 2019; Jmayai et al., 2018; Thornton et al., 2007) donde destacan que ambos modelos se ajustan correctamente cuando se trabaja con valores bajos de amonio pero que para concentraciones más altas solo el modelo Langmuir permite un buen ajuste. Esto se debe a que el modelo de Freundlich no considera un límite intrínseco a la capacidad de la zeolita, mientras que el modelo de Langmuir sí tiene en cuenta que el material adsorbente tiene un número limitado de puntos de intercambio, lo cual está relacionado con las características del modelo PSO (el modelo cinético de adsorción que mejores resultados ha presentado). Sin embargo, Langmuir también tiene sus debilidades al no considerar la verdadera naturaleza del intercambio iónico donde una especie desplaza a la otra, alterando la concentración de ambas (Hankins et al., 2004).

Capítulo 8. Caracterización del material de relleno (adsorbente) de las columnas de intercambio catiónico para la recuperación del nitrógeno del permeado de ultrafiltración del agua residual

Tabla 8.5. Parámetros de ajuste de isotermas para los ensayos con zeolita natural y zeolita activada

	Langmuir			Freundlich		
	K_L	q_{max}	RMSE	K_f	1/n	RMSE
Agua destilada Z-N	0.037	6.56	0.058	0.396	0.629	0.195
Agua destilada Z-Na	0.033	9.44	0.078	0.459	0.682	0.268

Dado que el modelo de Freundlich también se puede aplicar a bajas concentraciones, se pueden sacar conclusiones basadas en la constante 1/n del modelo. Esta constante da una aproximación de qué tan favorable será la adsorción. Cuanto más bajo sea el valor de 1/n, más heterogénea es la adsorción (Q. Huang et al., 2018). Z-Na tiene un valor de 1/n de 0.682, por lo que siendo un valor inferior a 2.0 se puede decir que este material es adecuado para la adsorción de amonio.

Efecto del tamaño de las partículas de zeolita

La variación de la capacidad de adsorción de amonio en función del tamaño de la partícula fue registrada mediante un ensayo de isotermas con zeolitas de tamaño 0.5-1.0 mm, 0.6-1.8mm y 1.0-2.5mm. Los resultados obtenidos (Tabla 8.6) están en consonancia con lo esperado y observado en otros autores (Lei et al., 2008; Wen et al., 2007), dónde a menor tamaño de partícula, la superficie específica se incrementa y por lo tanto se mejora la capacidad de adsorción. Las diferencias observadas son pequeñas debido a que los intervalos de tamaño de estudio se solapan, pero aun así se puede observar que la zeolita que mejor adsorción mostró fue la de 0.5-1.0 mm. Se eligió este tamaño no solo por su mejor capacidad de adsorción sino también porque no se espera que este tamaño pueda producir problemas de obstrucción ni de arrastre cuando se trabaje en la columna de adsorción.

Tabla 8.6. Capacidad de adsorción de Z-Na según su tamaño y $C_0=30$ mg N-NH₄/L

Tamaño (mm)	q_e (mg N-NH ₄ /g zeolita)
0.5-1.0	2.86
0.6-1.8	2.69
1.0-2.5	2.57

Competición con iones

Los resultados obtenidos de la isoterma de adsorción con el agua destilada fortificada con amonio (E-0.5) se han comparado con los datos obtenidos trabajando con agua de grifo fortificada sólo con amonio (E-Grifo) y fortificada con amonio y fosfato (E-PO₄). Se ha añadido P-PO₄ en la misma concentración que la encontrada en el permeado de ultrafiltración para conocer su posible influencia a la concentración en la que se presenta.

Como se puede observar en la Tabla 8.7, la capacidad de eliminación de amonio disminuyó en un 22% en presencia de cationes como Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ o Na⁺. El efecto de la competencia de los cationes por los centros activos de intercambio ha sido detectada por otros autores. Thornton et al. (2007) observaron una reducción similar en la eficacia de las zeolitas, cuantificando un 30% de pérdida de adsorción de amonio en presencia de los cationes. Wang et al. (2006) reflejó una interferencia menor de entre el 10% y el 20%, mientras que Mazloomi & Jalali (2016) señala que la influencia puede aumentar hasta el 50%. Aunque existen diferencias en cuanto al valor de reducción, todos los resultados indican que los cationes compiten fuertemente con el amonio en la adsorción, provocando una reducción en su capacidad de intercambio.

Tabla 8.7. Capacidad de adsorción para C₀=28.8 mg N-NH₄/L empleando la ecuación de Langmuir

Ensayo	q _e (mg /g)
E-ZN	3.42
E0.5	4.66
E-Grifo	3.63
E-PO4	3.66
E-Met	4.53
E-Glu	4.59
E-UF	4.06

Teniendo en cuenta la afinidad de la zeolita por los diferentes cationes, podemos afirmar que no todos los cationes afectarán a la retención de amonio con la misma intensidad. Como se indicó al describir la zeolita de trabajo, el material adsorbente tiene una mayor afinidad por los cationes monovalentes en comparación con los bivalentes. Sin embargo, considerando la concentración de los cationes en el agua de trabajo (119 mg Ca/L y 109 mg Na/L, Tabla 8.1) se puede indicar que Na⁺ y Ca²⁺ son los principales cationes en competencia con NH₄⁺. El efecto individual de cada catión ha sido estudiado por otros autores, llegando a la conclusión de que cada zeolita responde de manera diferente a la competencia por amonio dependiendo de las preferencias del material adsorbente,

mientras que H. Huang et al. (2014) y Weatherley & Miladinovic (2004) sugieren que el principal competidor es el Ca^{2+} , otros como Lei et al. (2008) o Sprynskyy et al. (2005) señalan al Na^+ como el principal responsable de la pérdida de capacidad de recuperación de amonio. A diferencia de estos trabajos, los ensayos realizados han tenido como objetivo conocer cómo afecta la mezcla de cationes presentes en el permeado de ultrafiltración y no cuál es el catión que principalmente provoca la reducción de adsorción de amonio.

En cuanto a la posible interferencia de los aniones presentes en el agua real de trabajo, se analizó únicamente la influencia del fosfato. La Figura 8.8 muestra cómo las concentraciones de P- PO_4 en el permeado de ultrafiltración no tienen impacto en la capacidad de eliminación de amonio. Esto se debe a que las concentraciones a las que se encuentra la P- PO_4 son bajas (3.3 mg P- PO_4/L) en comparación con los valores necesarios para que se produzca alguna interacción. Mazloomi & Jalali (2016) observaron que a concentraciones más altas, el P- PO_4 hace que la adsorción de amonio caiga al 65 %.

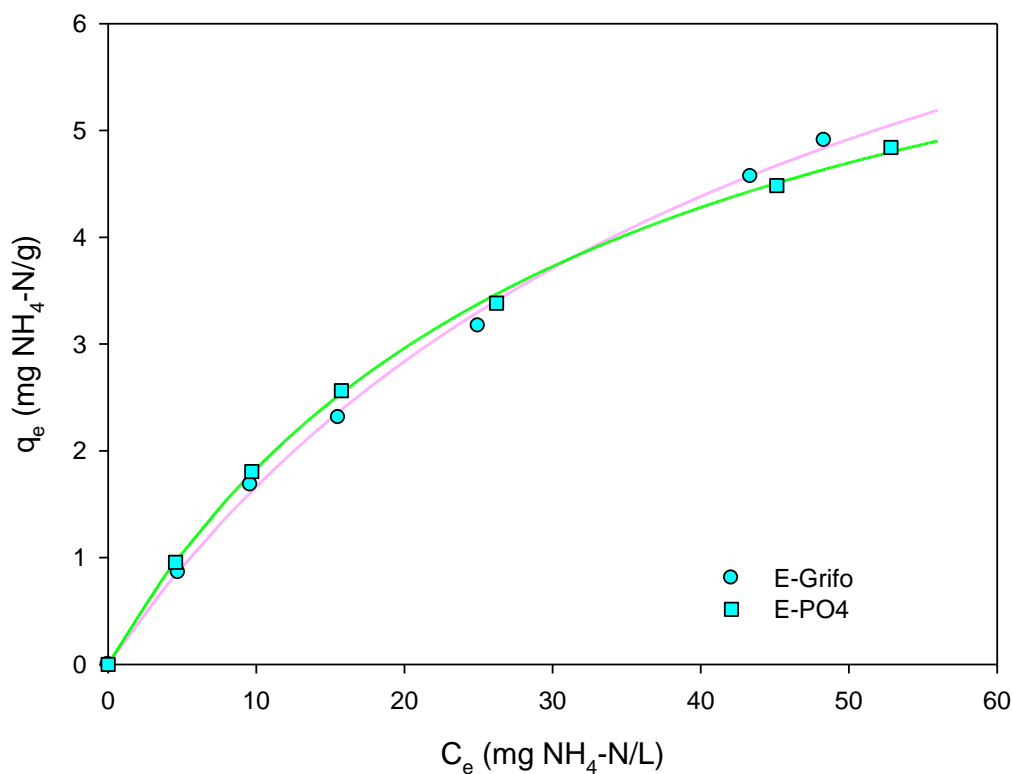


Figura 8.8. Resultado experimental del ensayo de isoterma con E-grifo y E- PO_4 , para comprobar el efecto del fosfato, junto con sus ajustes del modelo de Langmuir

Además, otros autores como H. Huang et al. (2010) y Guaya et al. (2016) han señalado que la afinidad de las zeolitas por el P- PO_4 es la más baja en comparación con el resto de los aniones presentes en las aguas residuales (siendo el CO_3^- el de mayor afinidad, seguido de Cl^- y SO_4^-). Por tanto puede concluirse que, dada la concentración de P- PO_4

en el permeado y su baja afinidad, este anión no supone ninguna alteración en cuanto a la capacidad de adsorción.

En relación con esta baja afinidad, no se observó reducción de fosfato después de 4 horas de tiempo de contacto. Para reducir el P-PO₄ presente sería necesario aplicar un pretratamiento a las zeolitas para que puedan retener este nutriente. Una técnica común consiste en incorporar óxidos metálicos hidratados como Fe, Al o Mn para retener hasta el 90% del fosfato entrante. Debido a que en nuestro estudio no se va a realizar ningún pretratamiento de este tipo, no se espera que haya una reducción de P-PO₄ al trabajar con el permeado de ultrafiltración.

Efecto de la materia orgánica

La Figura 8.9 muestra cómo la presencia de compuestos orgánicos ha mejorado significativamente la capacidad de adsorción de la zeolita estudiada. Sin embargo, no se observan diferencias entre los dos sustratos orgánicos utilizados, lo que indica que ambos provocan el mismo efecto sobre la matriz. Otros autores como Jorgensen & Weatherley (2003) han detectado un comportamiento similar en la capacidad de retención de amonio en presencia de proteína de suero y lipasa. Atribuyen la mejora a la reducción de la tensión superficial del agua provocada por la presencia de materia orgánica. Al reducir la tensión superficial del agua, se mejora la difusión de amonio dentro de las partículas de zeolita, lo que también permite que el fluido acceda a poros que antes eran inaccesibles. Lei et al. (2008) confirmaron esta hipótesis al analizar cómo la tensión superficial del agua varía a medida que aumenta la materia orgánica presente en la matriz de trabajo y cómo se ve afectada la capacidad de adsorción de amonio. Sus resultados indican que para valores de ácido húmico de 10 mg/L o superiores, los cambios en la tensión superficial son significativos y se observan mejoras en la capacidad máxima de adsorción de amonio.

Otros autores como Yin & Kong (2014) o Guaya et al. (2016) señalan que si la materia orgánica se encuentra en altas concentraciones, el efecto que se consigue es el contrario, provocando una reducción de la cantidad de amonio retenido.

Sin embargo, dado que las membranas de ultrafiltración retienen toda la materia orgánica en suspensión y parte de la materia orgánica soluble, no se espera que haya una alta concentración de materia orgánica en el permeado, por lo que no se consideran los efectos adversos de los sustratos orgánicos.

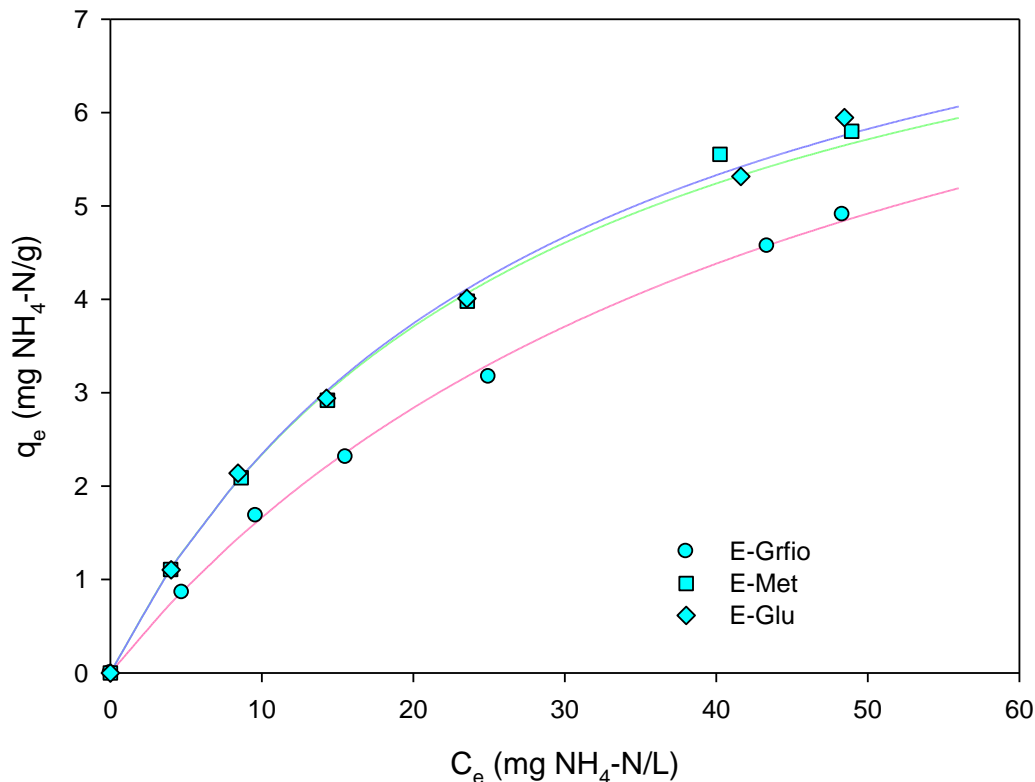


Figura 8.9. Resultado experimental del ensayo de isoterma con E-grifo, E-Met y E-Glu, para ver el efecto de la materia orgánica, junto con sus ajustes del modelo de Langmuir

Efecto del pH

Se ha estudiado la capacidad de adsorción de la zeolita trabajando en un rango de pH de 4 a 9, utilizando HCl y NaOH para modificar el pH. Los resultados indican que la zeolita presenta su mayor adsorción para valores de pH entre 6-7 y fuera de este rango la capacidad disminuye (Figura 8.10).

Estas diferencias en eficacia se deben a los diferentes mecanismos cuando se trabaja a valores de ácidos o básicos. Si el pH es inferior a 7, la concentración de iones de hidrógeno aumenta y estos iones pueden competir directamente con el amonio por los sitios de intercambio de las zeolitas. Por lo tanto, la reducción observada corresponde a la competencia de estos dos cationes (Moussavi et al., 2011).

Por el contrario, cuando el pH es básico, el equilibrio de disociación del amonio en el agua tiende hacia la formación de amoníaco (NH_3). A medida que aumenta el pH, mayor dominancia de NH_3 frente a NH_4^+ , reduciéndose la adsorción drásticamente. En este caso no es un efecto debido a la competencia por los sitios de intercambio, sino que el NH_4^+ se transforma en NH_3 , especie que no es intercambiable en los puntos activos de la zeolita porque no tiene carga superficial (Alshameri et al., 2014)

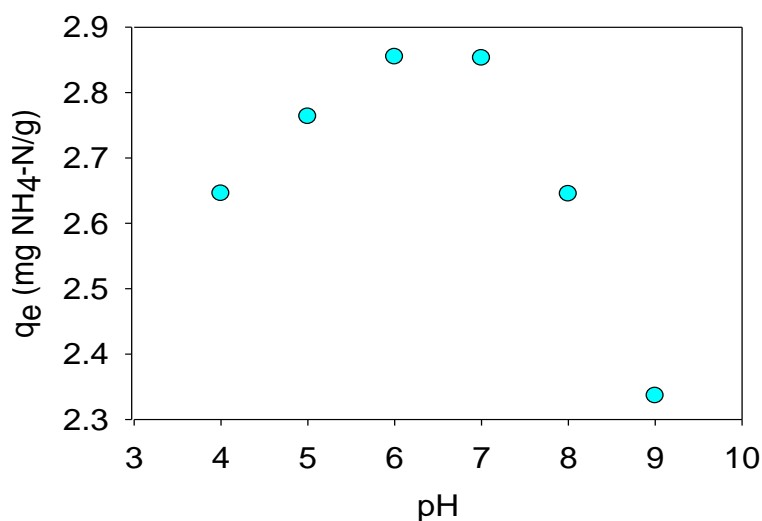


Figura 8.10. Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de E-0.5

En base a los datos de pH registrados en el permeado de la planta piloto de ultrafiltración (se observó que el pH promedio es de 7.2), no se espera que el pH genere interferencia al trabajar con las zeolitas para retener el amonio.

Adsorción con el permeado de la Ultrafiltración

Los datos indican que la adsorción con el permeado de UF es mayor que cuando se trabaja solo con agua del grifo (3.63 mg/g para agua del grifo y 4.06 para permeado de UF, para $C_0=28.8$ mg N-NH₄/L, Tabla 8.7). Esto se debe a que el agua del grifo tiene una mayor concentración de Na⁺ que el permeado de UF. Como se explicó anteriormente, este catión, junto con Ca²⁺, fueron los responsables de la reducción de la adsorción de amonio. Sin embargo, los resultados de los ensayos de las isothermas realizadas con el permeado de UF se asemejan más con los resultados de los ensayos realizado con agua del grifo enriquecida con materia orgánica, confirmando la hipótesis de que el sustrato orgánico mejora la eliminación de amonio. Como se ha explicado en los apartados anteriores, ni el P-PO₄ ni el pH han presentado una influencia clara sobre la capacidad de intercambio cuando se trabaja con el permeado de ultrafiltración.

Dado que los ensayos de las isothermas se han realizado con concentraciones de amonio similares a las esperadas en el permeado de ultrafiltración, se extraen las mismas conclusiones en cuanto al grado de ajuste de los modelos de Langmuir y Freundlich (Figura 8.11). Langmuir es el modelo que mejor se ajusta a los datos, pero Freundlich también ofrece un buen ajuste debido a que los ensayos se han realizado para bajas concentraciones de amonio, permitiendo extraer de su coeficiente $1/n = 0.43$ que las zeolitas permiten una buena adsorción con esta matriz de trabajo (Q. Huang et al., 2018).

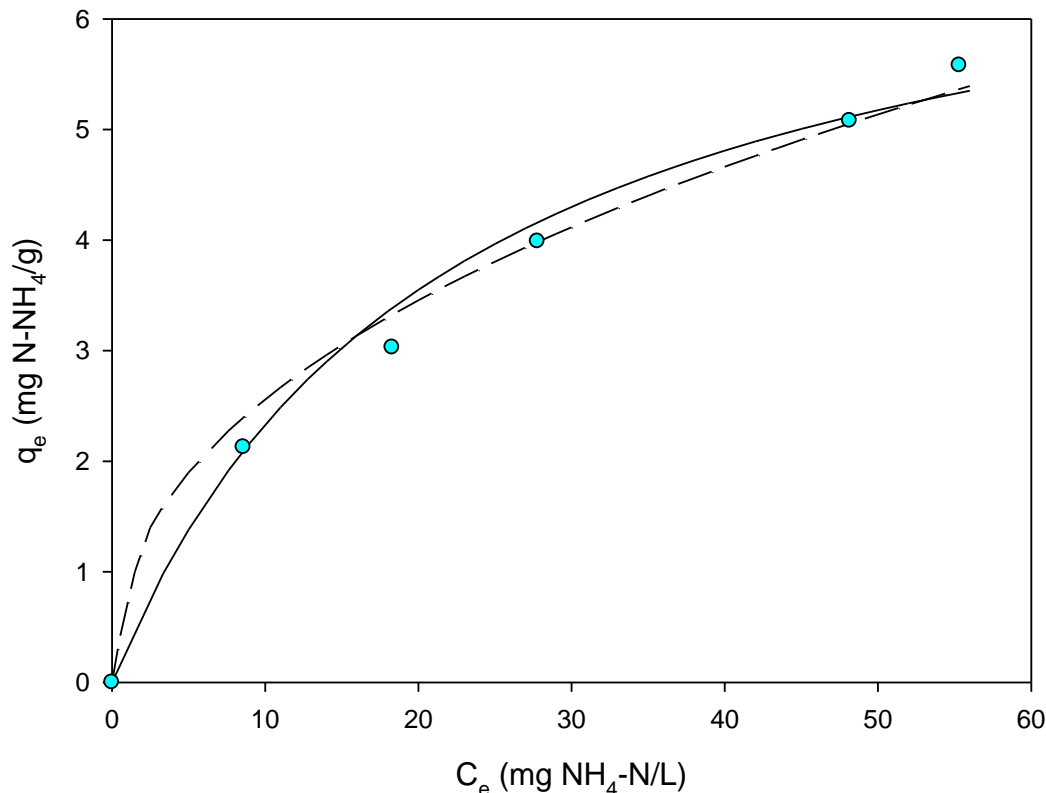


Figura 8.11. Ensayo de isoterma de la zeolita activa empleando el permeado de UF (E-UF). En línea continua el ajuste con Langmuir y en discontinua con Freundlich

Los valores de capacidad máxima de adsorción de amonio obtenidos ajustando la isoterma de Langmuir muestran que el tratamiento del permeado de ultrafiltración en una columna de intercambio con zeolitas es factible. Se ha obtenido un valor de q_e de 7.44 mg/g, que se encuentra dentro de los rangos alcanzados por otros autores (Tabla 8.8). Por ejemplo, Millar et al. (2016) obtuvieron valores de 6.72 y 10.4 mg/g trabajando con dos zeolitas naturales y agua sintética. En este rango de adsorción, Mazloomi & Jalali (2016) obtuvieron una capacidad de adsorción entre 8.51 y 10.39 mg N- $\text{NH}_4\text{/g}$ dependiendo de la presencia o ausencia de cationes en el agua de trabajo. La pérdida de rendimiento debida a la competencia con los cationes es similar a la observada en nuestro trabajo. Alshameri et al. (2014) obtuvo un capacidad de adsorción similar trabajando también con una clinoptilolita en su forma sódica. Es importante indicar la concentración de amonio en el influente, ya que este parámetro tiene gran influencia en la capacidad de adsorción observada. Por ejemplo, Al-Sheikh et al. (2021) obtuvieron una capacidad de 1.2 mg N- $\text{NH}_4\text{/g}$ trabajando a 22.7 mg N- $\text{NH}_4\text{/L}$, mientras que Guaya et al. (2017) y Jmayai et al. (2018) registraron una capacidad de 23.0 y 51.8 mg N- $\text{NH}_4\text{/g}$, respectivamente, para una concentración de amonio de trabajo de mg N- $\text{NH}_4\text{/L}$. También es importante considerar el material adsorbente empleado a la hora de comprar resultados, ya que como se ha comentado anteriormente, las resinas catiónicas presentan una mayor capacidad de

Capítulo 8. Caracterización del material de relleno (adsorbente) de las columnas de intercambio catiónico para la recuperación del nitrógeno del permeado de ultrafiltración del agua residual

intercambio catiónico. Por ejemplo, Sica et al. (2014) obtuvieron una capacidad de intercambio de 28.83 mg N-NH₄/g empleando Purolite C150H. Aunque esta mayor adsorción se puede ver comprometida por la presencia de cationes divalentes, como Ca²⁺ o Mg²⁺.

Tabla 8.8. Comparación de la capacidad de adsorción (q_e) obtenida en esta tesis respecto otros trabajos

Adsorbente	Influente	Concentración de amonio (mg N-NH ₄ /L)	Capacidad de adsorción (mg N-NH ₄ /g)	Referencia
Clinoptilolite-Na	Agua sintética	70	9.44	Esta tesis
Clinoptilolite-Na	Permeado UF	70	7.44	Esta tesis
Bentonita	Agua sintética	311	6.72	(Millar et al., 2016)
Bentonita-Na	Agua sintética	311	10.40	(Millar et al., 2016)
Purolite C150H	Agua sintética	150	28.23	(Sica et al., 2014)
Clinoptilolita	Agua sintética	5000	51.8	(Jmayai et al., 2018)
Clinoptilolita-Na	Agua real	22.7	1.2	(Al-Sheikh et al., 2021)
Clinoptilolita-Na	Agua sintética	250	11.18	(Alshameri et al., 2014)
Clinoptilolita-Mn	Agua sintética	5000	23	(Guaya et al., 2017)
Clinoptilolita	Agua sintética	40	10.39	(Mazloomi & Jalali, 2016)
Clinoptilolita	Agua sintética + Cationes	40	8.51	(Mazloomi & Jalali, 2016)

La capacidad de adsorción obtenida con la zeolita natural (7.44 mg N-NH₄/g) asegura que, con un diseño adecuado de la columna de trabajo y fijando parámetros de operación correctos, el proceso de intercambio catiónico puede asegurar una buena calidad del efluente

8.3.3 Ensayos de regeneración

Los resultados obtenidos en los ensayos de regeneración (Tabla 8.9) demuestran que la NaOH es más efectiva para regenerar la zeolita, ya que en todos los ensayos en los que se ha empleado únicamente NaOH se han obtenido porcentajes de recuperación superiores al 90%. Por el contrario, cuando se ha empleado NaCl se ha logrado liberar menos del 10% del amonio retenido. Esta diferencia entre regenerantes se debe principalmente a que el NaOH no solo aporta Na⁺ al sistema, de la misma manera que puede hacerlo el NaCl, sino que además el pH de la zeolita se basicifica bruscamente alcanzando valores de pH superiores a 12.0. Esto provoca que además de que el NH₄⁺ es

Capítulo 8. Caracterización del material de relleno (adsorbente) de las columnas de intercambio catiónico para la recuperación del nitrógeno del permeado de ultrafiltración del agua residual

reemplazado por el exceso de Na^+ , la zeolita ve reducida drásticamente su capacidad de adsorción al alejarse de su pH óptimo y por lo tanto tiende a liberar parte del amonio que tenía retenido en forma de NH_3 .

Tabla 8.9. Distribución de ensayos de regeneración

Número de ensayo	NaOH (1M)	NaCl (g/L)	% recuperación	mg N-NH ₄ /l
R1	0.35	0	95%	380
R2	0.7	0	93%	370
R3	1.0	0	94%	375
R4	0	5	6%	25
R5	0	15	5%	20
R6	0	30	8%	30
R7	0.35	5	25%	100
R8	0.35	30	>100%*	1050
R9	0.7	5	31%	125
R10	0.7	30	>100%*	1050
R11	1.0	5	>100%*	1150
R12	1.0	30	>100%*	1100

*Interferencia en la lectura de datos

En cuanto a la combinación de ambos regenerantes, solo se han podido obtener dos valores correctos de regeneración de un 25-31%. En el resto de los ensayos no se ha podido cuantificar correctamente la cantidad de amonio extraído por posibles interferencias en el método de medida. Es por ello que en base a nuestros resultados elegimos el NaOH como reactivo regenerante, ya que ofrece mejores resultados que el NaCl. Además, al regenerar con NaOH se facilita la integración del intercambio catiónico como etapa de concentración de amonio con un post tratamiento de recuperación del nitrógeno mediante un contactor de membranas, ya que esta segunda etapa requiere que la corriente de alimentación concentrada en amonio presente un pH básico para desplazar el equilibrio del N-NH₄ hacia N-NH₃.

8.4 Conclusiones

Las zeolitas naturales resultaron ser mejores adsorbentes que la resina catiónica estudiada debido al mayor grado de afinidad por el amonio. Mientras que la resina Purolite SSTC60 presenta una mayor capacidad de intercambio catiónico en condiciones idóneas, cuando se pone en contacto con el permeado de ultrafiltración su capacidad de intercambio se ve comprometida debido a su afinidad por los cationes divalentes, como el Ca^{2+} .

Capítulo 8. Caracterización del material de relleno (adsorbente) de las columnas de intercambio catiónico para la recuperación del nitrógeno del permeado de ultrafiltración del agua residual

El tiempo de contacto necesario para el cual la zeolita ya ha adsorbido más del 90% de su capacidad máxima (bajo esas condiciones) fue de 4 horas. Las cinéticas se ajustaron mejor con el modelo PSO, lo cual demuestra que la capacidad de adsorción de amonio es quien gobierna la velocidad de adsorción y no la concentración de adsorbato.

Tal y como se esperaba, el tamaño de la zeolita influye en la capacidad de intercambio obteniéndose mejores resultados para tamaños de zeolitas menores, ya que se incrementa la superficie de contacto por volumen de zeolita.

En todos los ensayos de isotermas se obtuvo un buen ajuste con ambos modelos estudiados, debido a las bajas concentraciones de amonio. El modelo de Langmuir presentó un mejor ajuste ya que tiene en cuenta que todo el material adsorbente tiene un número limitado de puntos de intercambio, lo cual está relacionado con las características del modelo PSO.

La activación de las zeolitas con NaOH mejoró en un 20% la capacidad de adsorción de las zeolitas. Mientras que la presencia de interferentes como los cationes la redujo en un 22%. Este valor no es excesivamente elevado debido a que la zeolita presenta una mayor afinidad por el amonio que por el calcio o el magnesio, por ejemplo. El fosfato no generó ninguna interferencia al tratarse de un ion cargado negativamente. Por su parte, la materia orgánica incrementa la capacidad de adsorción de amonio en un 22%, posiblemente asociado a una reducción de la tensión superficial del agua, facilitando que el fluido alcance poros antes inaccesibles. También resultó importante conocer el pH de trabajo, ya que el óptimo se encuentra para valores entre 6.0 y 7.0.

La zeolita estudiada se muestra como un material adecuado para el tratamiento del permeado de la UF del agua residual, ya que se ha obtenido una capacidad de adsorción de amonio en el equilibrio de 7.44 mg N-NH₄/g zeolita.

De entre los compuestos regenerantes estudiados se ha seleccionado el NaOH debido a su gran capacidad de regeneración de las zeolitas. Dado que todas las concentraciones estudiadas presentan una capacidad de regeneración similar, se escoge la concentración NaOH 0.35 M ya que supondrá un gasto menor de reactivos.

8.5 Referencias

- Al-Sheikh, F., Moralejo, C., Pritzker, M., Anderson, W. A., & Elkamel, A. (2021). Batch adsorption study of ammonia removal from synthetic/real wastewater using ion exchange resins and zeolites. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 56(3), 462–473. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1718706>
- Alshameri, A., Ibrahim, A., Assabri, A. M., Lei, X., Wang, H., & Yan, C. (2014). The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics. *Powder Technology*, 258, 20–31. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2014.02.063>
- Cheng, H., Zhu, Q., & Xing, Z. (2019). Adsorption of ammonia nitrogen in low temperature domestic wastewater by modification bentonite. *Journal of Cleaner Production*, 233, 720–730. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.06.079>
- Cifuentes-Cabezas, M., María Sanchez-Arévalo, C., Antonio Mendoza-Roca, J., Cinta Vincent-Vela, M., & Álvarez-Blanco, S. (2022). Recovery of phenolic compounds from olive oil washing wastewater by adsorption/desorption process. *Separation and Purification Technology*, 298. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2022.121562>
- Fu, H., Li, Y., Yu, Z., Shen, J., Li, J., Zhang, M., Ding, T., Xu, L., & Lee, S. S. (2020). Ammonium removal using a calcined natural zeolite modified with sodium nitrate. *Journal of Hazardous Materials*, 393. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.122481>
- Gong, H., Wang, Z., Zhang, X., Jin, Z., Wang, C., Zhang, L., & Wang, K. (2017). Organics and nitrogen recovery from sewage via membrane-based pre-concentration combined with ion exchange process. *Chemical Engineering Journal*, 311, 13–19. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.11.068>
- Guaya, D., Hermassi, M., Valderrama, C., Farran, A., & Cortina, J. L. (2016). Recovery of ammonium and phosphate from treated urban wastewater by using potassium clinoptilolite impregnated hydrated metal oxides as N-P-K fertilizer. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 3519–3526. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2016.07.031>
- Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A., Armijos, C., & Cortina, J. L. (2015). Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 271, 204–213. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.03.003>
- Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A., & Cortina, J. L. (2017). Simultaneous nutrients (N,P) removal by using a hybrid inorganic sorbent impregnated with hydrated manganese oxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.030>

Capítulo 8. Caracterización del material de relleno (adsorbente) de las columnas de intercambio catiónico para la recuperación del nitrógeno del permeado de ultrafiltración del agua residual

- Hankins, N. P., Pliankarom, S., & Hilal, N. (2004). Removal of NH_4^+ ion from NH_4Cl solution using clinoptilolite: an equilibrium ion exchange study on the removal of NH_4^+ ion from aqueous effluent using clinoptilolite. *Sep. Sci. Technol.*, 39 (15), 3639–3663.
- Huang, H., Xiao, D., Pang, R., Han, C., & Ding, L. (2014). Simultaneous removal of nutrients from simulated swine wastewater by adsorption of modified zeolite combined with struvite crystallization. *Chemical Engineering Journal*, 256, 431–438. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.07.023>
- Huang, H., Xiao, X., Yan, B., & Yang, L. (2010). Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1–3), 247–252. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.09.156>
- Huang, Q., Liu, M., Zhao, J., Chen, J., Zeng, G., Huang, H., Tian, J., Wen, Y., Zhang, X., & Wei, Y. (2018). Facile preparation of polyethylenimine-tannins coated SiO_2 hybrid materials for Cu^{2+} removal. *Applied Surface Science*, 427, 535–544. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.08.233>
- Jmayai, A., Hermassi, M., Alouani, R., Cortina, J. L., & Amara, A. B. H. (2018). Characterization of natural Yemeni zeolites as powder sorbents for ammonium valorization from domestic waste water streams using high rate activated sludge processes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(6), 1748–1756. <https://doi.org/10.1002/JCTB.5550>
- Jorgensen, T. C., & Weatherley, L. R. (2003). Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. *Water Research*, 37(8), 1723–1728. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00571-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00571-7)
- Lei, L., Li, X., & Zhang, X. (2008). Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. *Separation and Purification Technology*, 58(3), 359–366. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2007.05.008>
- Liang, Z., & Ni, J. (2009). Improving the ammonium ion uptake onto natural zeolite by using an integrated modification process. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 52–60. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.11.002>
- Lin, H., Liu, Q. L., Dong, Y. B., He, Y. H., & Wang, L. (2015). Physicochemical properties and mechanism study of clinoptilolite modified by NaOH. *Microporous and Mesoporous Materials*, 218, 174–179. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2015.07.017>
- Liu, C., Wang, Q., Huang, F., & Zhang, J. (2016). Removal of phosphorus from anaerobic membrane bioreactor effluent by ion exchange resin. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 51(17). <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1210641>
- Liu, Q., Lin, H., Dong, Y., & He, Y. (2018). Anion Effect and Mechanism of Sodium Modified Clinoptilolite for Ammonia Nitrogen Removal from Aqueous Solution.

Environmental Engineering Science, 35(7), 710–719.
<https://doi.org/10.1089/EES.2017.0276>

Mazloomi, F., & Jalali, M. (2016). Ammonium removal from aqueous solutions by natural Iranian zeolite in the presence of organic acids, cations and anions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1664–1673.
<https://doi.org/10.1016/J.JECE.2015.11.031>

Millar, G. J., Winnett, A., Thompson, T., & Couperthwaite, S. J. (2016). Equilibrium studies of ammonium exchange with Australian natural zeolites. *Journal of Water Process Engineering*, 9, 47–57. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2015.11.008>

Moussavi, G., Talebi, S., Farrokhi, M., & Sabouti, R. M. (2011). The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1159–1169.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.05.016>

Sancho Lacalle, I. (2018). Towards the wastewater treatment plant of the future : integration of carbon redirection and nitrogen recovery technologies. Universitat Politècnica de Catalunya.

Seco, A., Aparicio, S., González-Camejo, J., Jiménez-Benítez, A., Mateo, O., Mora, J. F., Noriega-Hevia, G., Sanchis-Perucho, P., Serna-García, R., Zamorano-López, N., Giménez, J. B., Ruiz-Martínez, A., Aguado, D., Barat, R., Borrás, L., Bouzas, A., Martí, N., Pachés, M., Ribes, J., ... Ferrer, J. (2018). Resource recovery from sulphate-rich sewage through an innovative anaerobic-based water resource recovery facility (WRRF). <https://doi.org/10.2166/wst.2018.492>

Sica, M., Duta, A., Teodosiu, C., & Draghici, C. (2014). Thermodynamic and kinetic study on ammonium removal from a synthetic water solution using ion exchange resin. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(2). <https://doi.org/10.1007/s10098-013-0625-3>

Sprynskyy, M., Lebedynets, M., Terzyk, A. P., Kowalczyk, P., Namieśnik, J., & Buszewski, B. (2005). Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(2), 408–415. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2004.10.058>

Thornton, A., Pearce, P., & Parsons, S. A. (2007). Ammonium removal from solution using ion exchange on to MesoLite, an equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, 147(3), 883–889. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.01.111>

Wang, Y., Liu, S., Xu, Z., Han, T., Chuan, S., & Zhu, T. (2006). Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 735–740. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.01.002>

Capítulo 8. Caracterización del material de relleno (adsorbente) de las columnas de intercambio catiónico para la recuperación del nitrógeno del permeado de ultrafiltración del agua residual

Weatherley, L. R., & Miladinovic, N. D. (2004). Comparison of the ion exchange uptake of ammonium ion onto New Zealand clinoptilolite and mordenite. *Water Research*, 38(20), 4305–4312. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2004.08.026>

Wen, D., Ho, Y. S., Xie, S., & Tang, X. (2007). Mechanism of the Adsorption of Ammonium Ions from Aqueous Solution by a Chinese Natural Zeolite. <Http://Dx.Doi.Org/10.1080/01496390600854636>, 41(15), 3485–3498. <https://doi.org/10.1080/01496390600854636>

Yin, H., & Kong, M. (2014). Simultaneous removal of ammonium and phosphate from eutrophic waters using natural calcium-rich attapulgite-based versatile adsorbent. *Desalination*, 351, 128–137. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2014.07.029>

Zhang, X., & Liu, Y. (2021). Circular economy-driven ammonium recovery from municipal wastewater: State of the art, challenges and solutions forward. *Bioresource Technology*, 334, 125231. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.125231>

Zhou, C., An, Y., Zhang, W., Yang, D., Tang, J., Ye, J., & Zhou, Z. (2021). Inhibitory effects of Ca²⁺ on ammonium exchange by zeolite in the long-term exchange and NaClO–NaCl regeneration process. *Chemosphere*, 263, 128216. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.128216>

Al-Sheikh, F., Moralejo, C., Pritzker, M., Anderson, W. A., & Elkamel, A. (2021). Batch adsorption study of ammonia removal from synthetic/real wastewater using ion exchange resins and zeolites. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 56(3), 462–473. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1718706>

Alshameri, A., Ibrahim, A., Assabri, A. M., Lei, X., Wang, H., & Yan, C. (2014). The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics. *Powder Technology*, 258, 20–31. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2014.02.063>

Cheng, H., Zhu, Q., & Xing, Z. (2019). Adsorption of ammonia nitrogen in low temperature domestic wastewater by modification bentonite. *Journal of Cleaner Production*, 233, 720–730. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.06.079>

Cifuentes-Cabezas, M., María Sanchez-Arévalo, C., Antonio Mendoza-Roca, J., Cinta Vincent-Vela, M., & Álvarez-Blanco, S. (2022). Recovery of phenolic compounds from olive oil washing wastewater by adsorption/desorption process. *Separation and Purification Technology*, 298. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2022.121562>

Fu, H., Li, Y., Yu, Z., Shen, J., Li, J., Zhang, M., Ding, T., Xu, L., & Lee, S. S. (2020). Ammonium removal using a calcined natural zeolite modified with sodium nitrate. *Journal of Hazardous Materials*, 393. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.122481>

Gong, H., Wang, Z., Zhang, X., Jin, Z., Wang, C., Zhang, L., & Wang, K. (2017). Organics and nitrogen recovery from sewage via membrane-based pre-concentration combined with ion exchange process. *Chemical Engineering Journal*, 311, 13–19. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.11.068>

Guaya, D., Hermassi, M., Valderrama, C., Farran, A., & Cortina, J. L. (2016). Recovery of ammonium and phosphate from treated urban wastewater by using potassium clinoptilolite impregnated hydrated metal oxides as N-P-K fertilizer. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 3519–3526. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2016.07.031>

Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A., Armijos, C., & Cortina, J. L. (2015). Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 271, 204–213. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.03.003>

Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A., & Cortina, J. L. (2017). Simultaneous nutrients (N,P) removal by using a hybrid inorganic sorbent impregnated with hydrated manganese oxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.030>

Hankins, N. P., Pliankarom, S., & Hilal, N. (2004). Removal of NH_4^+ ion from NH_4Cl solution using clinoptilolite: an equilibrium ion exchange study on the removal of NH_4^+ ion from aqueous effluent using clinoptilolite. *Sep. Sci. Technol*, 39 (15), 3639–3663.

Huang, H., Xiao, D., Pang, R., Han, C., & Ding, L. (2014). Simultaneous removal of nutrients from simulated swine wastewater by adsorption of modified zeolite combined with struvite crystallization. *Chemical Engineering Journal*, 256, 431–438. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.07.023>

Huang, H., Xiao, X., Yan, B., & Yang, L. (2010). Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1–3), 247–252. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.09.156>

Huang, Q., Liu, M., Zhao, J., Chen, J., Zeng, G., Huang, H., Tian, J., Wen, Y., Zhang, X., & Wei, Y. (2018). Facile preparation of polyethylenimine-tannins coated SiO_2 hybrid materials for Cu^{2+} removal. *Applied Surface Science*, 427, 535–544. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.08.233>

Jmayai, A., Hermassi, M., Alouani, R., Cortina, J. L., & Amara, A. B. H. (2018). Characterization of natural Yemeni zeolites as powder sorbents for ammonium valorization from domestic waste water streams using high rate activated sludge processes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(6), 1748–1756. <https://doi.org/10.1002/JCTB.5550>

Jorgensen, T. C., & Weatherley, L. R. (2003). Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. *Water Research*, 37(8), 1723–1728. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00571-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00571-7)

Lei, L., Li, X., & Zhang, X. (2008). Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. *Separation and Purification Technology*, 58(3), 359–366. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2007.05.008>

Liang, Z., & Ni, J. (2009). Improving the ammonium ion uptake onto natural zeolite by using an integrated modification process. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 52–60. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.11.002>

Lin, H., Liu, Q. L., Dong, Y. B., He, Y. H., & Wang, L. (2015). Physicochemical properties and mechanism study of clinoptilolite modified by NaOH. *Microporous and Mesoporous Materials*, 218, 174–179. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2015.07.017>

Liu, C., Wang, Q., Huang, F., & Zhang, J. (2016). Removal of phosphorus from anaerobic membrane bioreactor effluent by ion exchange resin. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 51(17). <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1210641>

Liu, Q., Lin, H., Dong, Y., & He, Y. (2018). Anion Effect and Mechanism of Sodium Modified Clinoptilolite for Ammonia Nitrogen Removal from Aqueous Solution. *Environmental Engineering Science*, 35(7), 710–719. <https://doi.org/10.1089/EES.2017.0276>

Mazloomi, F., & Jalali, M. (2016). Ammonium removal from aqueous solutions by natural Iranian zeolite in the presence of organic acids, cations and anions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1664–1673. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2015.11.031>

Millar, G. J., Winnett, A., Thompson, T., & Couperthwaite, S. J. (2016). Equilibrium studies of ammonium exchange with Australian natural zeolites. *Journal of Water Process Engineering*, 9, 47–57. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2015.11.008>

Moussavi, G., Talebi, S., Farrokhi, M., & Sabouti, R. M. (2011). The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1159–1169. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.05.016>

Sancho Lacalle, I. (2018). Towards the wastewater treatment plant of the future : integration of carbon redirection and nitrogen recovery technologies. Universitat Politècnica de Catalunya.

Seco, A., Aparicio, S., González-Camejo, J., Jiménez-Benítez, A., Mateo, O., Mora, J. F., Noriega-Hevia, G., Sanchis-Perucho, P., Serna-García, R., Zamorano-López, N., Giménez, J. B., Ruiz-Martínez, A., Aguado, D., Barat, R., Borrás, L., Bouzas, A., Martí, N., Pachés, M., Ribes, J., ... Ferrer, J. (2018). Resource recovery from sulphate-rich

sewage through an innovative anaerobic-based water resource recovery facility (WRRF). <https://doi.org/10.2166/wst.2018.492>

Sica, M., Duta, A., Teodosiu, C., & Draghici, C. (2014). Thermodynamic and kinetic study on ammonium removal from a synthetic water solution using ion exchange resin. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(2). <https://doi.org/10.1007/s10098-013-0625-3>

Sprynskyy, M., Lebedynets, M., Terzyk, A. P., Kowalczyk, P., Namieśnik, J., & Buszewski, B. (2005). Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(2), 408–415. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2004.10.058>

Thornton, A., Pearce, P., & Parsons, S. A. (2007). Ammonium removal from solution using ion exchange on to MesoLite, an equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, 147(3), 883–889. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.01.111>

Wang, Y., Liu, S., Xu, Z., Han, T., Chuan, S., & Zhu, T. (2006). Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 735–740. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.01.002>

Weatherley, L. R., & Miladinovic, N. D. (2004). Comparison of the ion exchange uptake of ammonium ion onto New Zealand clinoptilolite and mordenite. *Water Research*, 38(20), 4305–4312. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2004.08.026>

Wen, D., Ho, Y. S., Xie, S., & Tang, X. (2007). Mechanism of the Adsorption of Ammonium Ions from Aqueous Solution by a Chinese Natural Zeolite. [Http://Dx.Doi.Org/10.1080/01496390600854636](http://Dx.Doi.Org/10.1080/01496390600854636), 41(15), 3485–3498. <https://doi.org/10.1080/01496390600854636>

Yin, H., & Kong, M. (2014). Simultaneous removal of ammonium and phosphate from eutrophic waters using natural calcium-rich attapulgite-based versatile adsorbent. *Desalination*, 351, 128–137. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2014.07.029>

Zhang, X., & Liu, Y. (2021). Circular economy-driven ammonium recovery from municipal wastewater: State of the art, challenges and solutions forward. *Bioresource Technology*, 334, 125231. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.125231>

Zhou, C., An, Y., Zhang, W., Yang, D., Tang, J., Ye, J., & Zhou, Z. (2021). Inhibitory effects of Ca²⁺ on ammonium exchange by zeolite in the long-term exchange and NaClO–NaCl regeneration process. *Chemosphere*, 263, 128216. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.128216>

8.6 Material suplementario



Figura S 8.1. Detalle de la zeolita natural de 0.5-1.0 mm



Figura S 8.2. Detalle de la zeolita natural de 0.6-1.8 mm

Capítulo 8. Caracterización del material de relleno (adsorbente) de las columnas de intercambio catiónico para la recuperación del nitrógeno del permeado de ultrafiltración del agua residual

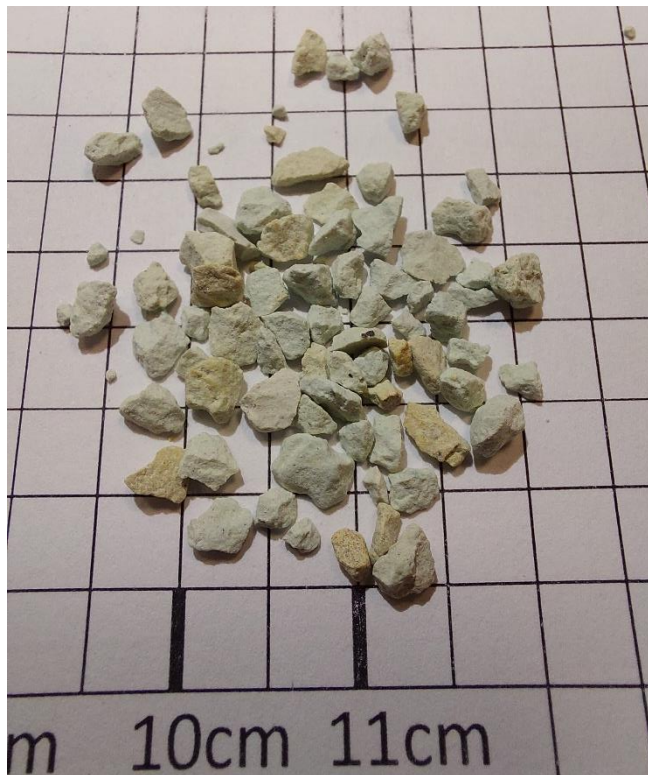


Figura S 8.3. Detalle de la zeolita natural de 1.0-2.5 mm

**Capítulo 9. Recuperación del nitrógeno del permeado
de ultrafiltración mediante columnas de intercambio
catiónico**

9. RECUPERACIÓN DEL NITRÓGENO DEL PERMEADO DE ULTRAFILTRACIÓN MEDIANTE COLUMNAS DE INTERCAMBIO CATIÓNICICO

9.1 Introducción

Una vez caracterizado el material adsorbente que se seleccionó por ser el más idóneo para la recuperación del nitrógeno del permeado de Ultrafiltración del agua residual urbana, se procedió a trabajar con en columnas de intercambio catiónico. El objetivo de este capítulo es determinar experimentalmente las mejores condiciones para generar una corriente que pueda ser tratada posteriormente mediante un contactor de membranas para recuperar el amonio. En estos ensayos se estudió la influencia de dos variables de trabajo, como son el caudal de tratamiento y la concentración de amonio en la entrada, en el volumen máximo de tratamiento antes de alcanzar el punto de ruptura. También se realizó un conjunto de ensayos similares para conocer la concentración de la solución regenerante así como el caudal de tratamiento más adecuado. En este caso las variables sobre las que se observó el efecto fueron el porcentaje de recuperación de amonio y la concentración de amonio en la corriente de salida. Tanto para la etapa de adsorción hasta alcanzar la saturación como de regeneración se realizó un seguimiento del pH y de la conductividad del efluente como posibles medidas indirectas para monitorizar el funcionamiento del proceso de intercambio.

9.2 Materiales y métodos

9.2.1 Montaje experimental

Para los ensayos en columna se dispuso de dos montajes similares (Figura 9.1). Cada montaje contenía una bomba peristáltica LLG-uniPeristalticPUMP 3 que permitía bombear, o bien el permeado de UF en la etapa de adsorción o el regenerante en la etapa de regeneración. Además, su caudal variable permitió trabajar a diferentes tiempos de contacto con el lecho (EBCT de las siglas en inglés *Empty Bed contact time*).

Las columnas eran de 250 ml de volumen que trabajaban alimentándose por el inferior y vaciándose por rebose. Mediante un ensayo previo (ver apartado 9.3.1) se pudo obtener las propiedades de estas columnas (recogidas en la Tabla 9.1) donde se calculó un volumen de lecho, (BV, de sus siglas en inglés *Bed Volume*). Ambas columnas estaban rellenas con la zeolita de Zeocem de 0.5-1.0 mm activadas previamente con NaOH de la misma manera que se explica en el apartado 8.3.2 del capítulo 8. El registro del volumen de tratamiento se realizaba mediante una balanza conectada al ordenador de control.

Tabla 9.1. Propiedades de las columnas

Parámetro	Valor
Altura	20 cm
Diámetro	4 cm
Masa zeolita	217 g
Volumen vacío	250 ml
Porosidad	0.44
BV	111 ml

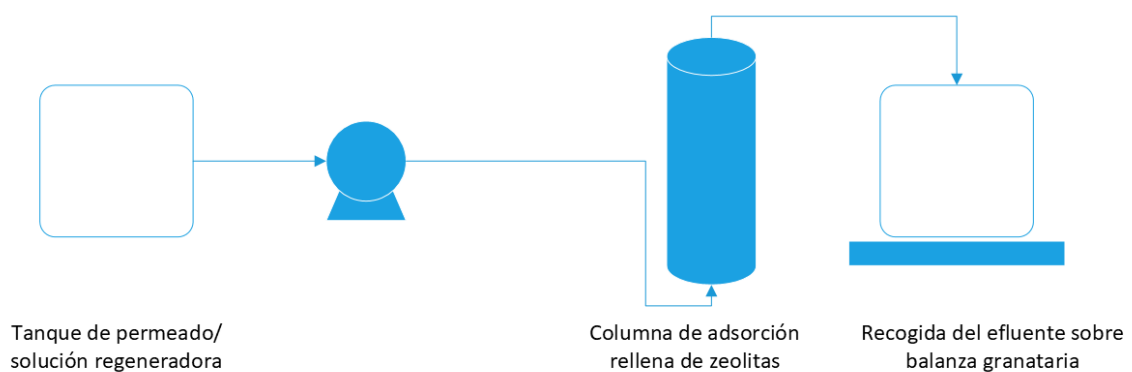


Figura 9.1. Montaje experimental de las columnas de adsorción

9.2.2 Caracterización de la columna de trabajo

Para poder conocer el volumen de fluido que presenta la columna una vez rellena de zeolita (BV) se realizó un ensayo específico. Para ello se trabajó a un caudal conocido y

se calculó el tiempo que necesitaba el fluido para recorrer la columna rellena. Para conocer este tiempo, se comenzó bombeando agua destilada, sin conductividad, y cuando se comprobó que toda la columna estaba completamente sumergida, se añadió una solución de Na_2SO_4 de 15mS/cm de conductividad. Mediante el registro en continuo de la conductividad en el efluente se pudo conocer el tiempo que ha necesitado esta solución salina para recorrer la columna. Debido a que la columna no sigue un comportamiento de flujo pistón perfecto, sino que hay cierto grado de difusión y caminos preferenciales, el incremento de la conductividad presenta una forma sigmoïdal, por lo que se establece como tiempo final, el tiempo para el que la conductividad es la mitad del valor de entrada.

Sin embargo, con este ensayo no se diferencia entre el tiempo que pasa la corriente salina en la columna y el que pasa en las conducciones, desde el tanque de alimento hasta que entra en la columna. Para conocer este otro tiempo se empleó una solución con ferroína, un indicador de color rojo intenso. De esta manera se puede ir visualizando el recorrido de esta solución y anotar el tiempo que emplea desde que es aspirada hasta que llega a la base de la columna. Este tiempo (tiempo en las conducciones), es restado al tiempo obtenido mediante el método de la conductividad (tiempo total) para así obtener el tiempo que el fluido pasa únicamente en la columna. Conociendo el caudal de trabajo y el tiempo que se emplea para recorrer la columna, es posible conocer el volumen del lecho.

9.2.3 Ensayos adsorción

Para conocer el efecto de la concentración del amonio en el influente, así como del EBCT de trabajo, sobre la capacidad de adsorción de amonio (q_{ads}) se realizó un diseño factorial de dos factores (concentración del amonio en el influente y EBCT) y tres niveles para cada factor, dando un total de 9 ensayos. En cuanto al amonio influente, dado que se trabajó con permeado de la ultrafiltración, se trabajó con la concentración de amonio que presentaba el permeado en los momentos de realizar los ensayos (27 mg N- NH_4/L), así como el doble y la mitad de dicha concentración. De la misma forma que se hizo con los ensayos de las isotermas, cuando se quiso incrementar la concentración de N- NH_4 se empleó NH_4Cl y agua de grifo para reducir la concentración (ya que como se analizó en el capítulo anterior, el agua de grifo presenta una concentración de cationes muy similar a la medida en el permeado de UF). En cuanto al valor de EBCT, tras una búsqueda bibliográfica (Canellas et al., 2019a; Huang et al., 2020; Guida et al., 2021; Xi et al., 2022) se estableció un valor de partida de 6.9 min, y de manera análoga a la concentración de amonio se trabajó con su doble y la mitad de este valor. Este trabajo experimental se planificó pensando en la calibración del modelo a desarrollar y su posterior validación. De esta manera se planteó el siguiente conjunto de ensayos (Tabla 9.2).

Tabla 9.2. Ensayos de adsorción en columna

Ensayo	EBCT (min)	BV/h	C ₀ (mg N-NH ₄ /L)
A1	3.4	17.5	14
A2	6.9	8.7	14
A3	13.8	4.4	14
A4	3.4	17.5	27
A5	6.9	8.7	27
A6	13.8	4.4	27
A7	3.4	17.5	54
A8	6.9	8.7	54
A9	13.8	4.4	54

Con el fin de mantener lo más homogénea posible la matriz del agua de trabajo, se acumularon grandes cantidades de permeado al que se le añadió Aliltiurea como inhibidor de la nitrificación, ya que en ensayos previos se observó que parte del amonio del permeado recogido se oxidaba hasta NO_x durante su almacenamiento. Con la adición de este inhibidor no se observó alteración en la concentración de N-NH₄ durante su almacenaje.

Para poder obtener un dato de capacidad de adsorción (q_{ads}) comparable entre los ensayos, se estableció como valor de referencia la q_{ads} obtenida cuando se comienza a detectar amonio en el efluente (se fijó un valor de 0.5 mg N-NH₄/L). Para obtener q_{ads} se ha empleado la siguiente ecuación:

$$q_{ads} = \frac{C_0 \int_0^{V_{fin}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dV}{w} \quad \text{Ec 9.1}$$

Donde q_{ads} es la capacidad de adsorción de amonio para el tiempo seleccionado (mg N-NH₄/g adsorbente); C₀ es la concentración de amonio en el momento inicial y C la concentración de amonio en el medio para un determinado volumen de permeado tratado (mg N-NH₄/L); V es el volumen de permeado tratado (L); w es el peso en seco del adsorbente empleado (g).

Las condiciones del ensayo A4 fueron escogidas para realizar un análisis de los cationes presentes en el efluente, así como un seguimiento de la evolución del pH y la conductividad.

9.2.4 Modelos de adsorción

Una vez realizados los 9 ensayos experimentales a diferentes C_0 y Q y obteniendo la curva de ruptura para cada uno de ellos, se procedió a ajustar los valores obtenidos a varios modelos matemáticos, para que una vez calibrado y validado, poder predecir el comportamiento de la columna de adsorción bajo diferentes condiciones de trabajo.

De entre los modelos encontrados en bibliografía se seleccionaron tres modelos cinéticos, el modelo de Thomas, el modelo de Bohart-Adams y el modelo de Yoon y Nelson.

El modelo de Thomas fue desarrollado en 1944 y es uno de los modelos generales más empleados para representar el comportamiento de una columna (Lin et al., 2013). Este modelo muestra un buen ajuste si los ensayos de isoterma han mostrado una buena correlación con el modelo de Langmuir. El modelo de Thomas asume que no hay dispersión axial y que la adsorción sigue cinéticas de segundo orden y es reversible (Singh et al., 2017). Con un buen ajuste de este modelo se puede obtener la curva de ruptura de la columna y la capacidad de adsorción máxima. El modelo de Thomas linealizado viene explicado por la ecuación 9.2:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{th} \cdot q_{0(th)} \cdot m}{Q} - \frac{k_{th} \cdot C_0}{Q} \cdot V_t \quad \text{Ec 9.2}$$

Donde C_0 es la concentración en el influente (mg/L), C_t es la concentración del efluente al tiempo t (mg/L), m es la masa del adsorbente (g), k_{th} es la constante de Thomas (mL/min * mg), $q_{0(th)}$ la capacidad máxima de adsorción en el equilibrio (mg/g), Q el caudal de tratamiento (mL/min) y V_t es el volumen tratado al tiempo t . De la representación lineal de $\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$ vs V se obtienen los valores de k_{th} y $q_{0(th)}$.

El modelo de Bohart-Adams asume que la velocidad de adsorción es proporcional a la capacidad de adsorción residual del adsorbente y la concentración del adsorbato (Trgo et al., 2011). Su ecuación general es la desarrollada en la ecuación 9.3.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \ln\left(e^{\frac{k_{BA} \cdot q_{BA} \cdot H}{v}} - 1\right) - k_{BA} \cdot C_0 \cdot t \quad \text{Ec 9.3}$$

Donde K_{BA} es la constante de Bohart-Adams (L/mg min), H es la altura del lecho de la columna (cm), v es la velocidad lineal del flujo (cm/min) y t el tiempo (min)

Sin embargo, debido a que el término exponencial suele ser mucho mayor que 1 y que principalmente se emplea para describir la parte inicial de la curva de ruptura ($C < 0.15 C_0$), la ecuación 9.3 puede describirse mediante la siguiente expresión (ecuación 9.4)

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{BA} \cdot C_0 \cdot t - k_{BA} \cdot q_{BA} \cdot \frac{H}{v} \quad \text{Ec 9.4}$$

Mediante la representación lineal de $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right)$ vs t se pueden obtener los dos parámetros a calibrar de este modelo.

Una vez ajustado este modelo es posible calcular la altura mínima (Z_0 , en cm) que debe tener el lecho para que la concentración de amonio del efluente sea igual a la consigna de amonio establecida (C_b) cuando $t=0$ mediante la fórmula (ecuación 9.5). Es decir, si se establece un valor de C_b de 0.5 mg N-NH₄/L, podemos calcular la altura mínima de la columna que permite una completa retención del amonio del permeado desde el primer momento para ese caudal de trabajo.

$$Z_0 = \frac{v}{k_{BA} \cdot q_{BA}} \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) \quad \text{Ec 9.5}$$

El último modelo ajustado, el modelo de Yoon y Nelson, es un modelo más simple que necesita menos datos experimentales para su ajuste y menos información sobre las características del adsorbato, el tipo de adsorbente y las propiedades físicas del lecho (Aksu & Gönen, 2004). Este modelo contempla la adsorción en función de la probabilidad de penetración del adsorbato en el adsorbente y permite obtener el tiempo al que se alcanzará el 50% de la capacidad máxima de adsorción. La ecuación por la que viene definido es la siguiente (ecuación 9.6):

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN} \cdot (t - \tau) \quad \text{Ec 9.6}$$

Dónde k_{YN} es la constante de Yoon-Nelson (min^{-1}) y τ es el tiempo al que tiene lugar el 50% de la saturación de la columna (min).

Para conocer el grado de ajuste de los modelos a los datos experimentales se aplicará nuevamente la raíz del error cuadrático medio (RMSE) definida como (ecuación 9.7):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N (q_{exp,i} - q_{eth,i})^2} \quad \text{Ec 9.7}$$

Donde N es el tamaño de la muestra (adimensional); $q_{exp,i}$ es la capacidad de adsorción experimental para el tiempo i y $q_{eth,i}$ es la capacidad de adsorción teórica obtenida mediante el modelo a evaluar (mg N-NH₄/g adsorbente).

9.2.5 Ensayos regeneración

Para el estudio de la regeneración se realizó un conjunto de 5 ensayos, distribuidos en dos series. Una primera formada por ensayos realizados a un mismo EBCT (27.5 min) donde se trabajó con una concentración de NaOH de 0.05, 0.1 y 0.2M. Con la concentración de NaOH seleccionada tras la primera serie (0.1M en base a las conclusiones extraídas), se hizo un barrido de EBCT (de 6.9 a 27.5 min). De esta manera obtenemos los 5 ensayos descritos en la Tabla 9.3. Para evitar que otras variables, como la cantidad de amonio retenido, pudieran afectar a la hora de analizar los resultados, las columnas se saturaron todas en las mismas condiciones; se trabajó con un EBCT de 3.4 minutos al haber observado en los ensayos de adsorción que este valor permitía un tiempo de contacto adecuado para el intercambio catiónico. No se eligió un EBCT de carga optimizado, sino el mayor caudal de trabajo estudiado, ya que el objetivo es conocer cómo afectan las variables de estudio a la capacidad de recuperación y concentración de amonio obtenida. A continuación se procedió a calibrar y validar el modelo, lo que permitió seleccionar las condiciones de operación en carga y regeneración óptimas. La concentración de amonio en el influente fue 20.8 mg N-NH₄/L al ser la concentración que presentaba el permeado en esos momentos.

Tabla 9.3. Condiciones experimentales de los ensayos de regeneración en columna

	EBCT (min)	BV/h	NaOH (M)
R1	27.5	2.2	0.05
R2	27.5	2.2	0.1
R3	27.5	2.2	0.2
R4	13.9	4.3	0.1
R5	6.9	8.7	0.1

Se tomaron las condiciones del ensayo R2 para observar el comportamiento de los cationes presentes en el efluente, así como un seguimiento de la evolución del pH y la conductividad.

Debido a que el efluente de la regeneración presenta una elevada concentración de amonio a un pH elevado (por encima de 11.5), gran parte del amonio se presenta bajo su forma amoniacal, por lo que se tuvo que realizar un muestreo que redujese al mínimo la pérdida de nitrógeno mediante el *stripping*. Para ello se emplearon tubos de muestreo de 12ml con tapón que se llenaron hasta el rebose y las muestras se fueron analizando instantáneamente tras su toma.

Para calcular la capacidad de desadsorción del regenerante en cada ensayo se ha empleado la ecuación 9.8:

$$q_{des} = \frac{\int_0^{V_{reg}} C dV}{w} \quad \text{Ec 9.1}$$

Donde V_{reg} es el volumen de regenerante empujado y C es la concentración de amonio registrada en el efluente cuando el volumen tratado es igual a V_{reg} .

9.3 Resultados

9.3.1 Caracterización columna

Los dos ensayos realizados con Na_2SO_4 mostraron un comportamiento similar de la variación de la conductividad, ya que en ambos casos el valor de $t/2$ para el cual la conductividad es la mitad del valor máximo alcanzado es próximo a los 8 minutos (Figura 9.2). Es decir, el fluido toma unos 480 segundos en recorrer todo el montaje: desde el tanque de alimentación hasta el depósito donde se recoge el efluente. Mediante la técnica de la ferroína se pudo hacer un seguimiento visual del desplazamiento del fluido a través del montaje, anotando el tiempo que emplea en recorrer las conducciones. Este tiempo fue bastante similar en ambos casos, 110-120 segundos.

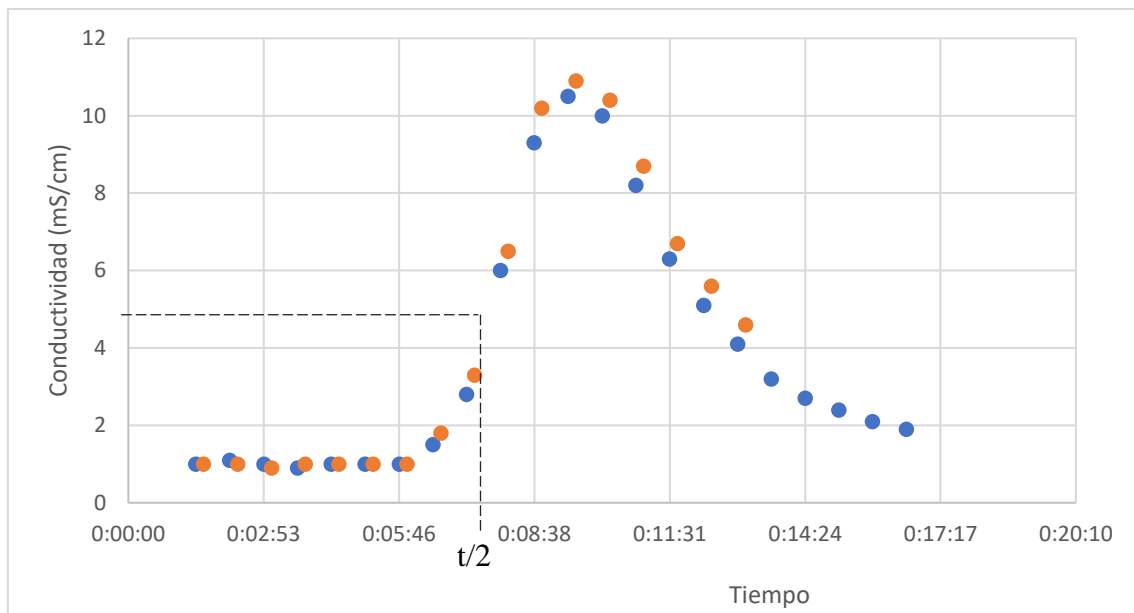


Figura 9.2. Evolución de la conductividad a lo largo del tiempo en los ensayos de cálculo de BV

Conociendo el tiempo que transcurre el fluido en todo el montaje (≈ 480 segundos), el tiempo que emplea únicamente para las conducciones (≈ 115 segundos) y el caudal de trabajo (18 ml/min), podemos afirmar que el volumen de lecho (BV) de nuestra columna es de 110 ml.

9.3.2 Ensayos de adsorción

Para poder comparar el valor de la capacidad de adsorción de cada ensayo se estableció como valor final del ensayo una concentración de 0.5 mg N-NH₄/L en el efluente.

Además, de esta manera es posible conocer la capacidad de adsorción de la columna en las condiciones de vertido más restrictivas (todas las curvas de adsorción se encuentran representadas en las Figuras S1-S5 del material suplementario).

Mediante el análisis de la curva del ensayo A8 ($C_0 = 54 \text{ mg N-NH}_4/\text{L}$ y $Q = 8.7 \text{ BV/h}$) podemos visualizar las distintas etapas que presenta la adsorción en columnas de intercambio catiónico (Figura 9.3). Como se observa, al principio todo el amonio del permeado es retenido en la columna (Fase I), esto es debido a que el EBCT permite un suficiente tiempo de contacto teniendo en cuenta que en estos momentos toda la columna presenta centros activos de intercambio de Na^+ por NH_4^+ . A medida que el amonio se va reteniendo en la zeolita, la cantidad de centros activos va disminuyendo en las capas inferiores, llegando algunas saturarse. Cuando esto ocurre, una parte del amonio no puede ser retenido en la columna y se comienza a registrar N-NH_4 en el efluente (Fase II). Como la cantidad de centros activos disminuye a medida que el permeado es tratado, la concentración de amonio que se registra en el efluente cada vez es mayor, hasta que finalmente toda la zeolita de la columna se encuentra saturada y la concentración de amonio en el efluente va a tender a alcanzar el valor del alimento (Fase III).

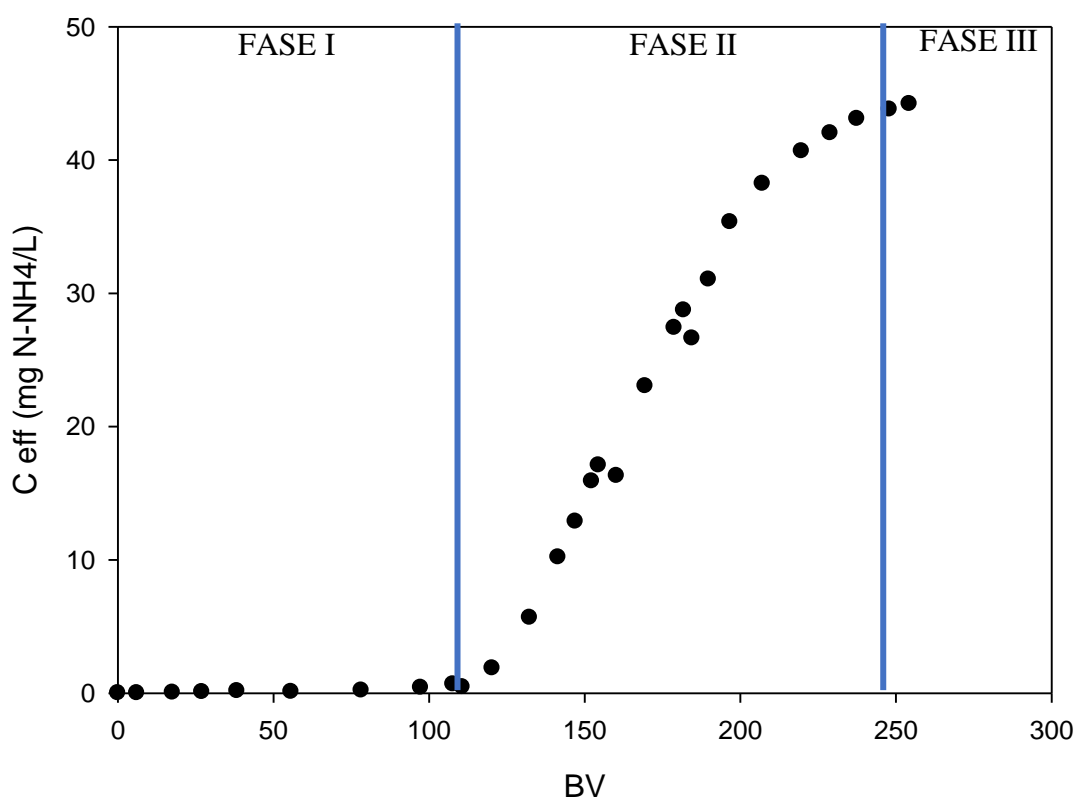


Figura 9.3. Representación del comportamiento del amonio a lo largo del tiempo. Para A8

Efecto del caudal de tratamiento

Analizando los resultados obtenidos y expuestos en la Figura 9.4, se observa que un mayor tiempo de contacto permite mejorar la capacidad de adsorción de la zeolita. Cuando se pasa de trabajar con un caudal de 17.5 BV/h a 4.4 BV/h, la capacidad de adsorción se ve incrementada en un 25% (para los ensayos con $C_o = 27$ y 54 mg N-NH₄/L). Esto se debe a que la velocidad de transferencia de masa es dependiente del gradiente de concentración entre el amonio en la matriz y en la superficie del sólido. A medida que la zeolita se va saturando en amonio, este gradiente se reduce y con ello la velocidad de intercambio. Por lo que a mayor tiempo de contacto del permeado con las zeolitas (EBCT) se logra que la adsorción del amonio sea completa a también a menores velocidades de intercambio, es decir, se logra que la zeolita siga reteniendo todo el amonio incluso a bajos gradientes de concentración, ya que dispone de un mayor tiempo para poder realizar el intercambio catiónico.

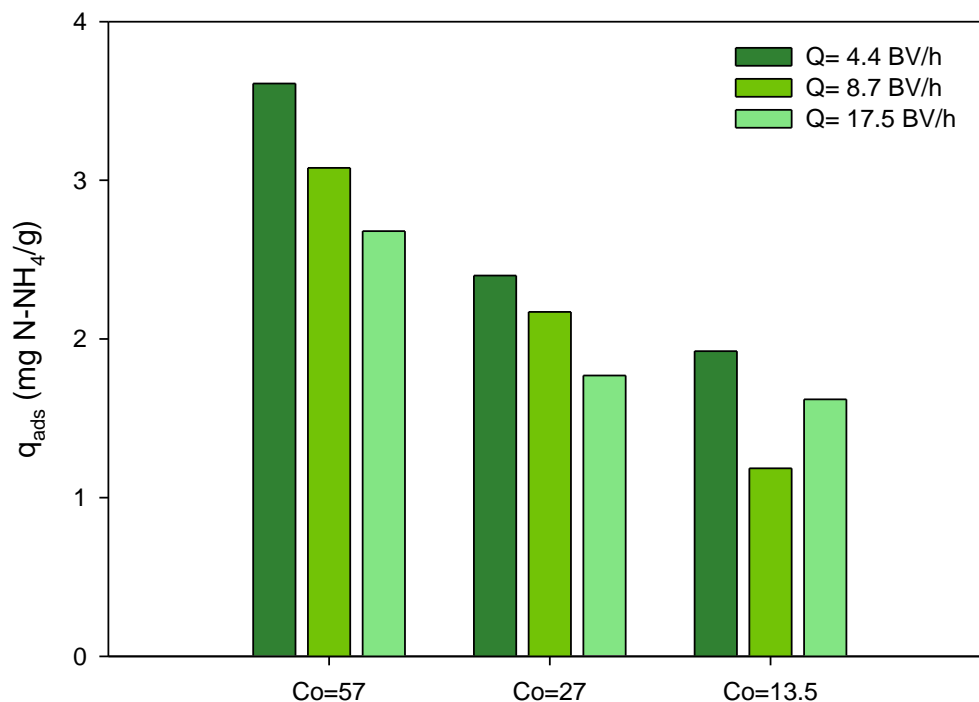


Figura 9.4. Capacidad de adsorción de cada ensayo cuando el amonio en el efluente es 0.5 mg N-NH₄/L, agrupado por la concentración de entrada

La mayoría de los autores han detectado un comportamiento análogo al obtenido con nuestros datos. En el caso de Malovanyy et al. (2013a), reducir el caudal de 31.2 BV/h a 17.1 BV/h mejoró la adsorción de 4.0 mg/g a 8.0 mg/g. En consonancia están los resultados de Sprynskyy et al. (2005) donde observó una mejora del 30% y del 220% al cambiar el caudal de trabajo de 39 BV/h a 26 y 7.7 BV/h, respectivamente. Rahmani et al. (2004) detectó un cambio en el rendimiento menos acusado, al reducir en solo un 11%

el rendimiento cuando subió el caudal de tratamiento de 5 BV/h a 15 BV/h. Deng et al. (2014) también observó una reducción más discreta, al reducir de 3.1 mg/g a 2.9 mg/g cuando se pasó de un caudal de 4 BV/h a 8 BV/h. Este comportamiento no es exclusivo de las zeolitas naturales como adsorbente ni del amonio, ya que Paul Chen et al. (2002) registraron una reducción del 35% en la capacidad de adsorber amonio de una resina catiónica fuerte al pasar de un caudal de 8 a 24 BV/h y Singh et al. (2017), mientras trabajaba con una columna rellena de un aerogel de óxido de grafeno para retener Cr (VI) del agua, observó una reducción del 11% al multiplicar el caudal de trabajo por 3.

No solo hay que observar la mejora de rendimiento como parámetro para seleccionar un caudal de tratamiento, también hay que considerar los costes asociados a incrementar los tiempos de residencia del agua a tratar dentro de las columnas de intercambio. De hecho, en nuestros ensayos hemos visto una mejora del 35% del amonio adsorbido (en los ensayos con C_0 de 27 y 54 mg N-NH₄/L) cuando el EBCT se ha multiplicado por 4. Por lo que será necesario estudiar si las mejoras en el rendimiento con las zeolitas compensan los costes asociados a incrementar el número de módulos de columnas necesarias para tratar un mismo caudal cuando se incrementa el EBCT. Este estudio está realizado en el capítulo 10.

Efecto de la concentración de amonio en el influente

El efecto de la concentración de amonio en el influente presentó un comportamiento similar al observado en bibliografía, ya que cuanto más concentrado en amonio está el agua a tratar, mayor adsorción se observa. Respecto a los valores de capacidad de adsorción obtenidos con una concentración de amonio de 27mgN-NH₄/L, cuando la concentración de amonio en la entrada se duplicó, la capacidad de adsorción se incrementó entre un 40-50% según el caudal de trabajo, mientras que cuando la concentración fue la mitad, la capacidad de adsorción se vio reducida en un 45%-20% (Figura 9.5). En este sentido, Zheng et al. (2008) observaron un reducción de la q_{ads} de 22 a 17.9 mg/g cuando la concentración de amonio en la entrada se redujo de 80 a 30 mg N-NH₄/L. Ellersdorfer (2018) reportó un comportamiento similar cuando incrementó la concentración de entrada 2.5 veces y obtuvo 1.8 veces de capacidad de adsorción. Esto se debe fundamentalmente a que cuanto mayor es la concentración de amonio en el fluido, mayor es el gradiente que existe respecto a la concentración en la zeolita en los momentos iniciales. Esto provoca que la fuerza impulsora sea mayor cuanto mayor es la concentración de amonio en el permeado. A pesar de que la concentración de amonio en la entrada no es un parámetro operacional que se pueda modificar, es necesario tenerlo en cuenta ya que el agua real presenta variaciones en su calidad a lo largo del día y del año. Por lo que es importante conocer cuál será el comportamiento de la columna de intercambio en todos los escenarios posibles.

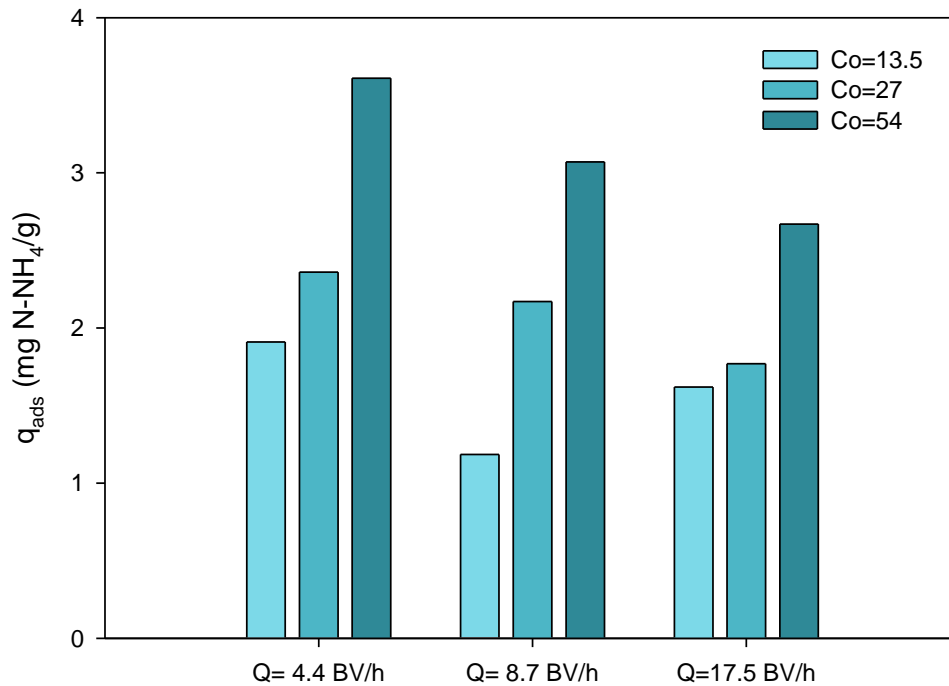


Figura 9.5. Capacidad de adsorción de amonio cada ensayo cuando el amonio en el efluente es 0.5 mg N-NH₄/L, agrupado por el caudal de trabajo

Los datos de capacidad de adsorción obtenidos son similares a los registrados por otros autores en sus ensayos en columna de adsorción cuando emplean agua real (Tabla 9.4). Tal como se puede observar en los resultados de C. Zhou et al. (2021), la presencia de cationes y otros interferentes tienen gran impacto en la capacidad de adsorción que se obtiene experimentalmente. Por lo que de la misma manera que se concluyó con los resultados de los ensayos de isotermas y la influencia de los cationes, es necesario tener en cuenta con qué tipo de influente se está trabajando para después poder comparar los resultados en unas condiciones análogas.

Tabla 9.4. Capacidades de adsorción alcanzadas por otros autores

Referencia	Material	Co (mg N-NH ₄ /L)	Q	q _{ads} (5 mg/g)
Esta tesis	Clinoptilolita 0.5-1.0mm	57	4.4 BV/h	3.61
(Ellersdorfer, 2018)	Clinoptilolita 1-2.5mm	712	1.21 BV/min	5.0
(Canellas et al., 2019b)	MesoLite 1-1.7 mm	20		5.0
(Guida et al., 2021)	Zeolita natural	8	6 BV/h	3.9
(Deng et al., 2014)	Clinoptilolita	31	4-8 BV/h	2.9-3.1
(Malovanyy et al., 2013a)	Clinoptilolita; 0.7-1.0 mm	40	17 BV/h	8.0
	Resina Purolite C104	40	50.6 BV/h	5.7
(C. Zhou et al., 2021)	Zeolita natural 3-5 mm	25	4 BV/h	6.61 (sin Ca ²⁺)
				4.48 (60 mg Ca ²⁺ /L)
			6 BV/h	5.71 (sin Ca ²⁺)
				4.00 (60 mg Ca ²⁺ /L)
			12 BV/h	4.05 (sin Ca ²⁺)
			2.85 (60 mg Ca ²⁺ /L)	
(Z. Zhou et al., 2021)	Zeolita natural 1-2mm	30	4 BV/h	3.01

9.3.3 Evolución de la conductividad durante la adsorción

Se ha estudiado la evolución de la conductividad como parámetro indirecto para controlar la duración de la fase de carga de la columna. Dado que cada ion presenta un valor de conductancia diferente, el registro de la conductividad permite observar los cambios en la presencia y concentración de iones. De esta manera, se ha buscado encontrar el punto de ruptura mediante algún cambio en esta curva.

Por lo tanto, la variación entre la conductividad a la entrada y a la salida del proceso depende de los cationes involucrados en el proceso de adsorción y de su rol (si es

adsorbido o reemplazado). Por ejemplo, Stylianou et al. (2007) emplearon columnas de adsorción para retener metales como plomo, zinc o cobre y en su caso observaron cómo la conductividad descendía de forma continua. Si analizamos los cationes involucrados en el proceso de adsorción de la columna, podemos destacar a tres cationes; el Na^+ , por ser el principal catión reemplazado, el NH_4^+ ya que es el catión que queremos retener, y el Ca^{2+} , ya que por su elevada concentración puede actuar como el principal interferente. Si tenemos en cuenta que la conductividad molar de estos cationes a 25° es de $50.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$ para el Na^+ , $73.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$ para el NH_4^+ y $106.0 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$ para el Ca^{2+} (Coury & Ph, 1999), se debería observar una reducción de $23.4 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$ cada vez que se intercambie 1 meq/L de NH_4^+ por Na^+ , si se trabajase a 25°C .

Si analizamos en conjunto los datos de conductividad, amonio y sodio (Figuras 9.6 y 9.7) podemos observar una caída inicial de la conductividad seguida por una etapa donde este valor se estabiliza. El comportamiento del sodio en el efluente sigue un comportamiento similar al de la conductividad, por lo que podemos afirmar que la variación de este parámetro está fuertemente condicionada por las variaciones del sodio. Inicialmente las zeolitas se encuentran activadas en su forma sódica, por lo que en las primeras etapas una gran cantidad de Na^+ es liberado a medida que el NH_4^+ es retenido. Este intercambio provoca la tendencia decreciente de la conductividad. Debido a que una gran cantidad de Na^+ se está liberando en estos momentos iniciales, la conductividad del efluente inicialmente es superior a la del influente. Cuando parte de la columna comienza a saturarse y se alcanza el punto de ruptura, la variación de conductividad (y también de Na^+) se ve frenada, llegando incluso a estabilizarse. Al analizar qué ocurre en torno al punto de ruptura, podemos ver cómo previamente a comenzar a saturarse la columna, la conductividad mantiene esa tendencia a la baja hasta alcanzar su valor más bajo justo en el momento de ruptura, debido al intercambio $\text{NH}_4^+ - \text{Na}^+$ (Figura 9.6). Sin embargo, una vez superado el punto donde se comienza a registrar amonio en el efluente, la cantidad de amonio que es intercambiada por sodio es cada vez menor, y la conductividad del efluente va teniendo al valor de la conductividad de entrada ($1855 \mu\text{S/cm}$) (Figura S9.6), ya que cada vez el permeado sufre menos cambios en la composición de sus cationes.

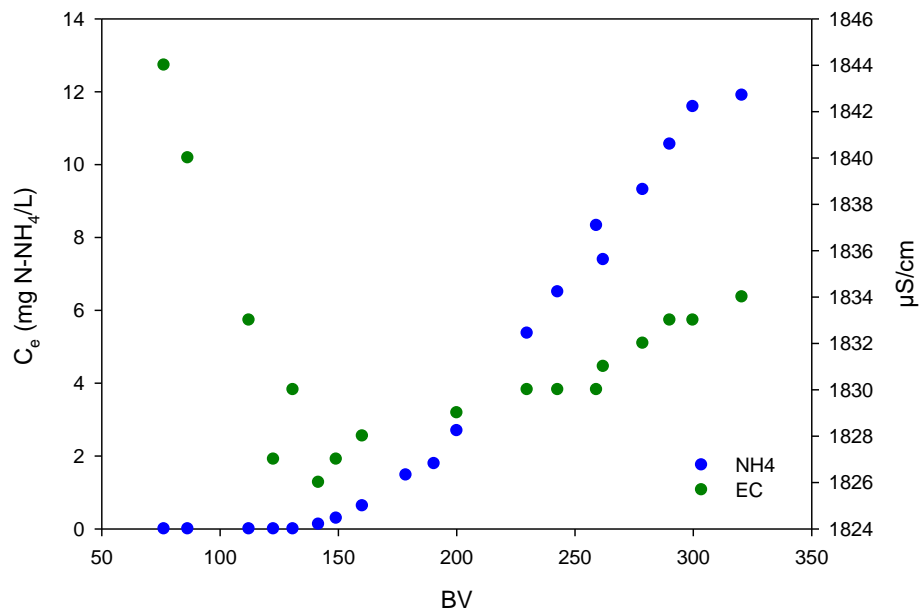


Figura 9.6. Evolución del N-NH₄ en el efluente y la conductividad durante el ensayo de adsorción

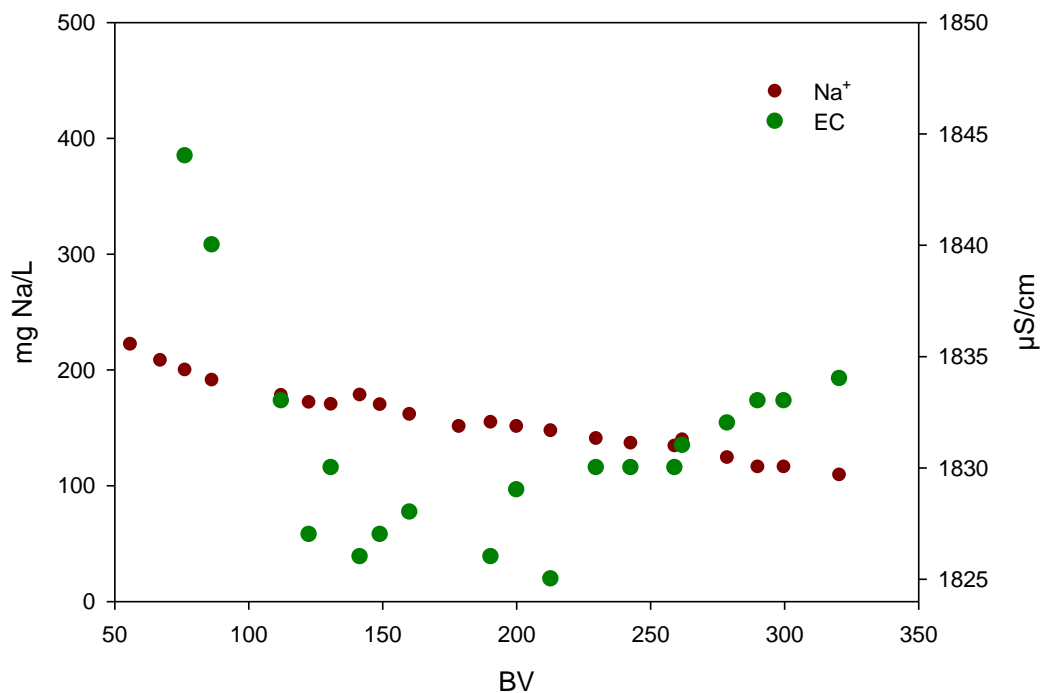


Figura 9.7. Evolución del Na⁺ en el efluente y la conductividad durante el ensayo de adsorción

De esta manera, es posible emplear la medida de la conductividad como mecanismos para detectar el punto de ruptura. Otros autores, como Malovanyy et al. (2013b) también han buscado encontrar el punto de ruptura del amonio empleando en su caso una resina

catiónica ácida fuerte. En su caso, también detectaron que el punto de ruptura de la columna se asocia al momento en que la conductividad en el efluente comienza a tender hacia los valores de conductividad de la entrada. Además, dada la importancia de la matriz cuando se trabaja con un agua real, es necesario que se realice este estudio con las distintas aguas de trabajo y no se utilicen únicamente datos bibliográficos.

9.3.4 Ensayos de regeneración

Para el estudio de la regeneración de la columna de intercambio se ha empleado NaOH como regenerante en base a los resultados obtenidos en los ensayos de regeneración en *batch* del apartado anterior. Además, hemos apoyado esta decisión en base a la información encontrada en bibliografía. En primer lugar, porque cómo ya se ha explicado, la adsorción presenta un rango óptimo de pH, siendo por encima y por debajo de este valor óptimo la capacidad de adsorción menor. Es por ello que al añadir un reactivo básico se favorece la liberación del amonio (Du et al., 2005), además que permite obtener una corriente concentrada en amonio con un pH idóneo para tratarlo después en un HFMC. Por otro lado, cuando se emplea NaCl, las concentraciones necesarias para la regeneración son mayores. Zhang et al. (2017) trabajó a 30 g/l de NaCl y Rahmani et al. (2009) a 58.44 g/L generando corrientes con alta carga salina una vez que se extrae el nitrógeno. Mientras que cuando el NaOH es empleado como reactivo las concentraciones son menores. Así Thornton et al. (2007) emplearon 5g/L y Sancho et al. (2017) 2 g/L y en nuestro caso hemos estudiado el intervalo de 2 a 8 g/l de NaOH. Aunque algunos autores han empleado otro tipo de catión para desplazar el NH_4^+ , como Guida et al. (2021) con KCl, este estudio se ha centrado en el desplazamiento con Na^+ al considerar que este catión presenta menor selectividad con esta zeolita y por lo tanto será más fácilmente reemplazable en la etapa de carga.

Inicialmente se estudió el efecto de la concentración de NaOH para un caudal de 2.2 BV/h habiendo saturado las columnas en las mismas condiciones ($C_0 = 20.8$ mg N- NH_4 /L y $Q = 17.5$ BV/h). Los resultados muestran que a medida que la concentración del regenerante se incrementa, el volumen necesario para recuperar la columna es menor y por lo tanto se puede obtener una corriente más concentrada, llegando a obtener una corriente con una concentración de 765 mg N- NH_4 /L para una concentración de regenerante de NaOH = 0.2M (Figura 9.8). Sin embargo, si analizamos la eficacia con la que el sodio reemplaza al amonio, se concluye que la concentración 0.1M permite extraer mayor cantidad de NH_4^+ por cada gramo de Na^+ empleado, 0.267 mg N- NH_4 /mg Na (Figura 9.9), posiblemente debido a que una concentración menor provoca un menor gradiente de sodio y por lo tanto, se necesita un mayor volumen de sosa para provocar el desplazamiento de toda la cantidad de sodio, mientras que para concentraciones mayores la cantidad de sodio puede llegar a ser excesiva y por lo tanto se está realizando un aporte no productivo de NaOH. Esta eficacia del uso del regenerante es superior a las obtenidas por otros autores cuando emplean NaCl (Malovanyy et al. (2013) = 0.047 mg N- NH_4 /mg Na para NaCl = 30 g/l, Rahmani et al., (2009) = 0.002 mg N- NH_4 /mg Na empleando NaCl

= 58.5 g/l o Ellersdorfer (2018) = 0.0018 mg N-NH₄/mg Na trabajando con una concentración de NaCl de 175g/l) (Tabla 9.5) . Por lo que en base a los buenos resultados en la eficacia del uso del regenerante y la capacidad para concentrar el amonio hasta 30 veces respecto a la concentración de entrada, se ha seleccionado la concentración de 0.1M.

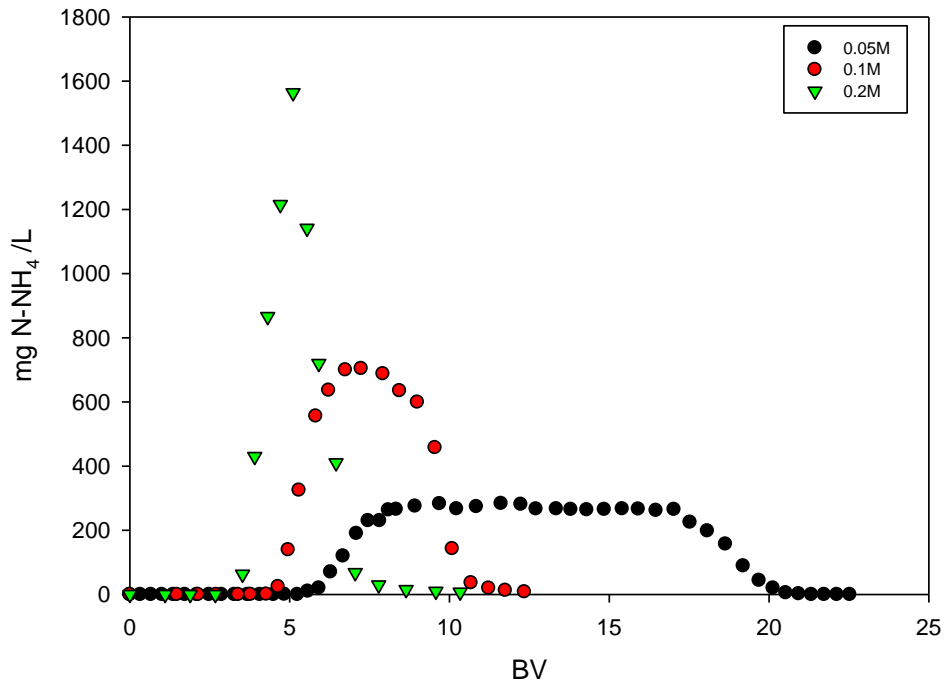


Figura 9.8. Evolución de la concentración de N-NH₄ en el efluente en los ensayos de regeneración según la concentración de NaOH

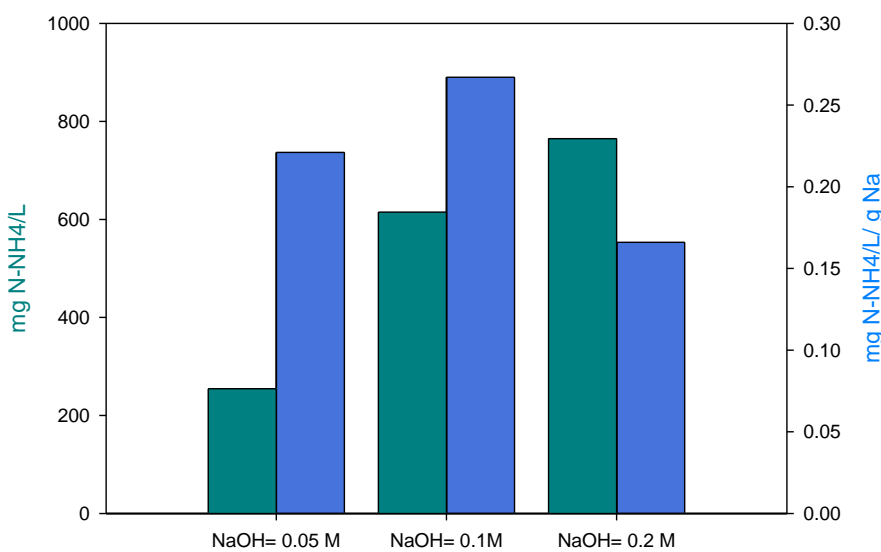


Figura 9.9. Concentración de N-NH₄ en la corriente recogida en cada ensayo de regeneración según la concentración de NaOH y eficacia de uso del regenerante

Tabla 9.5. Eficacia de uso del regenerante obtenidas por otros autores

Regenerante	Concentración	Eficacia (mg N-NH ₄ /mg Na)	Referencia
NaOH	0.1M	0.267	Esta tesis
NaCl	30 g/l	0.047	(Malovanyy et al. (2013)
NaCl	58.5 g/l	0.002	(Rahmani et al., 2009)
NaCl	175g/l	0.0018	(Ellersdorfer 2018)

Una vez seleccionada la concentración del regenerante se estudió la influencia del caudal de regeneración sobre la concentración final obtenida y la eficacia en el uso del regenerante. Se realizaron tres ensayos a diferentes caudales de trabajo, pero no se observaron diferencias significativas entre ellos (Figura 9.10). A diferencia de los ensayos de carga donde se ha visto cómo el caudal ejerce una influencia a considerar en la capacidad de retención de amonio, en este caso, para los caudales estudiados, se puede afirmar que no hay cambios en los rendimientos de recuperación de amonio. Una posible explicación podría darse teniendo en cuenta los mecanismos que gobiernan el intercambio catiónico en nuestro adsorbente. Uno de los mecanismos que rigen la velocidad de intercambio es la transferencia de materia entre la solución acuosa y el adsorbente, pero debido a la alta concentración de Na⁺ en el medio acuoso, el gradiente entre ambas fases es elevado y por lo tanto la velocidad a la que tiene lugar la transferencia de materia también es elevada, provocando que el caudal de trabajo no sea un aspecto limitante en el rendimiento (al menos para los caudales de trabajo estudiados) y la velocidad de intercambio venga delimitada por aspectos internos del adsorbente y no tanto de los parámetros operacionales. Mackinnon et al. (2003) obtuvieron unos resultados opuestos que presentan coherencia con la teoría propuesta. Debido a que trabajaron con elevadas concentraciones de amonio en alimento (500-1000 mg N-NH₄/L) mientras que la concentración de regenerante no era igual de elevada (Na₂CO₃ = 0.5M), sí que vieron que el caudal de regeneración provocaba cambios en los rendimientos, obteniendo una concentración de salida de 10.000 mg N-NH₄/L para Q= 0.5 BV/h mientras que cuando el caudal se elevó a 1.5 BV/h, la concentración fue de 4.000 mg N-NH₄/L. Esto puede deberse a que la cantidad de Na⁺ aportado no es tan elevada como para desplazar de forma inmediata a los cationes NH₄⁺ por lo que el tiempo de contacto entre el regenerante y el adsorbente es un aspecto a tener en cuenta que puede provocar cambios en la concentración de la corriente obtenida.

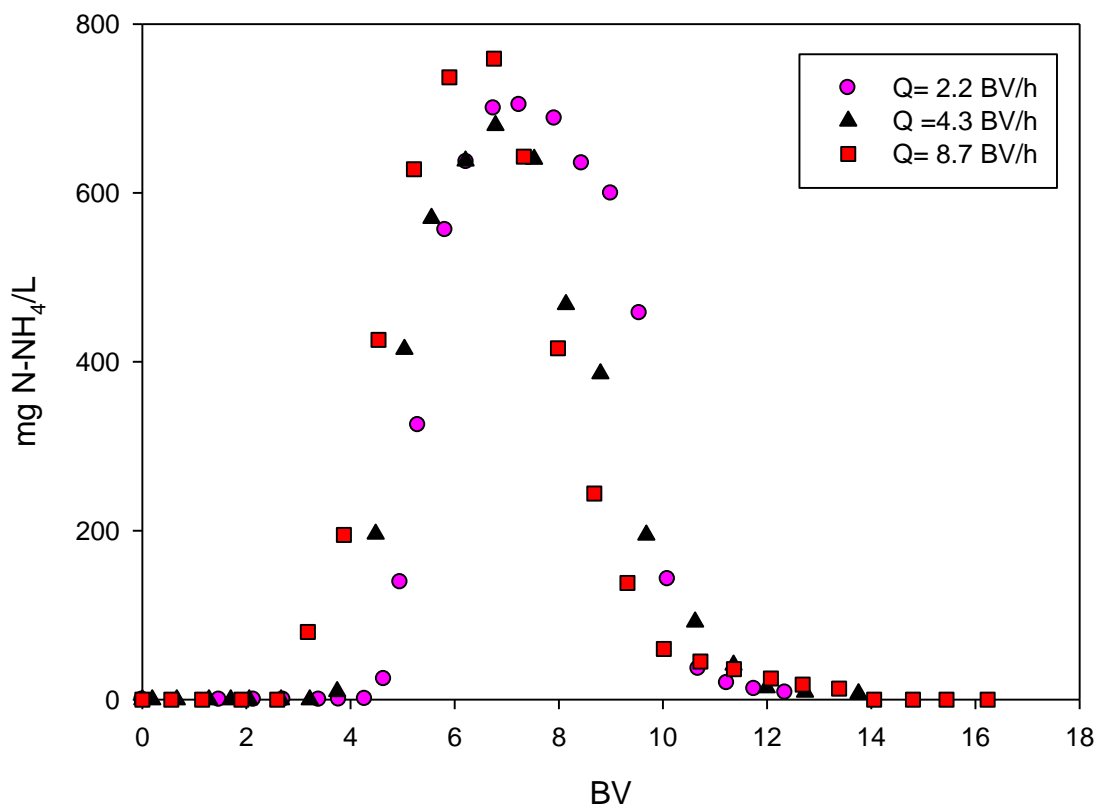


Figura 9.10. Evolución de la concentración de $N-NH_4$ en el efluente en los ensayos de regeneración según el caudal de regeneración

Como en base a nuestros resultados no hemos observado diferencias entre los tres caudales de estudio, se ha elegido el mayor caudal de trabajo (8.7 BV/h) ya que permite reducir el tiempo para regenerar la columna, sin que ello provoque una pérdida de rendimiento en la regeneración.

9.3.5 Conductividad en la regeneración

De manera análoga a como se hizo con la etapa de carga, se quiso estudiar la relación de la conductividad con el amonio y el sodio durante la fase de regeneración. En este caso el objetivo es encontrar mediante la conductividad el momento en que las zeolitas ya no pueden liberar más amonio, o al menos no en la cantidad suficiente como para asegurar que estamos concentrando la corriente. Durante este ensayo se empleó un influente con 19 mg $N-N_4/L$ para la etapa de carga. Se pueden aplicar las mismas bases teóricas explicadas anteriormente, ya que se trata de los mismos cationes.

En este caso la dependencia de la conductividad con el contenido en Na^+ de la corriente es aún más marcada (Figura 9.11). Debido a que este catión se presenta en grandes concentraciones (2300 mg Na/L en el influente) respecto al otro catión predominante, el amonio, (852 mg $N-NH_4/L$ en el momento de máxima concentración), es de esperar que

la variación de la conductividad venga marcada por la variación del sodio en el efluente. En una primera etapa (hasta tratar 7 BV), la variación de la conductividad y de la concentración de Na es prácticamente nula. Esto se debe a que todo el sodio que se está aportando está sufriendo los procesos de intercambio catiónico (transferencia entre líquido-sólidos, difusión dentro de la zeolita y finalmente desplazamiento del NH_4^+). Durante estos instantes el sodio está regenerando la columna. Al aportar el regenerante en una corriente de agua desionizada, la conductividad solo responde a los cambios de NH_4^+ en el efluente. Estos ligeros cambios se ven enmascarados por la gran variación que provoca la elevada concentración de sodio posteriormente, cuando la zeolita está completamente regenerada y todo el sodio alimentado es recogido en el efluente. Si solo se tienen en cuenta los primeros 8 BV (Figura 9.12), podemos observar claramente este ligero incremento en la conductividad a medida que el amonio se va recogiendo en el efluente. Tras esta ligera subida se empieza a observar una rápida variación, debido a que el Na^+ comienza a salir de la columna y, por lo tanto, comienza a dominar la variación de la conductividad. El sodio comienza a incrementar su concentración en el efluente a medida que la columna se va regenerando. Cuando todo el amonio ya ha sido liberado, el sodio no sufre ninguna interacción y la conductividad tiende al valor de la corriente de regeneración (21.7 mS/cm)

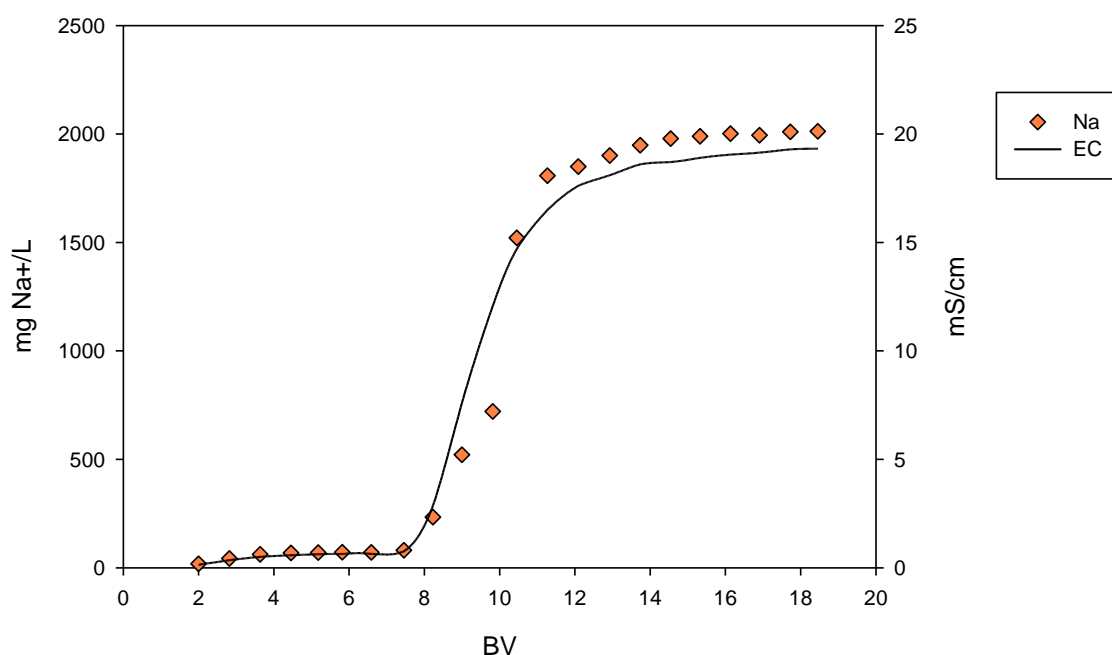


Figura 9.11. Evolución del Na^+ en el efluente y la conductividad durante el ensayo de adsorción

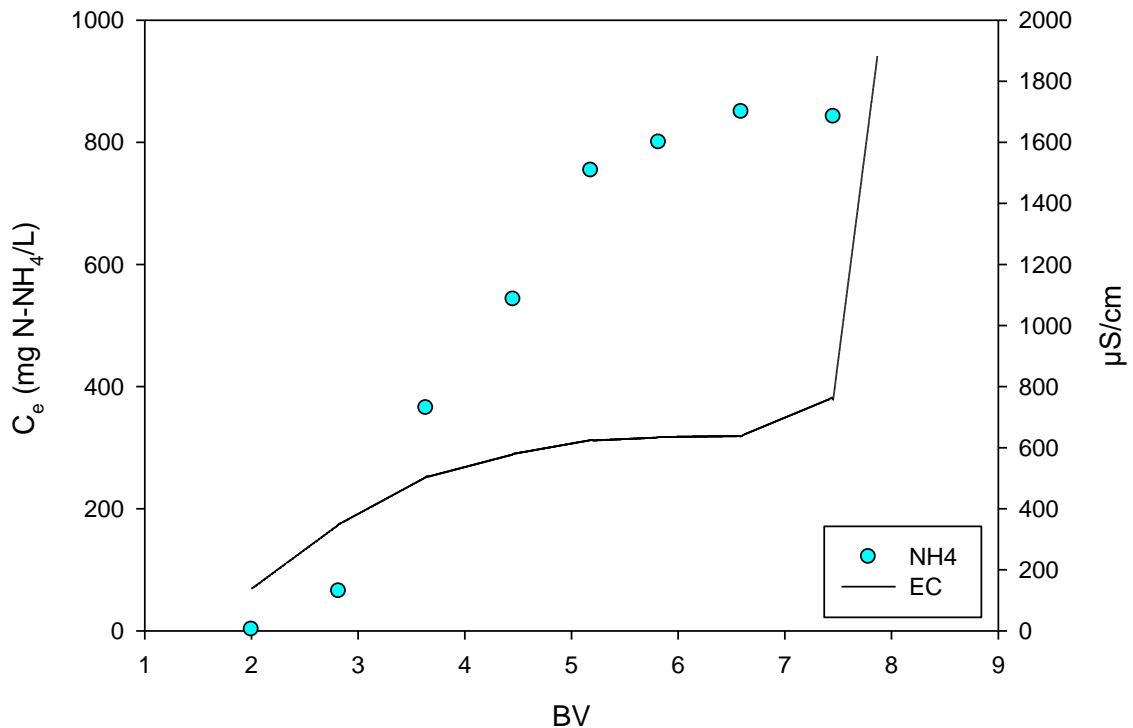


Figura 9.12. Evolución del N-NH₄ en el efluente y la conductividad durante el ensayo de regeneración antes de que la columna se regenere por completo.

Por lo tanto, es posible afirmar que cuando el sodio no está siendo retenido es porque no tiene amonio que desplazar y, de esta manera, establecer el momento en el que conviene poner fin a la fase de regeneración con la conductividad. En la Figura 9.13 se puede observar la evolución de la conductividad y el amonio durante todo el ensayo. En esta gráfica se observa cómo cuando la concentración de amonio alcanza valores cercanos a cero, la conductividad comienza a estabilizarse en el valor de entrada. Si calculamos la velocidad de cambio de la conductividad a través de su pendiente, podemos determinar y el momento en que la fase de regeneración debe ser concluida. En la Figura 9.14 se muestra la evolución de la concentración de amonio en el efluente respecto al valor de la velocidad de variación de la conductividad calculada en intervalos de 100 segundos. Se puede observar cómo tras la repentina aparición de Na⁺ la pendiente de la conductividad toma su valor más elevado para después ir frenando dicha velocidad de cambio. Cuando apenas hay amonio que intercambiar, el valor de la pendiente toma valores cercanos a cero y se mantiene constante. Este último tramo es el que debería de programarse en un controlador para indicar el término de la fase de regeneración. El descenso escalonado se debe a la sensibilidad del equipo de medida y la amplitud del intervalo. Un incremento en la sensibilidad de medida en ambas variables daría como resultado una curva más suave.

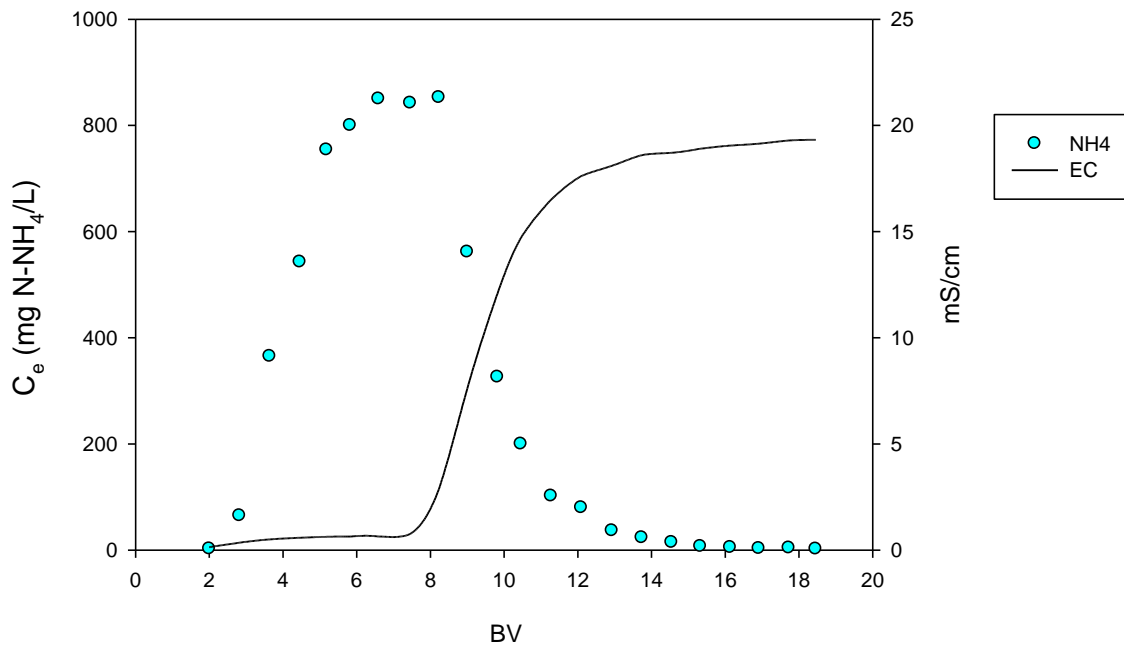


Figura 9.13. Evolución del N-NH₄ en el efluente y la conductividad durante todo el ensayo de regeneración

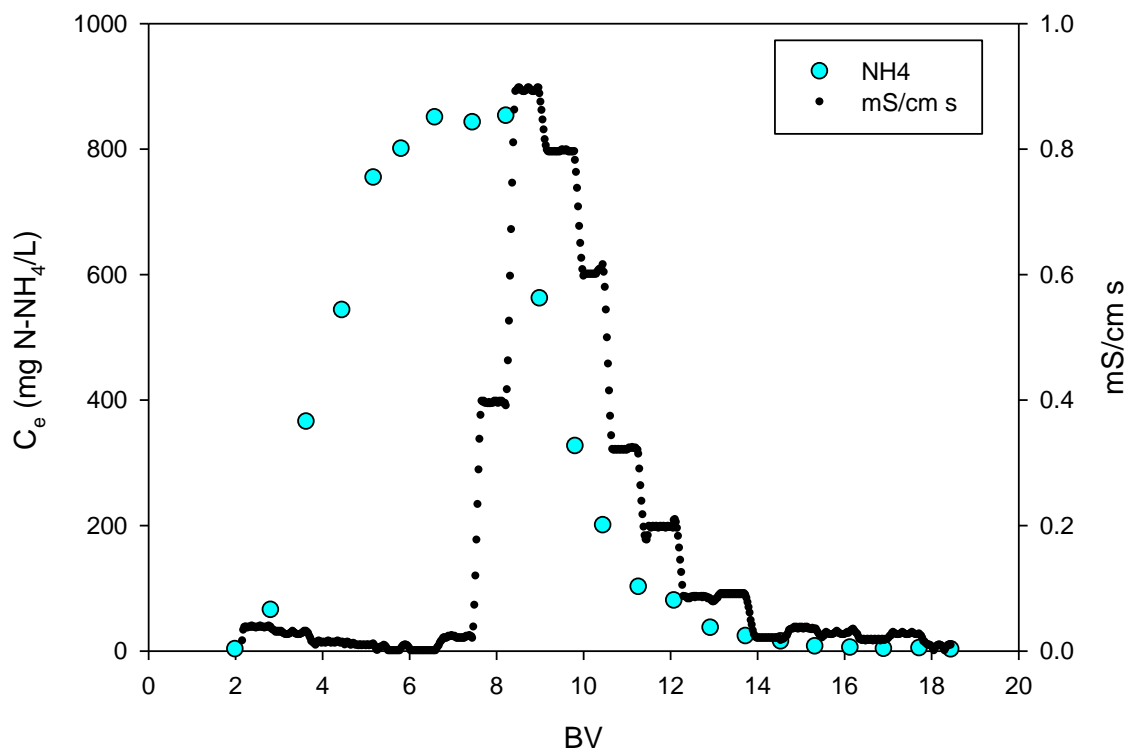


Figura 9.14. Pendiente de la variación de la conductividad y el valor del N-NH₄ en el efluente

9.3.6 Ajuste modelos

Modelo de Thomas

Para la calibración del modelo de Thomas primero se debe representar $\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$ vs V y de la recta obtenida se obtienen los valores de k_{th} y $q_{0(th)}$. En las Figuras S9.7 y S9.8 se muestran los ajustes de los datos obtenidos en los experimentos A4 y A7 donde se observa el alto grado de correlación al obtener valores de R^2 superiores a 0.97.

Tras el ajuste lineal se han calculado los valores de k_{th} y $q_{0(th)}$ de cada ensayo y se ha calculado el RMSE para conocer el grado de ajuste del modelo a los datos experimentales. En las Figuras 9.15 y 9.16 se muestran los datos experimentales y los obtenidos mediante el modelo de Thomas para los ensayos A4 y A7.

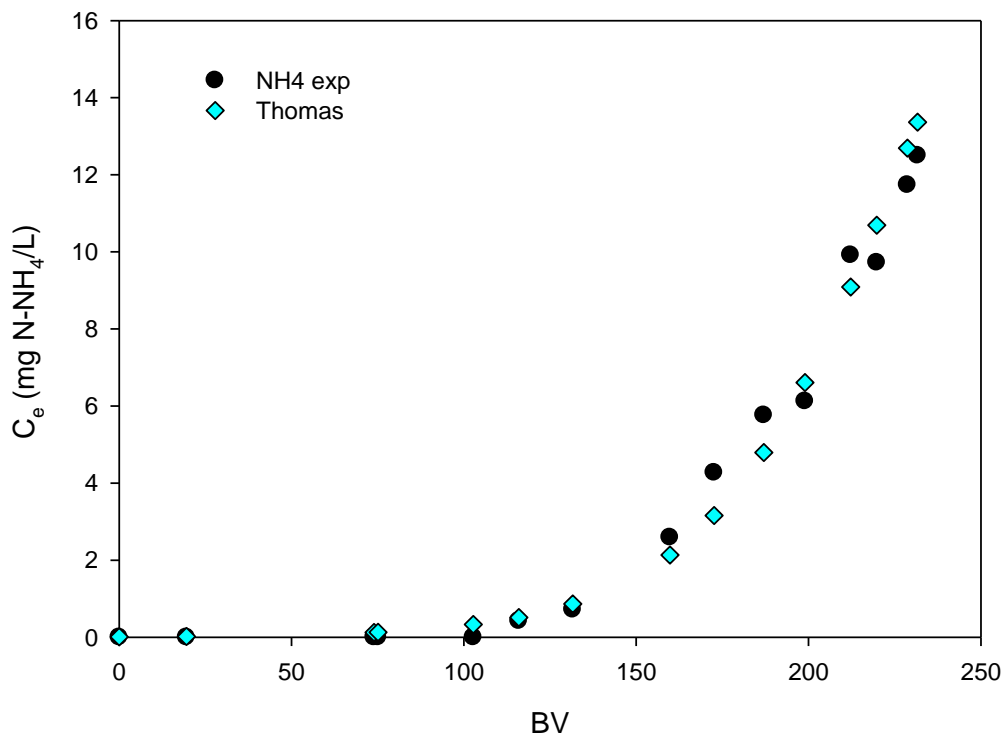


Figura 9.15. Representación de los datos experimentales del ensayo A4 mediante el modelo de Thomas

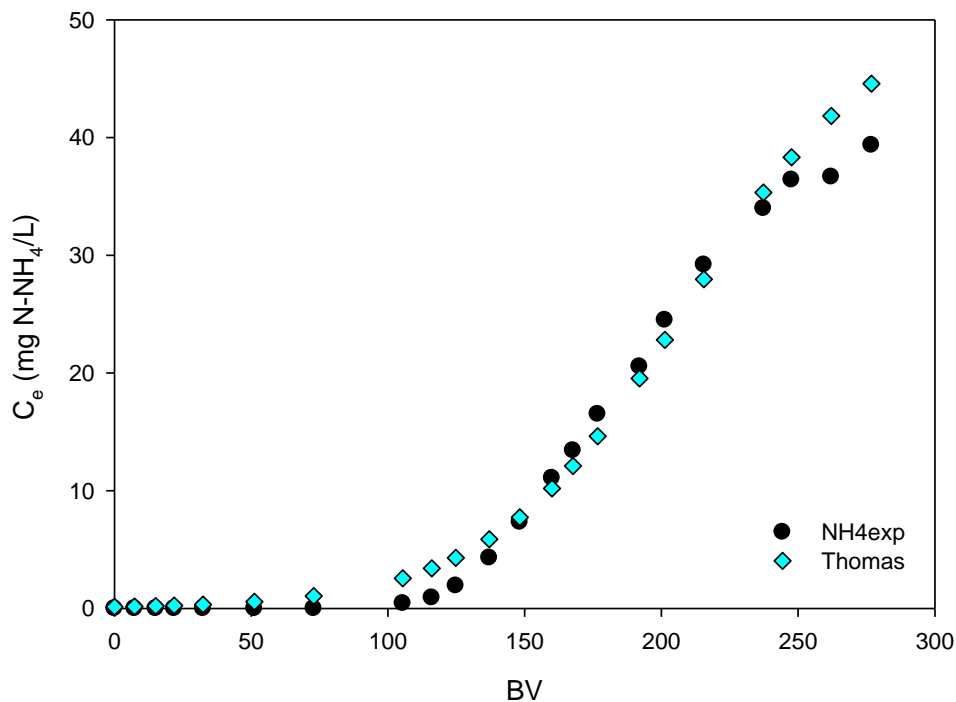


Figura 9.16. Representación de los datos experimentales del ensayo A7 mediante el modelo de Thomas

El modelo de Thomas permite representar correctamente los datos experimentales obtenidos en los ensayos de adsorción. Por lo que, en base a los mecanismos que contempla este modelo, se puede decir que las resistencias de difusión interna y externas no son los mecanismos limitantes en la adsorción (Aksu & Gönen, 2004). Como se observa en los datos de ajuste (Tabla 9.6), la capacidad máxima teórica de adsorción ($q_{0(th)}$) se incrementa con la concentración de amonio en el influente y disminuye a medida que se incrementa el caudal de trabajo ($q_{0(th)} = 5.708, 3.137$ y 2.251 mg N-NH₄/g para $Q=8.7$ BV/h y $C_o= 54, 27$ y 12.5 mg N-NH₄/L, respectivamente). Una conclusión similar se ha obtenido con los datos experimentales para el valor de q_{ads} cuando $C_{efl}=0.5$ mg N-NH₄/L. Similares respuestas para este parámetro del modelo fueron observadas por Canellas et al. (2019c) y Thornton et al. (2007) reforzando la idea de que la transferencia de materia gobierna el proceso, ya que, a mayor gradiente de concentración entre la fase acuosa y el sólido, mayor capacidad de retención. Sin embargo, estas diferencias son sobre todo observadas a bajas concentraciones de amonio (Zheng et al., 2008) por lo que este mecanismo es especialmente importante cuando se trabaja con un agua residual urbana, ya que pequeños cambios en la calidad de entrada tendrá un gran impacto en la capacidad de la zeolita.

Tabla 9.6. Parámetros de ajuste del modelo de Thomas para los ensayos experimentales

Ensayo	EBCT (min)	Co (mg N-NH ₄ /L)	k_{th} (mL/min mg)	$q_{0(th)}$ (mg N-NH ₄ /g)	RMSE
A1	3.4	14	0.049	2.180	0.080
A2	6.9	14	0.020	2.251	0.021
A3	13.8	14	0.017	2.411	0.025
A4	3.4	27	0.022	3.137	0.637
A5	6.9	27	0.014	3.318	0.719
A6	13.8	27	0.015	2.883	0.125
A7	3.4	54	0.009	5.490	2.103
A8	6.9	54	0.007	5.708	2.352
A9	13.8	54	0.005	5.843	0.508

El otro parámetro del modelo a calibrar, la constante de Thomas (K_{th}), presenta un comportamiento opuesto a la capacidad máxima teórica, ya que a mayor concentración de amonio en la entrada, menor valor. Y a medida que el caudal de trabajo se incrementa, también se incrementa el valor de este parámetro. Esto se puede deber a que a mayor caudal, se genera mayor turbulencia en la interfase sólido-líquido y por lo tanto la velocidad de transferencia es mayor. Una tendencia análoga fue observada por Aksu & Gönen (2004) y Canellas et al. (2019c). Este último obtuvo un valor de K_{th} de 0.008 mL /mg min para $C_0= 5$ mg N-NH₄/L y un valor de 0.003 mL /mg min cuando $C_0=30.5$ mg N-NH₄/L. En las Figuras S 9.7 y S 9.8 se pueden observar gráficamente los valores mostrados en la Tabla 9.6

Como el modelo de Thomas permite reproducir la curva de ruptura de la columna, se puede conocer el tiempo o volumen tratado por la columna hasta que se alcanza un valor de consigna, dadas unas condiciones de trabajo. Se han fijado valores de salida de 10 y 15 mg N-NH₄/L para poder conocer cuál sería la capacidad de tratamiento de la columna de acuerdo a los requisitos de vertido para zonas sensibles definidos por la Directiva 91/271/CEE. De los datos recogidos en la Tabla 9.7 se extrae que las mayores diferencias de capacidad de tratamiento de la columna en función del caudal se observan cuando los requisitos de vertido son muy estrictos. Mientras que cuando la concentración de amonio en el efluente puede ser mayor, el volumen de permeado que se puede tratar apenas difiere a medida que se incrementa el caudal de trabajo, y por lo tanto el rendimiento de la zeolita es más similar entre los caudales de trabajo estudiados. En la Figura 9.17 ($C_0=27$ mg N-NH₄/L) se puede observar cómo las diferencias del caudal de tratamiento, para una misma concentración de amonio en el influente, se van reduciendo a medida que la columna se acerca a su saturación completa.

Tabla 9.7. q_{ads} y BV tratados en cada ensayo y para cada set point

	Co mg N-NH ₄ /L	Q (BV/h)	0,5 mg N-NH ₄ /L		10 mg N-NH ₄ /L		15 mg N-NH ₄ /L	
			q_{ads}	BV	q_{ads}	BV	q_{ads}	BV
A1	14	17.5	1.62	261	2.15	380		
A2	14	8.7	1.55	227	2.19	402	C ₀ >15	
A3	14	4.4	2.08	321	2.8	415		
A4	27	17.5	1.38	103	2.74	220	2.91	243
A5	27	8.7	2.10	152	3.02	231	3.14	246
A6	27	4.4	2.30	176	3.11	249	3.23	265
A7	54	17.5	1.,30	51	4.05	160	4.49	150
A8	54	8.7	2.78	83	4.69	165	4.89	175
A9	54	4.4	3.62	126	5.04	179	5.25	186

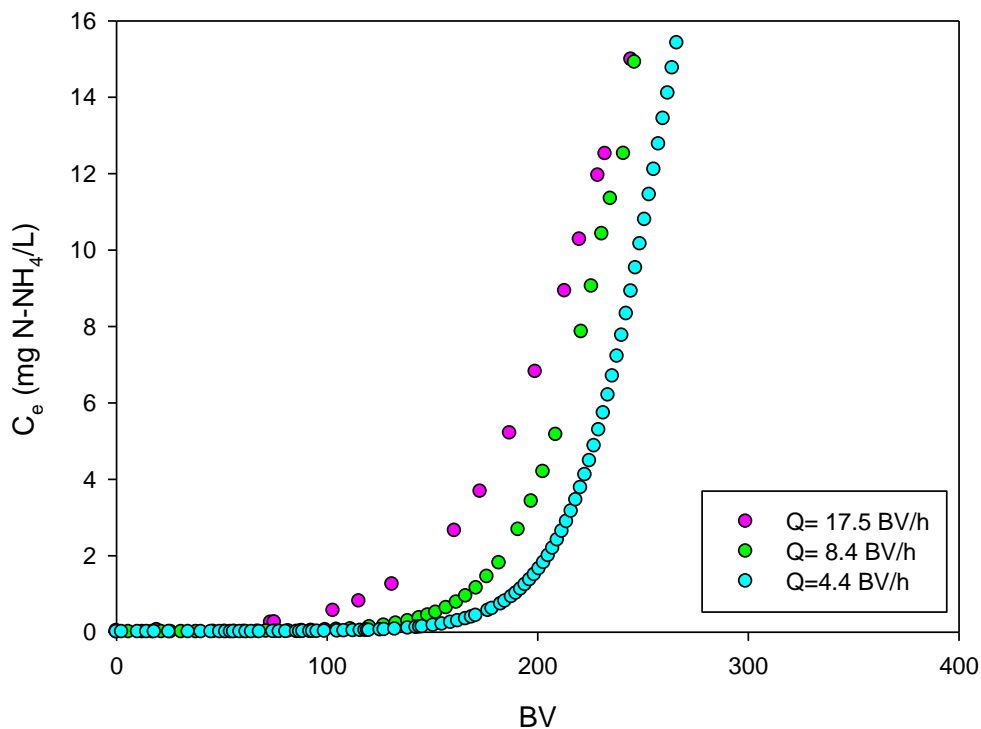


Figura 9.17. Evolución del amonio en el efluente para diferentes caudales de trabajo y C₀= 27 mg N-NH₄/L

Esto quiere decir que a la hora de diseñar y seleccionar los parámetros de operación de la columna es muy importante conocer los requisitos de vertido que se aplicarán. Ya que, si la concentración de salida máxima permitida es muy baja, es posible que la solución más idónea sea aplicar un caudal de tratamiento bajo que permita un mayor aprovechamiento de la capacidad de intercambio de la zeolita a costa de incrementar el tamaño de la columna o el número de estas. Sin embargo, cuando los requisitos de vertido sean más

flexibles, se podrá apostar por caudales de tratamiento más elevados, que aunque conlleven una ligera pérdida de eficacia en la zeolita, permitan reducir notablemente el TRH de la columna y por lo tanto su tamaño de diseño.

Modelo de Bohart-Adams

Como se explicó previamente, para el ajuste de este modelo solo se han tomado aquellos valores concentración de amonio menores al 15% de C_0 para realizar el ajuste lineal del modelo. De manera análoga al modelo de Thomas en las Figuras S9.9 y S9.10 se muestra el buen grado de ajuste obtenido para los dos ensayos expuestos anteriormente (A4 y A7)

En la Figura 9.18 se muestra el ajuste de los datos experimentales con la concentración calculada mediante el modelo de Bohart-Adams para el ensayo A4 para valores de concentración del efluente menores al 15% de C_0 , mientras que en la Figura S9.11 se muestra el ajuste para todos los datos experimentales que se registraron. Se puede observar como el modelo puede ajustar con precisión lo que ocurre en los momentos iniciales de la curva mientras que a medida que la saturación se incrementa, las diferencias entre el resultado del modelo y los datos experimentales se hacen cada vez mayor. Por ello, este modelo no se ha empleado para representar la evolución del amonio en el efluente más allá de los datos experimentales recogidos, si no que se ha empleado para conocer la altura mínima de la columna necesaria que permita una concentración de amonio en el efluente menor a 0.5 mg N-NH₄/L.

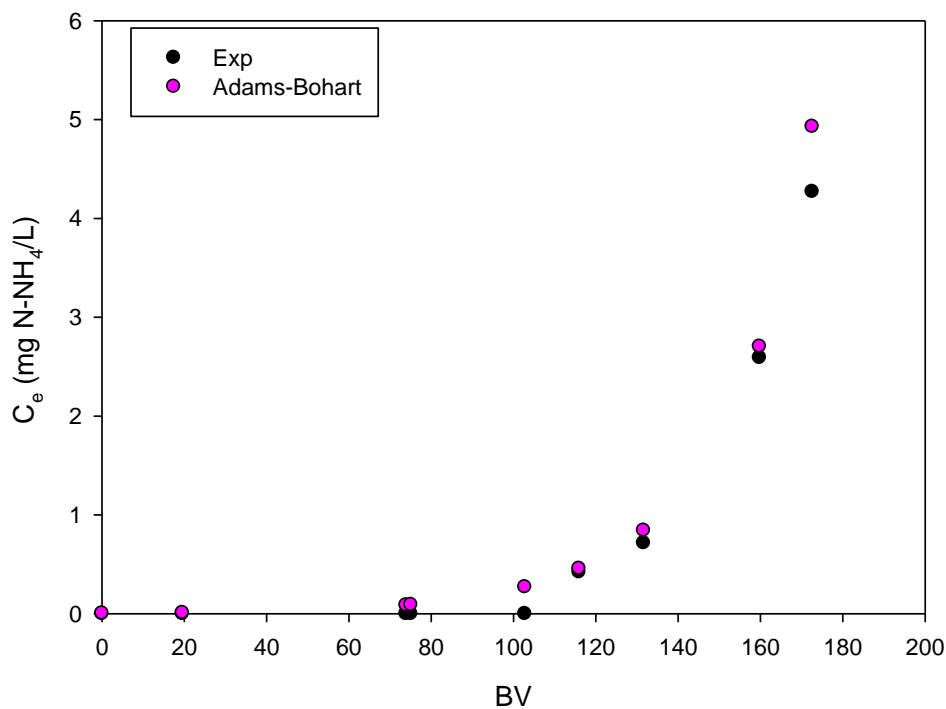


Figura 9.18. Representación de los datos experimentales del ensayo A4 mediante el modelo de Bohart-Adams. Datos experimentales del ensayo A4 hasta que el amonio en el efluente es superior a 15% del C_0

El cálculo de la altura mínima del volumen de lecho solo se puede aplicar cuando la concentración consigna se encuentre por debajo del 15% de C_0 . Manteniendo el mismo criterio que se ha empleado para el análisis de los datos experimentales, se ha fijado el valor de la concentración del efluente en 0.5 mg N-NH₄/L. En la Tabla 9.8 se recogen los parámetros de calibración del modelo para cada ensayo, así como el valor de la altura necesaria en cada experimento.

Tabla 9.8. Parámetros de ajuste del modelo de Bohart-Adams para los ensayos experimentales

Ensayo	EBCT (min)	C_0 (mgN-NH ₄ /L)	k_{BA} (L/mg min)	q_{BA} (mg N-NH ₄ /g)	Z_0 (cm)
A1	3.4	14	0.940	1.713	5.03
A2	6.9	14	0.870	1.224	3.89
A3	13.8	14	0.28	1.750	3.50
A4	3.4	27	0.454	2.468	9.02
A5	6.9	27	0.275	2.719	7.73
A6	13.8	27	0.275	2.521	3.61
A7	3.4	54	0.222	4.686	11.31
A8	6.9	54	0.125	4.538	10.65
A9	13.8	54	0.064	5.456	8.60

Tal y como se esperaba, a medida que el caudal de trabajo se reduce, el tiempo de contacto entre el fluido y los centros activos de las zeolitas se incrementa, por lo que se necesita una menor cantidad de zeolita (una menor altura de la columna). Mientras que a valores altos de caudal, la cantidad de amonio que se logra intercambiar por gramo de zeolita y unidad de tiempo es menor, por lo que se demanda una mayor altura de la columna para asegurar el valor consigna.

Por otro lado, como cabría esperar, a mayor concentración de amonio en el influente, es necesario una mayor columna (mayor cantidad de zeolita) para conseguir que el efluente cumpla con los requisitos establecidos.

Modelo de Yoon y Nelson

Los datos experimentales han mostrado un buen ajuste con el modelo propuesto por Yoon y Nelson. En las Figuras S9.12 y S9.13 se muestra para los ensayos A4 y A7 la buena correlación de $\ln \left[\frac{C_t}{C_0 - C_t} \right]$ vs t , lo cual permite determinar los parámetros del modelo.

Este modelo también permite conocer la evolución del amonio en el efluente de la columna. Sin embargo, su principal uso es para determinar el tiempo al que tendrá lugar el 50% de la saturación de la columna (τ). Debido a que este modelo se puede considerar una versión simplificada del modelo de Thomas, los valores obtenidos de τ extraídos

mediante el ajuste del Yoon y Nelson y el de Thomas son muy similares, como se puede apreciar en las Figuras 9.19 y 9.20 para $C_0 = 27$ y 54 mg N-NH₄/L.

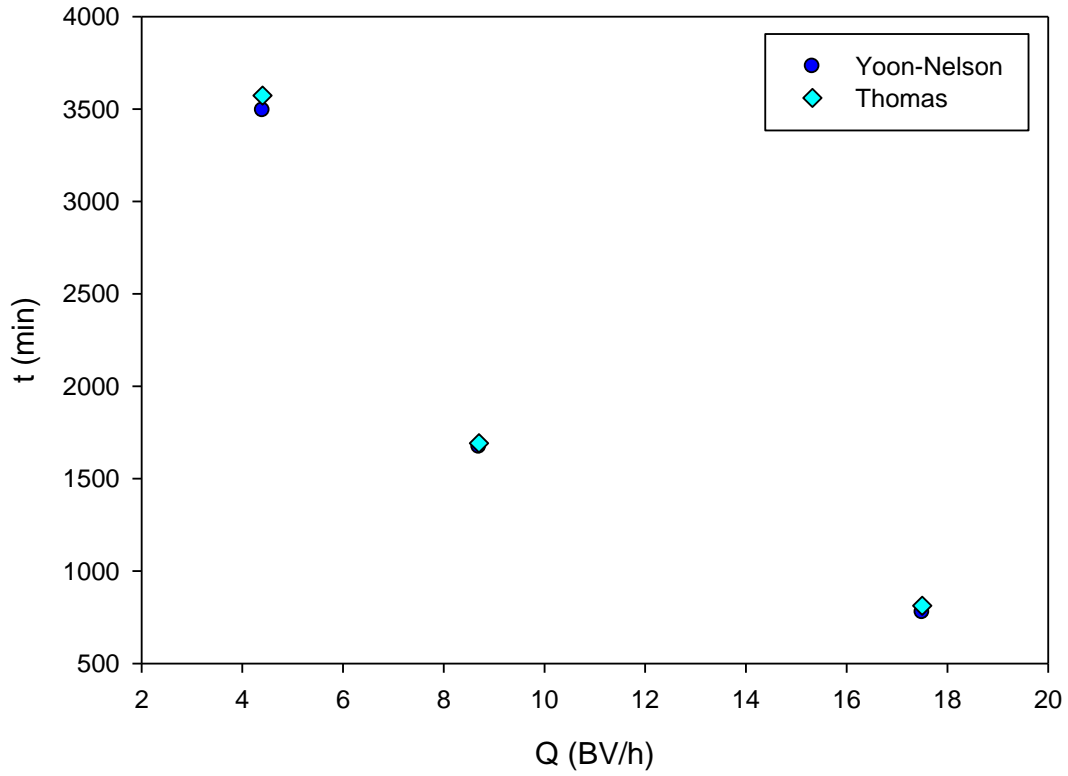


Figura 9.19. Valor de τ obtenido mediante el modelo de Thomas y Yoon-Nelson para $C_0 = 27$ mg N-NH₄/L.

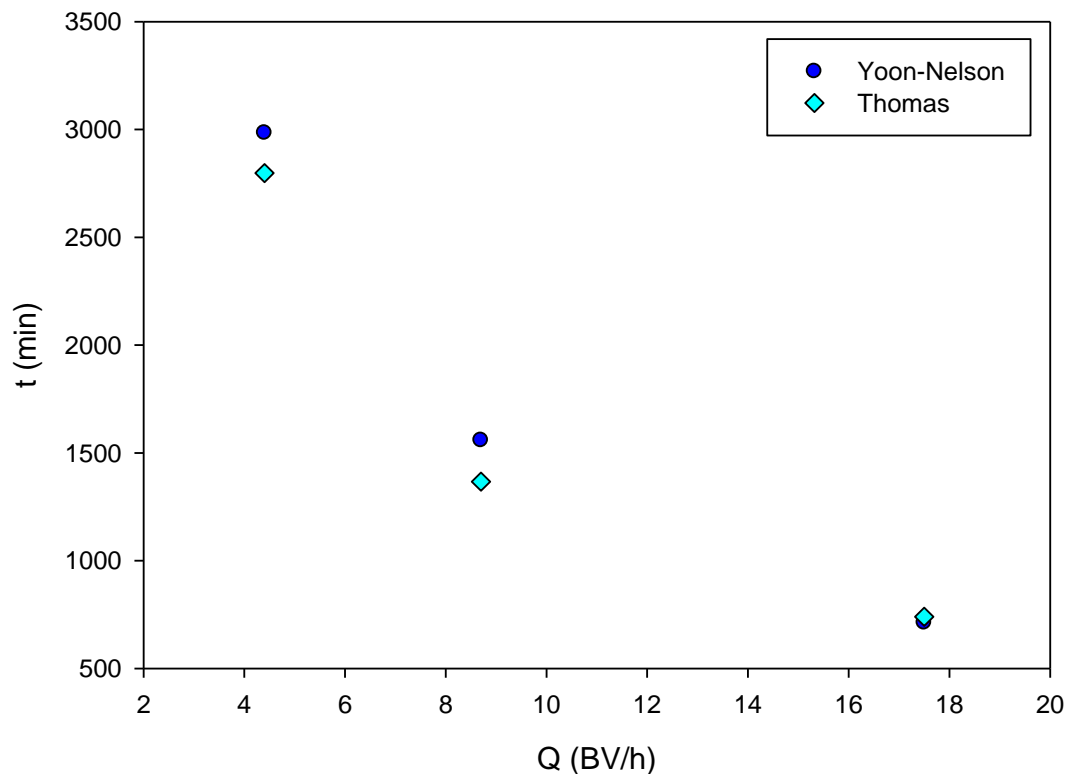


Figura 9.20. Valor de τ obtenido mediante el modelo de Thomas y Yoon-Nelson para $C_0 = 54 \text{ mg N-NH}_4/\text{L}$.

Las conclusiones extraídas de este modelo están en consonancia con las del resto de los modelos. A medida que el caudal de trabajo incrementa, el tiempo necesario para alcanzar el estado de saturación disminuye (Tabla 9.9). Esta disminución se debe a que, al incrementar el caudal, la cantidad de amonio tratada por unidad de tiempo también se incrementa en la misma medida. No obstante, se observa que el valor de τ disminuye en mayor medida que lo hace el caudal. Por ejemplo, cuando se reduce el caudal a la mitad desde 17.5 a 8.7 BV/h ($C_0 = 54 \text{ mg N-NH}_4/\text{L}$), el tiempo para la alcanzar el 50% de la saturación disminuye en 2.2 veces. Esta ligera variación en la reducción respecto al cambio de caudal se puede deber a que, como se ha visto, a medida que se incrementa el caudal la zeolita disminuye su capacidad de adsorción máxima. Por lo que en este caso estamos viendo el efecto combinado de duplicar el caudal a la vez que la pérdida de rendimiento de la zeolita debido a la reducción del tiempo de contacto.

Tabla 9.9. Valor de τ obtenido mediante el modelo de Yoon-Nelson para los ensayos experimentales

Ensayo	EBCT (min)	C_0 (mg N-NH ₄ /L)	τ (min)
A1	3.4	14	1208
A2	6.9	14	1814
A3	13.8	14	4540
A4	3.4	27	777
A5	6.9	27	1672
A6	13.8	27	3493
A7	3.4	54	712
A8	6.9	54	1558
A9	13.8	54	2984

Por otro lado, se observa que a medida que se incrementa la concentración de amonio en el influente, se reduce el valor de τ . Este comportamiento también ha sido reportado por (Z. Zhou et al., 2021) trabajando con tres corrientes distintas; agua de río contaminada (5 mg N-NH₄/L), escorrentía de agua de lluvia (8 mg N-NH₄/L) y agua residual doméstica (25 mg N-NH₄/L). Observaron que las corrientes más concentradas tardaban menos tiempo en saturarse (35h cuando $C_0=5$ y 15 h para $C_0=25$ mg N-NH₄/L). Esto quiere decir que a medida que se incrementa la concentración de amonio, es cierto que se incrementa la capacidad máxima de adsorción, pero no lo hace en la misma proporción que el incremento de la concentración de amonio en el influente. Es decir, aunque a valores altos de amonio se obtengan valores mayores de capacidad de intercambio, la eficacia con la que el amonio es adsorbido, y por lo tanto es empleada la zeolita, es mayor a menores concentraciones de amonio.

9.4 Conclusiones

La capacidad de adsorción de la columna de intercambio depende del caudal de tratamiento. A menor caudal de tratamiento, mayor es la capacidad de adsorción registrada para una misma concentración de amonio en el efluente.

La concentración de amonio en el influente tiene una gran influencia en la capacidad de adsorción, de la misma forma que se había observado en los ensayos de isoterma: a mayor concentración de amonio en la entrada, mayor capacidad de adsorción registrada en la columna.

Se requiere de un estudio económico posterior para determinar los parámetros de operación más adecuados para la retención de amonio del permeado de Ultrafiltración del agua residual urbana.

En cuanto a la regeneración, se ha obtenido que la columna puede ser regenerada con un caudal de 8.7 BV/h y empleando NaOH 0.1M. Estos parámetros no solo permiten recuperar todo el amonio acumulado, sino que además lo hacen empleando eficientemente el regenerante (0.267 mg N-NH₄/mg Na) y se obtiene un factor de concentración de hasta 30 veces. Esto supone aumentar la concentración de amonio en la entrada de 20.8 mg N-NH₄/L hasta 615.0 mg N-NH₄/L en la corriente concentrada.

Se ha demostrado que la conductividad puede servir para controlar la duración de la fase de carga y regeneración, ya que su variación está ligada al intercambio entre el sodio y el amonio en la columna.

El modelo de Thomas permite representar correctamente los datos experimentales. Del análisis de las series representadas se deduce que el valor de consigna de amonio en el efluente es determinante para establecer los parámetros de operación, ya que cuanto mayor es la concentración de la consigna, menores diferencias de rendimiento de la columna se observan entre configuraciones.

La corriente concentrada en amonio tras el proceso de regeneración presenta unas propiedades idóneas para ser recuperada en un contactor de membranas (765 mg N-NH₄/L a un pH superior a 12.0)

9.5 Referencias

- Aksu, Z., & Gönen, F. (2004). Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, 39(5), 599–613. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00132-8](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00132-8)
- Canellas, J., Soares, A., & Jefferson, B. (2019a). A Comparison of Natural and Synthetic Zeolites in Continuous Column-Based Experiments for Removing Ammonia From Wastewater. <https://doi.org/10.26434/CHEMRXIV.9857615.V1>
- Canellas, J., Soares, A., & Jefferson, B. (2019b). Impact of Presence and Concentration of Ionic Species on Regeneration Efficacy of Zeolites for Ammonium Removal. <https://doi.org/10.26434/CHEMRXIV.9874754.V1>
- Canellas, J., Soares, A., & Jefferson, B. (2019c). Removing Ammonia From Wastewater Using Natural and Synthetic Zeolites: A Batch Experiment. <https://doi.org/10.26434/CHEMRXIV.9831542.V1>
- Coury, L., & Ph, D. (1999). Conductance Measurements Part 1 : Theory. *Current*, 3(2).
- Deng, Q., Dhar, B. R., Elbeshbishy, E., & Lee, H. S. (2014). Ammonium nitrogen removal from the permeates of anaerobic membrane bioreactors: Economic regeneration of exhausted zeolite. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 35(16). <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.889759>
- Du, Q., Liu, S., Cao, Z., & Wang, Y. (2005). Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite. *Separation and Purification Technology*, 44(3), 229–234. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2004.04.011>
- Ellersdorfer, M. (2018). The ion-exchanger-loop-stripping process: Ammonium recovery from sludge liquor using NaCl-treated clinoptilolite and simultaneous air stripping. *Water Science and Technology*, 77(3). <https://doi.org/10.2166/wst.2017.561>
- Guida, S., Conzelmann, L., Remy, C., Vale, P., Jefferson, B., & Soares, A. (2021). Resilience and life cycle assessment of ion exchange process for ammonium removal from municipal wastewater. *Science of The Total Environment*, 783, 146834. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.146834>
- Huang, X., Guida, S., Jefferson, B., & Soares, A. (2020). Economic evaluation of ion-exchange processes for nutrient removal and recovery from municipal wastewater. *Npj Clean Water*, 3(1). <https://doi.org/10.1038/s41545-020-0054-x>
- Lin, X., Li, R., Wen, Q., Wu, J., Fan, J., Jin, X., Qian, W., Liu, D., Chen, X., Chen, Y., Xie, J., Bai, J., & Ying, H. (2013). Experimental and Modeling Studies on the Sorption Breakthrough Behaviors of Butanol from Aqueous Solution in a Fixed-bed of KA-I Resin. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 18, 223–233. <https://doi.org/10.1007/s12257-012-0549-5>

- Mackinnon, I. D. R., Barr, K., Miller, E., Hunter, S., & Pinel, T. (2003). Nutrient removal from wastewaters using high performance materials. *Water Science and Technology*, 47(11). <https://doi.org/10.2166/wst.2003.0592>
- Malovanyy, A., Sakalova, H., Yatchyshyn, Y., Plaza, E., & Malovanyy, M. (2013a). Concentration of ammonium from municipal wastewater using ion exchange process. *Desalination*, 329, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.09.009>
- Malovanyy, A., Sakalova, H., Yatchyshyn, Y., Plaza, E., & Malovanyy, M. (2013b). Concentration of ammonium from municipal wastewater using ion exchange process. *Desalination*, 329, 93–102. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2013.09.009>
- Paul Chen, J., Chua, M. L., & Zhang, B. (2002). Effects of competitive ions, humic acid, and pH on removal of ammonium and phosphorous from the synthetic industrial effluent by ion exchange resins. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 22(7), 711–719. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00051-X](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00051-X)
- Rahmani, A. R., Mahvi, A. H., Mesdaghinia, A. R., & Nasser, S. (2004). Investigation of ammonia removal from polluted waters by Clinoptilolite zeolite. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 1(2). <https://doi.org/10.1007/bf03325825>
- Rahmani, A. R., Samadi, M. T., & Ehsani, H. R. (2009). Investigation of clinoptilolite natural zeolite regeneration by air stripping followed by ion exchange for removal of ammonium from aqueous solutions. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 6(3).
- Sancho, I., Licon, E., Valderrama, C., de Arespacochaga, N., López-Palau, S., & Cortina, J. L. (2017). Recovery of ammonia from domestic wastewater effluents as liquid fertilizers by integration of natural zeolites and hollow fibre membrane contactors. *Science of the Total Environment*, 584–585. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.123>
- Singh, D. K., Kumar, V., Mohan, S., Bano, D., & Hasan, S. H. (2017). Breakthrough curve modeling of graphene oxide aerogel packed fixed bed column for the removal of Cr(VI) from water. *Journal of Water Process Engineering*, 18. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.06.011>
- Sprynskyy, M., Lebedynets, M., Terzyk, A. P., Kowalczyk, P., Namieśnik, J., & Buszewski, B. (2005). Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(2), 408–415. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2004.10.058>
- Stylianou, M. A., Hadjiconstantinou, M. P., Inglezakis, V. J., Moustakas, K. G., & Loizidou, M. D. (2007). Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1–2). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.096>

Thornton, A., Pearce, P., & Parsons, S. A. (2007). Ammonium removal from digested sludge liquors using ion exchange. *Water Research*, 41(2). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.021>

Trgo, M., Medvidović, N. V., & Perić, J. (2011). Application of mathematical empirical models to dynamic removal of lead on natural zeolite clinoptilolite in a fixed bed column. *IJCT* Vol.18(2) [March 2011], 18, 123–131. <http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/11621>

Xi, J., Zhou, Z., Yuan, Y., Xiao, K., Qin, Y., Wang, K., An, Y., Ye, J., & Wu, Z. (2022). Enhanced nutrient removal from stormwater runoff by a compact on-site treatment system. *Chemosphere*, 290, 133314. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.133314>

Zhang, W., Zhou, Z., An, Y., Du, S., Ruan, D., Zhao, C., Ren, N., & Tian, X. (2017). Optimization for zeolite regeneration and nitrogen removal performance of a hypochlorite-chloride regenerant. *Chemosphere*, 178, 565–572. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.03.091>

Zheng, H., Han, L., Ma, H., Zheng, Y., Zhang, H., Liu, D., & Liang, S. (2008). Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2–3), 577–584. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.01.115>

Zhou, C., An, Y., Zhang, W., Yang, D., Tang, J., Ye, J., & Zhou, Z. (2021). Inhibitory effects of Ca²⁺ on ammonium exchange by zeolite in the long-term exchange and NaClO–NaCl regeneration process. *Chemosphere*, 263, 128216. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.128216>

Zhou, Z., Wang, K., Qiang, J., Pang, H., Yuan, Y., An, Y., Zhou, C., Ye, J., & Wu, Z. (2021). Mainstream nitrogen separation and side-stream removal to reduce discharge and footprint of wastewater treatment plants. *Water Research*, 188, 116527. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2020.116527>

9.6 Material suplementario

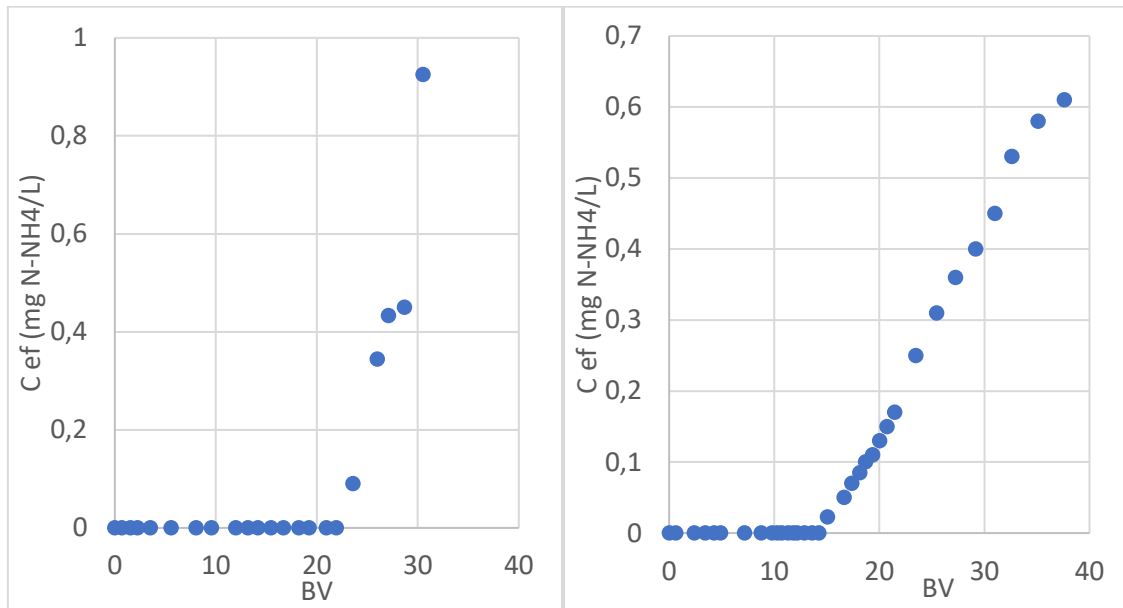


Figura S 9.1. Curva de evolución del amonio para A1 y A2

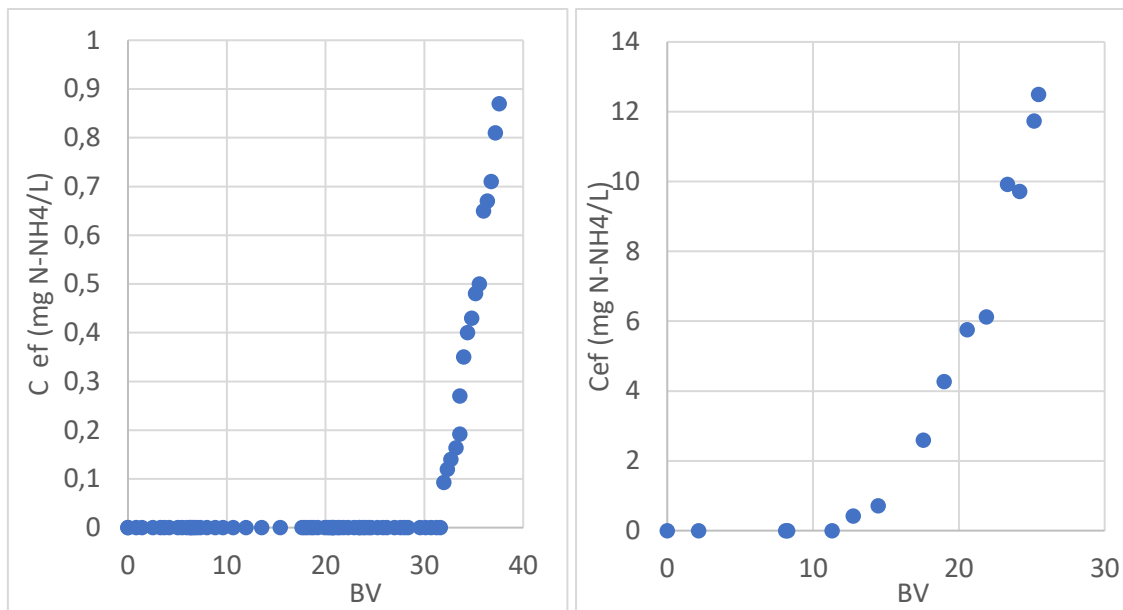


Figura S 9.2. Curva de evolución del amonio para A3 y A4

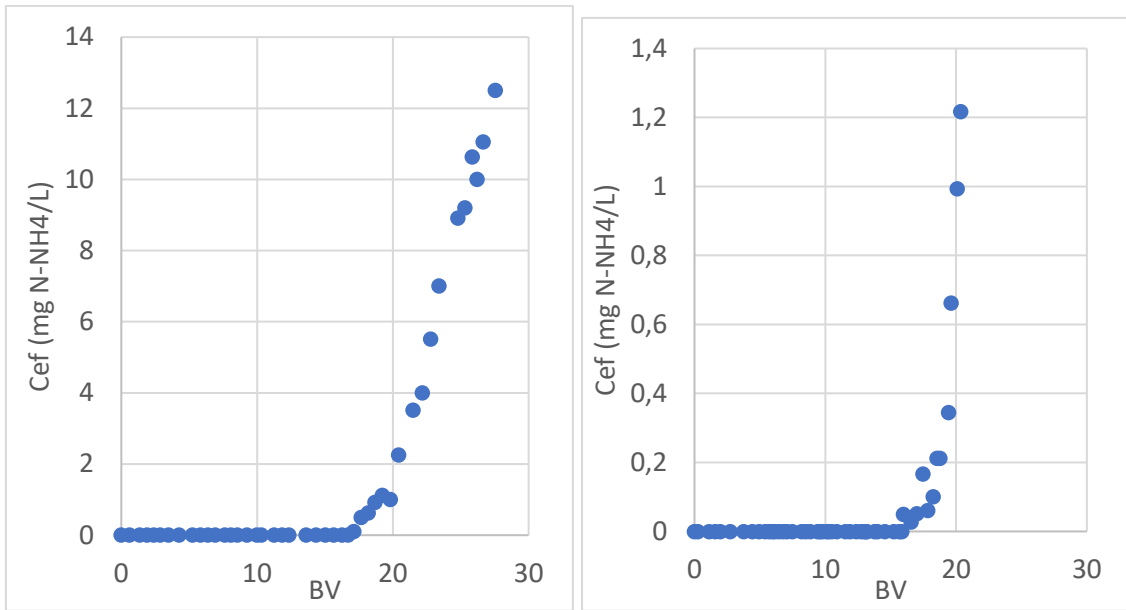


Figura S 9.3. Curva de evolución del amonio para A5 y A6

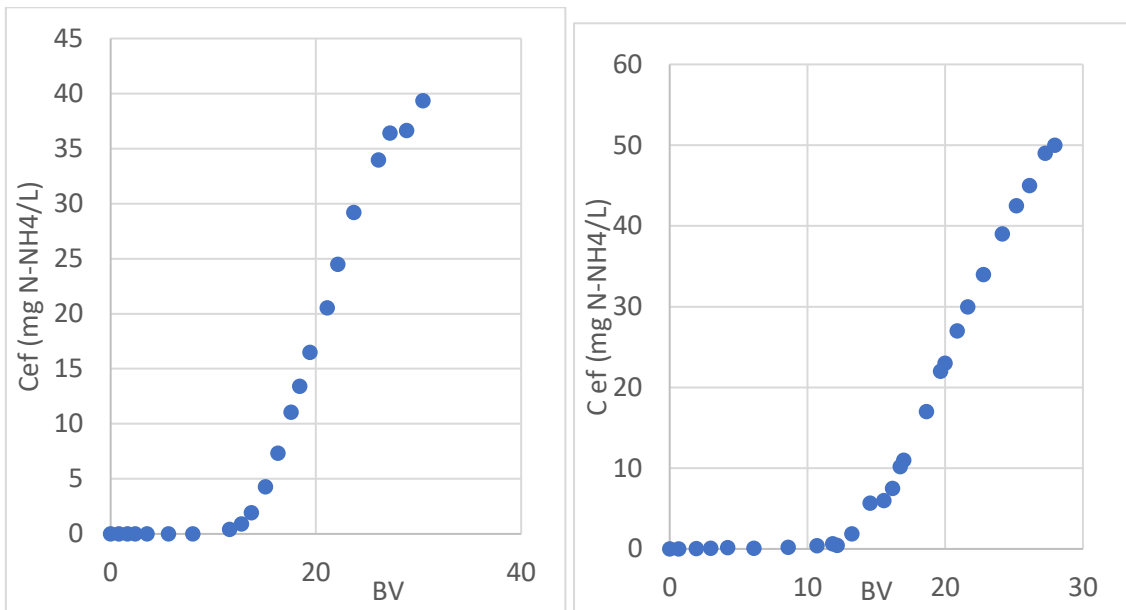


Figura S 9.4. Curva de evolución del amonio para A7 y A8

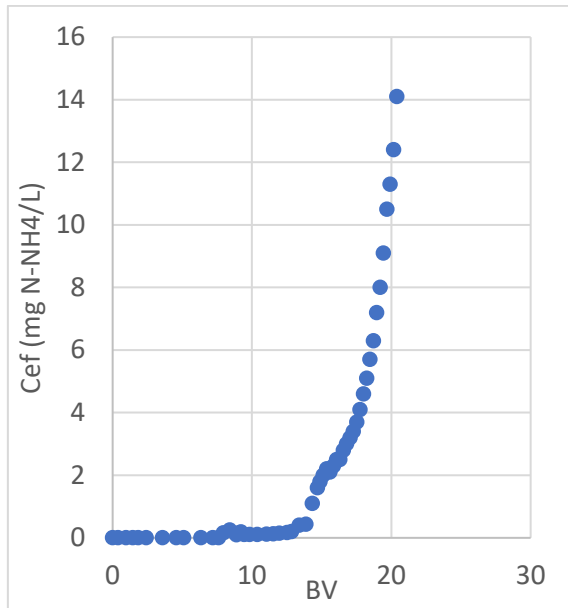


Figura S 9.5. Curva de evolución del amonio para A9

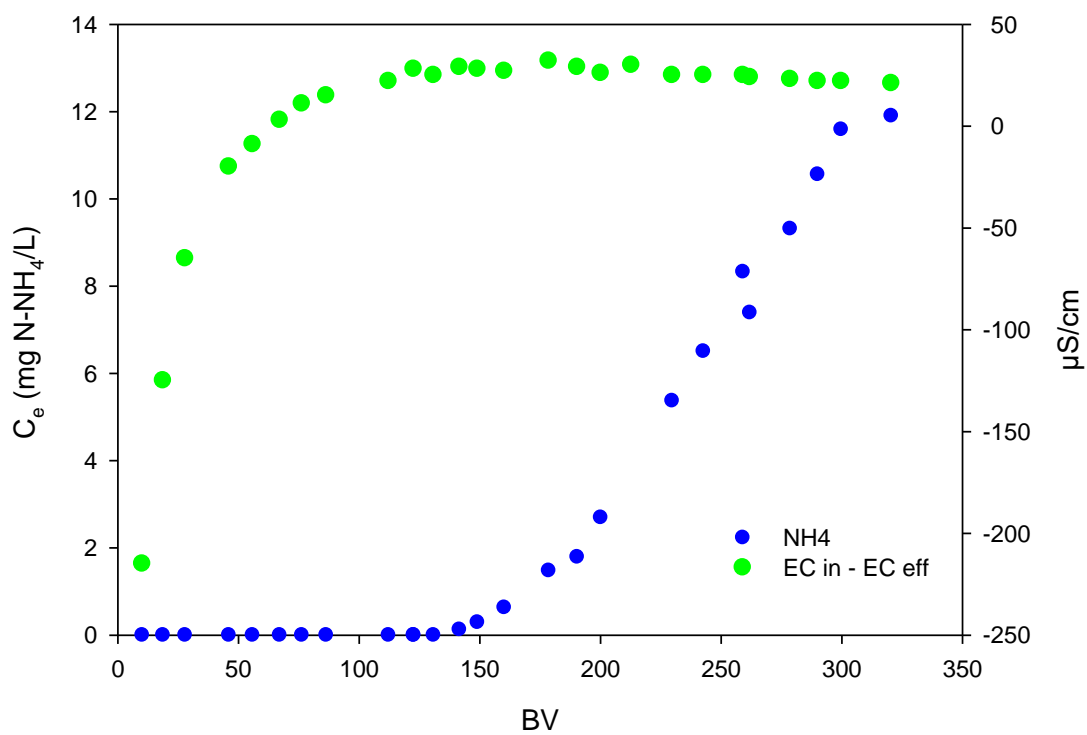


Figura S 9.6. Variación de la diferencia de la conductividad de entrada y salida y del N-NH₄ en el efluente durante la adsorción

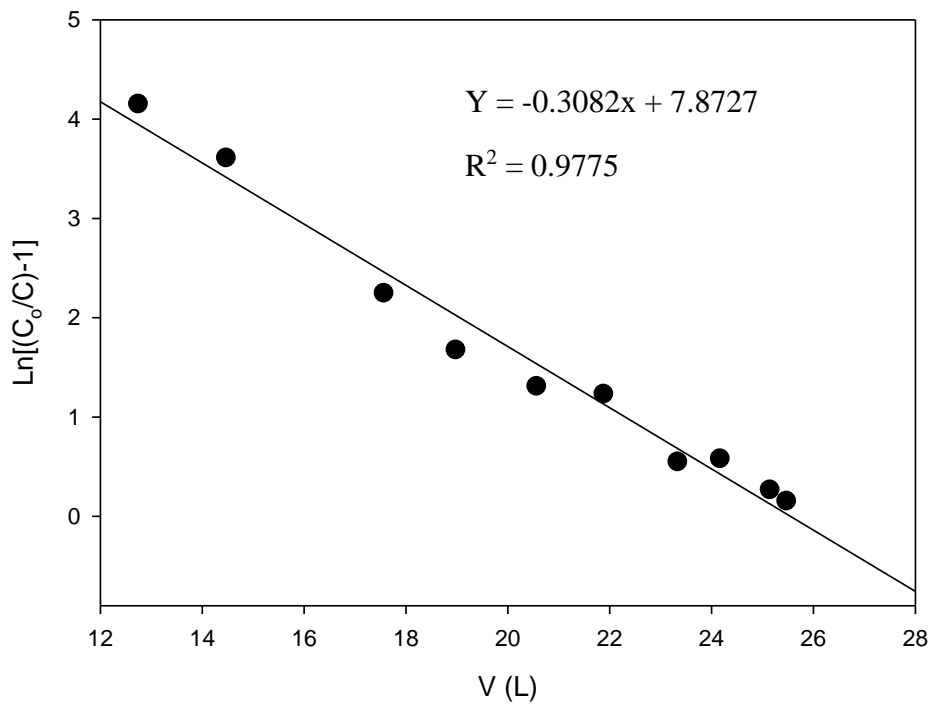


Figura S 9.7. Ajuste del modelo de Thomas para el ensayo A4

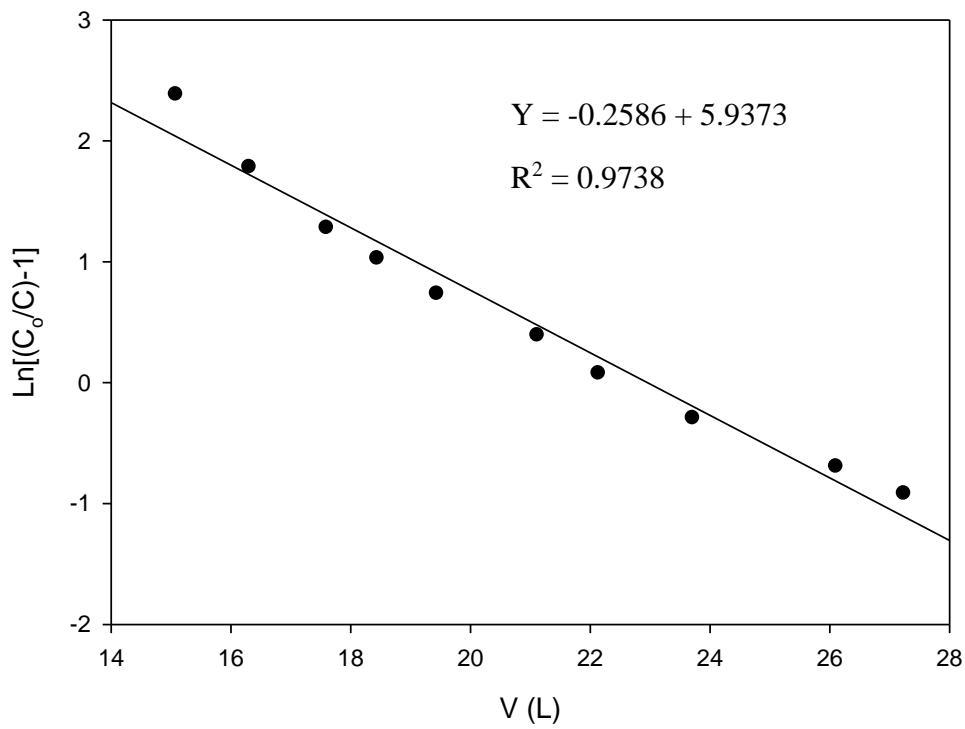


Figura S 9.8. Ajuste del modelo de Thomas para el ensayo A7

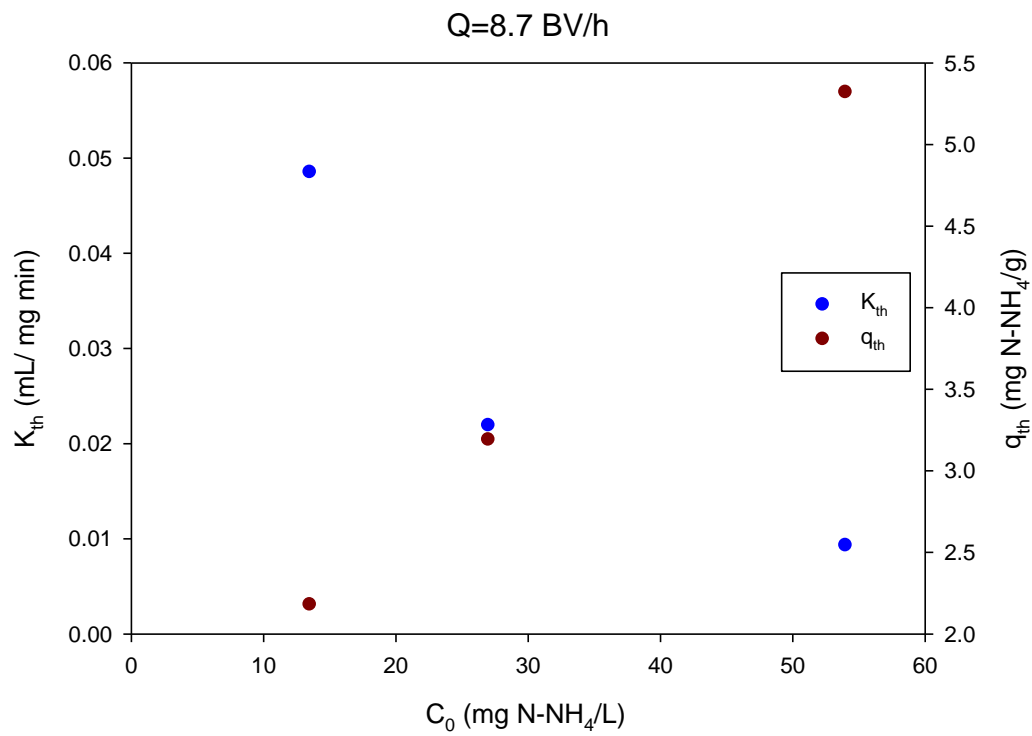


Figura S 9.9. Evolución de los parámetros de ajuste para Thomas según el C_0 , para $Q= 8.7 \text{ BV/h}$

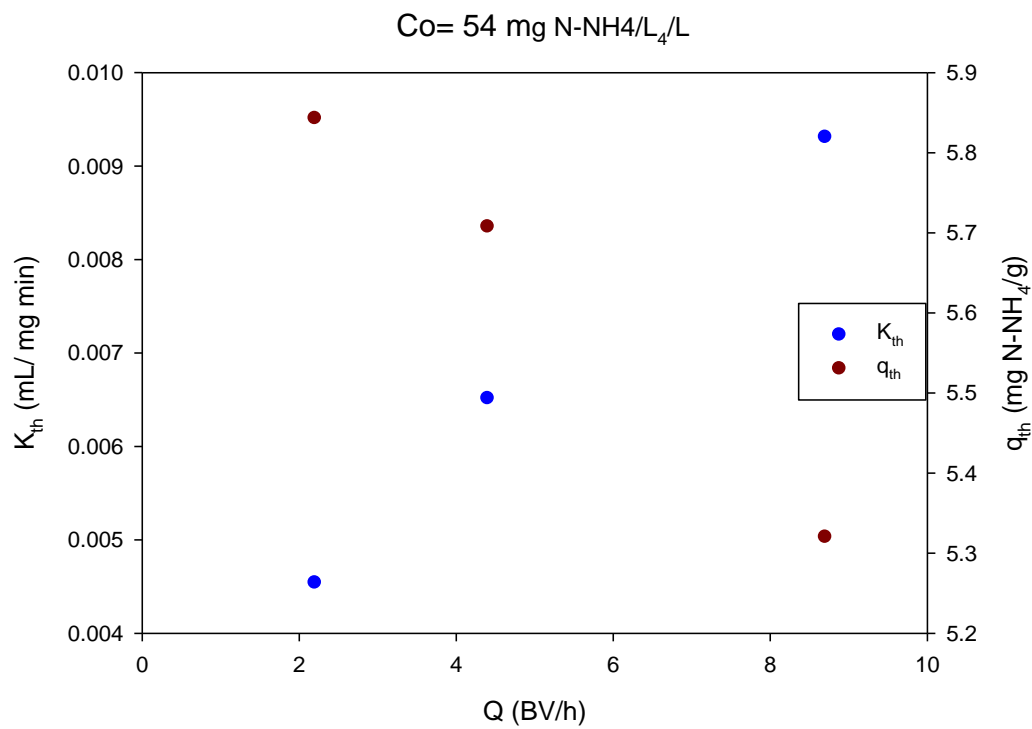


Figura S 9.10. Evolución de los parámetros de ajuste para Thomas según el Q de trabajo, para $C_0 = 54 \text{ mg N-NH}_4/\text{L}$

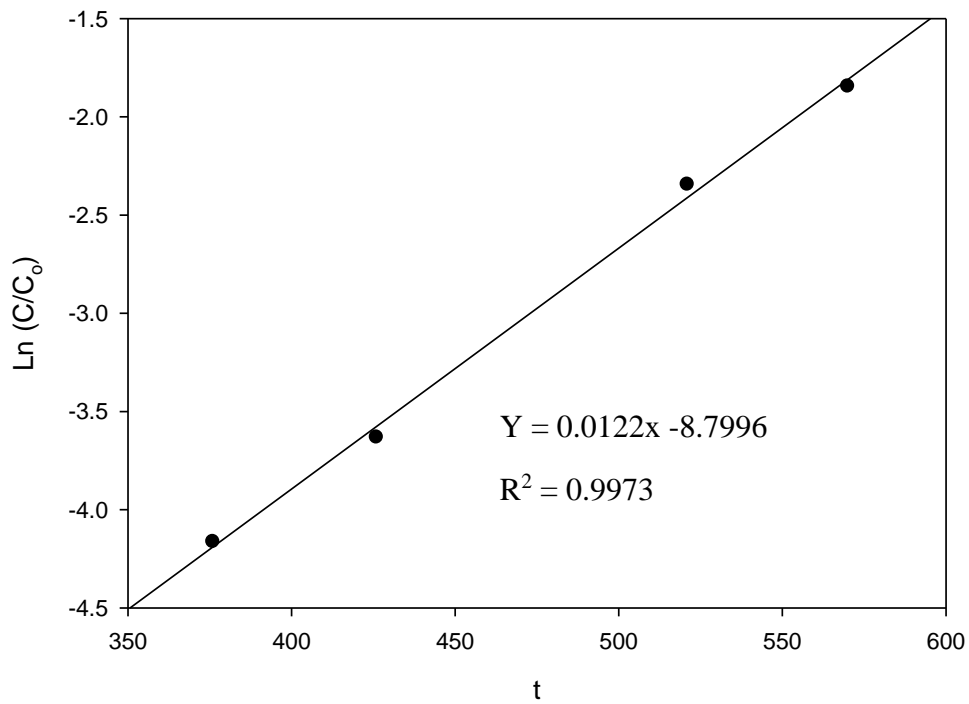


Figura S 9.11. Ajuste del modelo de Bohart-Adams para el ensayo A4

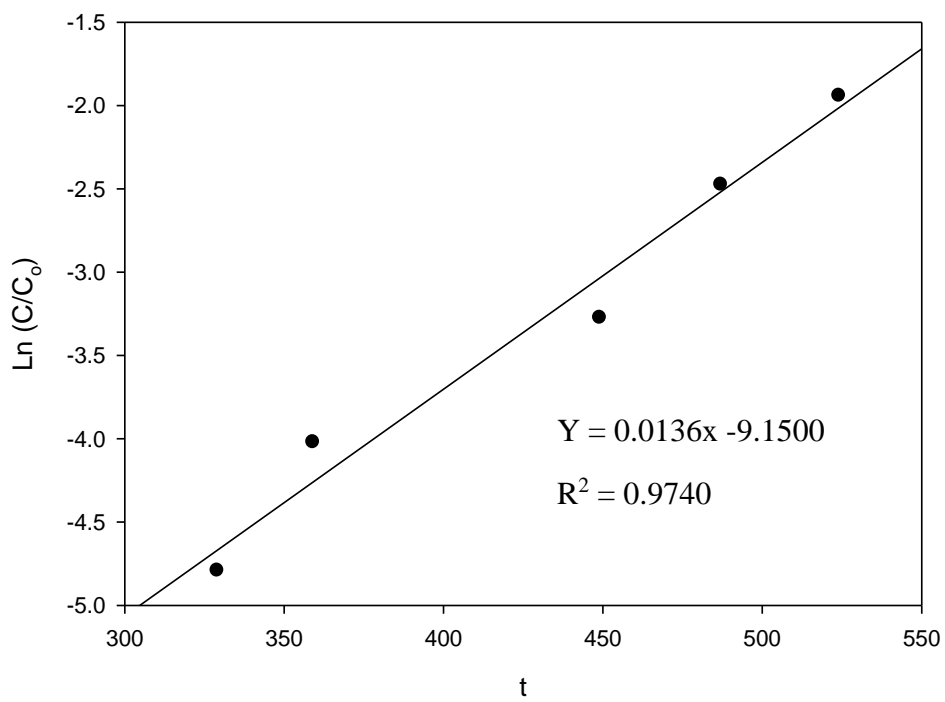


Figura S 9.12. Ajuste del modelo de Bohart-Adams para el ensayo A7

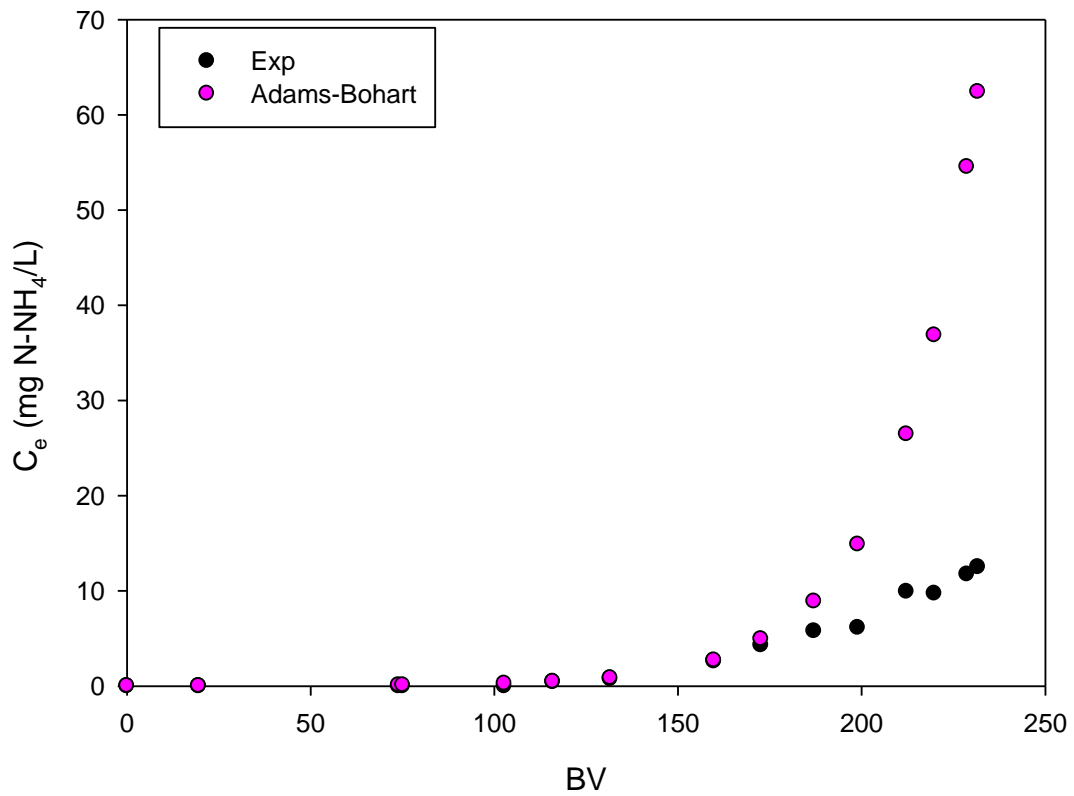


Figura S 9.13. Representación de los datos experimentales del ensayo A4 mediante el modelo de Bohart-Adams. Se ha empleado el conjunto completo de datos experimentales del ensayo A4

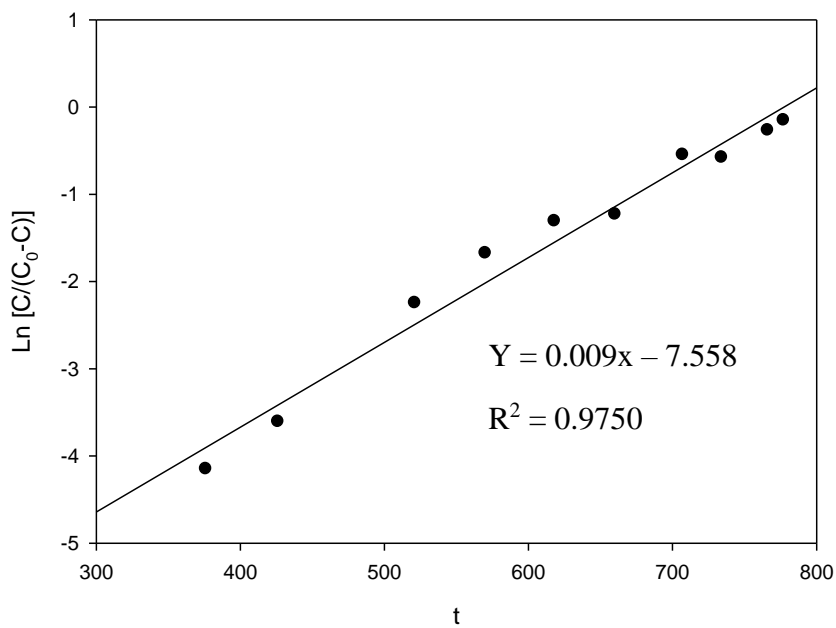


Figura S 9.14. Ajuste del modelo de Yoon-Nelson para el ensayo A4

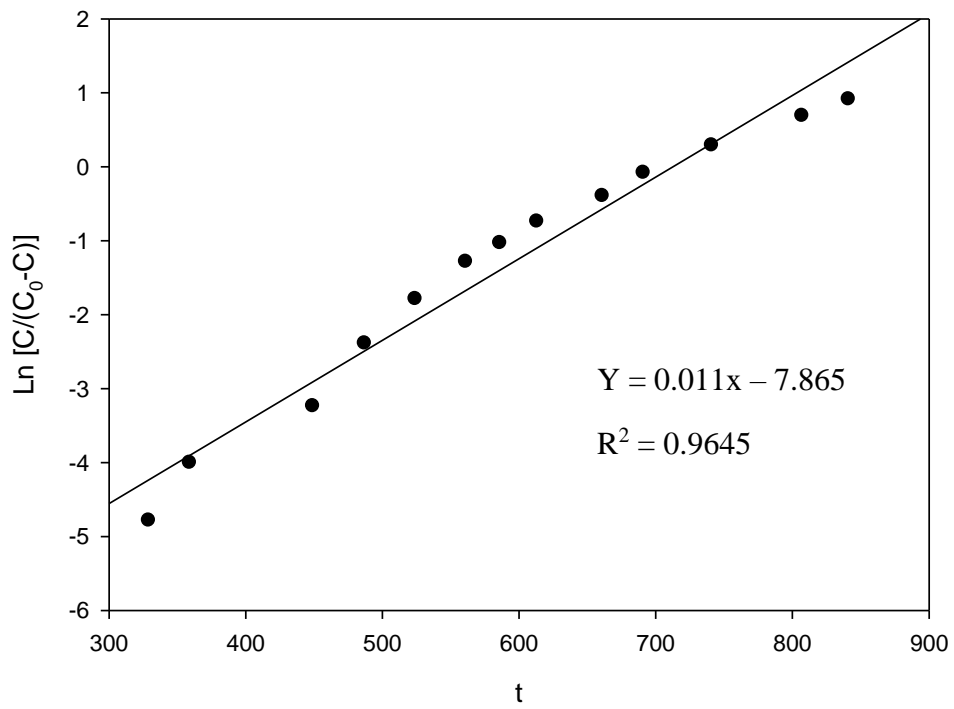


Figura S 9.15. Ajuste del modelo de Yoon-Nelson para el ensayo A7

**Capítulo 10. Análisis económico de las condiciones de
operación del proceso de recuperación de nitrógeno en
la forma de sulfato amónico**

10. ANÁLISIS ECONÓMICO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE NITRÓGENO EN LA FORMA DE SULFATO AMÓNICO

10.1 Introducción

En el capítulo anterior se ha estudiado el efecto del caudal de trabajo y la concentración de amonio en el influente sobre la capacidad de adsorción de amonio en la fase de adsorción. También se ha evaluado cómo afecta el caudal de trabajo y la concentración de regenerante a la capacidad de regeneración y el factor de concentración de amonio. Los datos experimentales obtenidos han sido concluyentes respecto a las condiciones de la fase de regeneración ya que los mejores resultados se han obtenido trabajando a 8.7 BV/h con una concentración 0.1 M de NaOH. Sin embargo, para la fase de adsorción no se ha podido determinar un caudal de trabajo óptimo en base a los resultados experimentales, ya que se ha observado que un mayor caudal de trabajo puede reducir las necesidades de columnas al reducir el EBCT, pero, por otro lado, también reduce la capacidad de adsorción de la zeolita, provocando que sea necesario una mayor frecuencia de regeneración y que se retenga una menor cantidad de amonio en cada fase de adsorción. Para poder estudiar con mayor detalle el efecto de las variables estudiadas en la fase de adsorción, los datos experimentales se ajustaron a diversos modelos matemáticos, siendo el modelo de Thomas el que era capaz de reproducir mejor el comportamiento del amonio en el efluente en todos los ensayos.

Dado que solamente con los datos experimentales no ha sido posible seleccionar un caudal de trabajo idóneo, se ha recurrido a un análisis económico que permita cuantificar el efecto de la reducción de las necesidades de columna a elevados caudales de trabajo, pero que también considere el incremento económico en la regeneración y reemplazo de la zeolita debido a la pérdida de capacidad de adsorción de amonio cuando se incrementa el caudal de trabajo. Para este análisis económico se han empleado los datos del modelo de Thomas, ya que como se ha explicado, este modelo representa correctamente los datos experimentales, permitiendo conocer la cantidad de BV que han sido tratados antes de alcanzar la concentración de amonio en el efluente consigna, por encima de la cual se detiene la fase adsorción.

El intercambio catiónico en las columnas de adsorción es una fase de concentración previa al proceso de contactores de membrana propuestos, en el cual el amonio es recuperado en forma de fertilizante nitrogenado.

Por lo que para definir los parámetros de operación en la fase de adsorción se consideró necesario realizar un análisis económico que aportase información adicional que ayudase en la toma de decisiones de cara al estudio final de alternativas propuestas.

10.2 Materiales y métodos

10.2.1 Escenarios analizados

Para el análisis económico se emplearon los datos obtenidos mediante el modelo de Thomas para los tres caudales de estudio con una concentración inicial de 27 mg N-NH₄/L. Se ha escogido esta concentración ya que es la concentración promedio que presenta el permeado de la UF del agua residual urbana y se considera que el proceso trabajará la mayor parte del tiempo en estas condiciones, por lo que su diseño se realizará con esta concentración de entrada. El estudio a diferentes concentraciones de amonio en la entrada permite conocer cómo responderá la tecnología en diferentes escenarios, pero los costes económicos se obtendrán en base al escenario habitual de funcionamiento y no teniendo en cuenta excepciones. Los datos de entrada empleados se recogen en la tabla 10.1. Se ha fijado un caudal de trabajo de 40000 m³/d ya que es el caudal de trabajo de la EDAR “Cuenca del Carraixet” donde se han realizado los ensayos experimentales y de donde se tiene la caracterización del agua de entrada. Además, estas condiciones de trabajo serán las empleados en el capítulo 11 donde se analizarán las diferentes alternativas planteadas, por lo que este análisis preliminar permite obtener datos de cara al siguiente estudio.

Tabla 10.1. Condiciones de operación de los escenarios estudiados

Escenario	IC-4.4	IC-8.7	IC-17.5
Caudal (BV/h)	4.4	8.7	17.5
Capacidad de adsorción (mg N-NH₄/g)	2.30	2.10	1.38
BV tratados	176	152	103
Caudal regeneración (BV/h)	8.7		
Concentración NaOH	0.1 M		
BV regeneración	16.5		
Caudal lavado (BV/h)	8.7		
BV lavado	20		

Para poder analizar correctamente el efecto del caudal de trabajo, también se incorporará al análisis el tratamiento posterior de la corriente concentrada en amonio en el contactor de membranas. El contactor de membranas se alimenta con una corriente concentrada en N-NH₄ y con un pH básico. Es necesario trabajar a pH básicos (pH con valores por encima de 9) para provocar el desplazamiento del equilibrio del amonio y que principalmente se encuentre en su forma NH₃. El NH₃, al ser una especie gaseosa, es capaz de atravesar la membrana interna del contactor. En el otro lado de la membrana se hace circular una corriente ácida (de H₂SO₄, por ejemplo) para que al entrar en contacto con el NH₃ que ha atravesado la membrana, ambos reaccionen y formen sulfato amónico, un fertilizante

nitrogenado. En la figura 10.1 se muestra un esquema del tren de tratamiento propuesto, donde se resalta en rojo los procesos que se van a incluir en este análisis económico.

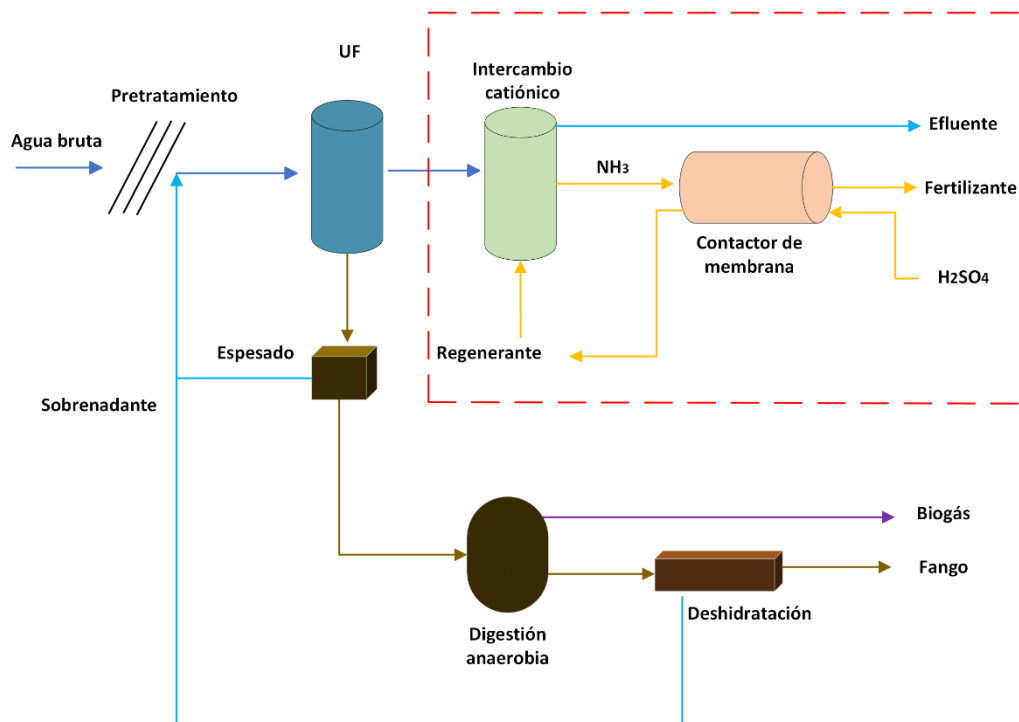


Figura 10.1. Esquema de tratamiento propuesto para la recuperación del nitrógeno del agua residual mediante intercambio catiónico y contactores de membrana. El recuadro en rojo indica los elementos que han sido incluidos en el análisis económico de este capítulo

Para simular este proceso se han empleado los datos recogidos por Noriega Hevia (2021) ya que trabajó con una corriente similar: elevada concentración de amonio y ausencia de sólidos suspendidos. Este autor diseñó un equipo de 600 m³/d, con una capacidad de recuperación de amonio del 90%, un caudal de trabajo de 180 m³/h y un caudal de ácido sulfúrico de 108 m³/h. Debido a que la regeneración de la columna de intercambio catiónico se realiza con NaOH y la corriente regenerada alcanza un pH superior a 12, se emplearán los datos obtenidos por este autor a ese pH de trabajo. Durante este segundo tratamiento no se consideran pérdidas de Na⁺ por lo que el regenerante puede volver a ser empleado. Únicamente será necesario reemplazar la cantidad de regenerante que se pierde en los lavados de neutralización que tienen lugar tras la etapa de regeneración.

10.2.2 CAPEX

Para la elección de los equipos se ha seguido dos estrategias diferentes, para el contactor de membranas se han tomado los equipos y los rendimientos calculados por Noriega Hevia (2021), debido a que en este trabajo se va a emplear su misma configuración de trabajo. Para el proceso de intercambio catiónico se buscará información específica en

bibliografía y se empleará la ecuación 10.1 para calcular el coste de los equipos a otra escala de trabajo:

$$C2 = C1 * (S2/S1)^n \quad \text{Ec 10.1}$$

Donde C es el coste del equipo, S, es la escala de trabajo y n es el factor corrector de escala. Para bombas y soplantes se empleará el valor de 1.2, para reactores y tanques será 0.7 y el resto de equipos se aplica 1.0 (Debergh & Van Dael, 2022). Para el dimensionamiento de la columna de intercambio catiónico se han empleado los parámetros de escala obtenidos con la columna de laboratorios. La porosidad del medio se ha mantenido en un 44%, se ha diseñado cada columna con un tamaño de 2 metros de altura y 0.4 m de radio, por lo que el BV de cada columna fue de 0.44m³. Se ha respetado el ratio 0.868 kg zeolita/L columna. En la tabla 10.2 se muestran los equipos considerados, así como el coste de cada uno de ellos.

Tabla 10.2. Equipos empleados en el estudio de optimización del caudal de adsorción

Equipo	Escala	Coste	Referencia
Columna intercambio catiónico	1 m ³	7420 €	(Huang et al., 2020)
Bomba regeneración y lavado	2.8 m ³ /h	600 €	(Pérez et al., 2021)
Bomba adsorción	40 m ³ /h	1285 €	(Noriega Hevia, 2021)
Contactador membranas	600 m ³ /d	490000€	
Bomba concentrado	54 m ³ /h	3081 €	
Bomba ácido sulfúrico	39.6 m ³ /h	1285 €	

Al coste del equipo se le añadirá otros costes indirectos derivados del proceso de diseño, instalación, instrumentación, construcción... Este factor de multiplicación (Factor de Lang, FL), tomará un valor de 2 (Huang et al., 2020). Para el cálculo final del CAPEX se empleará la siguiente fórmula (ecuación 10.2):

$$CAPEX = \sum_i (CE_i * FL) \quad \text{Ec 10.2}$$

Donde CE_i es el coste del equipo i. Se asumirá un tiempo de vida medio de los equipos de 20 años, por lo que será nuestro periodo de estudio.

10.2.3 OPEX

De forma análoga a los CAPEX, los insumos para el contactor de membranas han sido tomados de Noriega Hevia (2021). Para el resto de los costes se han empleado diferentes fuentes bibliográficas como proveedores o datos bibliográficos. En la tabla 10.3 se recogen los costes considerados para este análisis. El coste energético ha sido tomado empleando una media diaria. Los costes de las zeolitas, el NaOH y H₂SO₄ han sido tomados directamente de proveedores.

Tabla 10.3. Coste y precio de venta de los ítems que participan en el estudio de optimización del caudal de adsorción

Ítem	Coste	Referencia
Consumo energético	0.285 €/kWh	(EPSAR, 2022)
Zeolitas	110€/tonelada	ZEOCEM
NaOH	122.5 €/tonelada	(Noriega Hevia, 2021)
H ₂ SO ₄	1.8 €/L	(Argus Media Group, 2018)
Sulfato amónico	1.00 €/ kg N	(IndexMundi, 2024)

Para estimar el número de ciclos que se puede regenerar la zeolita sin que la pérdida de rendimiento sea acusada se han empleado los datos obtenidos por Sancho Lacalle (2018). Esta autora detectó que tras 10 regeneraciones la capacidad de adsorción de amonio que se puede obtener no compensa con el periodo de regeneración y lavado necesario. Durante estos 10 ciclos la capacidad de adsorción se mantiene constante 6 ciclos y después de estos ciclos la capacidad va reduciéndose hasta el 90% del total. Para reducir el consumo de agua de lavado, esta se reutiliza y se renueva cuando se cambia el material de relleno.

Para obtener los costes energéticos de los equipos de bombeo se aplicará la ecuación 10.3 (Judd & Judd 2006):

$$P = \frac{H * Q}{367 * \eta} \quad \text{Ec 10.3}$$

Donde P es la potencia en kWh y H es la altura en metros que para todos los equipos se ha fijado en 2.2 metros. Q es el caudal de trabajo en m³/h y η es el rendimiento de los equipos, fijado en un 75%.

Además de estos costes directos es necesario considerar otros costes asociados, como los costes del laboratorio para el seguimiento del proceso, mantenimiento, supervisión y trabajadores necesarios. Estos costes se han estimado en un 2.5% del CAPEX para el mantenimiento y reposición de piezas (Huang et al., 2020). El resto de los costes indirectos se han obviado ya que se asumen iguales en cualquier escenario y por lo tanto no influyen en el análisis comparativo.

10.2.4 Indicadores económicos

Además de obtener los datos de CAPEX y OPEX que nos pueden dar una idea aproximada de qué escenario será el más adecuado, se aplicará el Valor Actual Neto (VAN), para conocer qué alternativa es la más adecuada. Mediante esta fórmula se actualiza el valor del OPEX futuro a condiciones actuales. Se emplea la fórmula (ecuación 10.4):

$$VAN = \sum_{t=0}^n \frac{V_t}{(1+k)^t} - I_0 \quad \text{Ec 10.4}$$

Donde t es el año de estudio, V es el balance económico neto del año de estudio, I_0 es la inversión inicial y k es la tasa de descuento. La tasa de descuento puede calcularse en base al tipo de interés, mediante la fórmula (ecuación 10.5):

$$k = \frac{i}{1+i} \quad \text{Ec 10.5}$$

Donde i es el tipo de interés, que toma un valor de 3.25% según el Banco de España (BDE, 2023)

Además, se tendrá en cuenta el valor de la inflación, a pesar de la gran variación que este factor presenta últimamente. Para considerar el efecto de la inflación sobre la tasa de descuento se aplicará la ecuación 10.6:

$$k' = k + g + (k + g) \quad \text{Ec 10.6}$$

Donde g es el valor de la inflación. Este valor se fijará en 3.80% según BDE (2023) y se mantendrá constante durante todo el periodo estudiado. También se aplicará la inflación al V_t .

10.3 Resultados

10.3.1. Análisis del efecto del caudal de trabajo

Teniendo en cuenta los datos de partida, es posible ver que las necesidades de columna son muy distintas en función del caudal. Mientras que para un caudal de 4.4 BV/h se requiere de un CAPEX inicial para los módulos de adsorción de 7.71 M€, considerando que el 17% del tiempo de operación se encuentran paradas por mantenimiento, para el caudal de 17.5 BV/h se requieren un CAPEX de 2.15 M € (para el escenario de 8.7 BV/h el CAPEX fue de 4.01 M€). En este caso, el elevado caudal de trabajo permite reducir las necesidades de columna, pero este caudal conlleva una alta pérdida de rendimiento en la capacidad de adsorción de amonio respecto a caudales más bajos por lo que el 40% de las

columnas se encontrarán en la fase de regeneración. Sin embargo, el CAPEX para el contactor de membrana tiene un comportamiento inverso, debido a que la pérdida de rendimiento de la zeolita al incrementar el caudal de adsorción provoca que se necesite una mayor frecuencia de regeneración. Se genera un mayor caudal de corriente concentrada a tratar diariamente en los contactores de membrana, y por lo tanto, un mayor número de módulos de contactores de membrana. Para el caudal de 4.4 BV/h el CAPEX del contactor es de 3.55 M€, mientras que para el mayor caudal aumenta a 5.57 M€.

Por otro lado, el caudal de trabajo también tiene un efecto directo sobre el OPEX. En la tabla 10.4 se recogen los principales gastos asociados tanto en el intercambio catiónico como en el contactor de membranas. Cabe destacar que el tiempo de reemplazo de las columnas para el menor caudal fue de 18.4 días, mientras que para el caudal de 17.5 BV/h fue de 4.1 días. La proporción de gastos en el OPEX se mantiene entre todas las configuraciones al igual que los beneficios por la recuperación del N-NH₄. Sin embargo, la pérdida de rendimiento que se produce al trabajar al caudal de 17.5 BV/h (1.38 mg N-NH₄/g) respecto a los otros dos caudales de trabajo, 8.7 y 4.4 BV/h (2.10 y 2.30 mg N-NH₄/g) provoca que el coste de operación final para el mayor caudal sea de 0.215 €/m³, mientras que para los otros caudales el coste de los dos está en torno a 0.185 €/m³.

Tabla 10.4. Principales resultados económicos en función del caudal de trabajo en la fase de adsorción

Escenario	IC-4.4	IC-8.7	IC-17.5
Intercambio catiónico			
OPEX anual (M€/año)	2.51	2.63	2.99
% zeolitas	77%		
% NaOH	22%		
%Energía	1%		
Contactor membrana			
OPEX anual (M€/año)	0.23	0.27	0.32
% H ₂ SO ₄	43%	39%	31%
% Energía	57%	60%	69%
Ingreso (M€/año)	0.35		
General			
OPEX total (M€/año)	2.66	2.73	3.14
Coste tratamiento (€/m ³)	0.182	0.187	0.215

En la figura 10.2 se ha recogido el coste acumulado de cada escenario durante los 20 años de vida útil de los equipos. Los resultados indican que el menor caudal de trabajo (4.4 BV/h) requiere de un mayor CAPEX inicial para llevar a cabo el proceso de intercambio catiónico, lo cual implica que el coste inicial sea elevado y esta opción sea descartable, a

pesar de que su coste de operación es el menor por el mayor rendimiento de las zeolitas. En el extremo opuesto, el caudal de 17.5 BV/h presenta un bajo CAPEX para el proceso de intercambio catiónico, pero por el contra necesita de un mayor número de contactores de membrana, debido a que las necesidades de regeneración se incrementan por la pérdida de rendimiento de la zeolita. Además, debido a que la fase de regeneración mantiene las condiciones de operación, al ser las que se han considerado óptimas en la fase experimental, casi la mitad de las columnas se encuentran en la fase de regeneración, ya que aunque se demanda menos BV para su regeneración, el caudal de trabajo es la mitad. Por otro lado, la acusada pérdida de rendimiento de la zeolita provoca que las necesidades de mantenimiento se eleven, en especial por el coste que conlleva rellenar el módulo de zeolitas. Es por esto que este escenario comienza con unos costes elevados y es el escenario con un mayor incremento de costes a lo largo del tiempo (es el escenario con un mayor coste de tratamiento con 0.215 €/m^3). Por lo que, en vista de los datos obtenidos, se escoge el caudal de 8.7 BV/h como las mejores condiciones de operación. Ya que en este caso los CAPEX para el intercambio catiónico y el contactor de membranas son moderados en ambos casos y como la pérdida de rendimiento no es elevada (solo se pierde 8% de capacidad de adsorción respecto al caudal de 4.4 BV/h) los costes de mantenimiento no se disparan. Esto provoca que este este escenario sea el que parte con un menor coste acumulado y que además evoluciona con un crecimiento bajo.

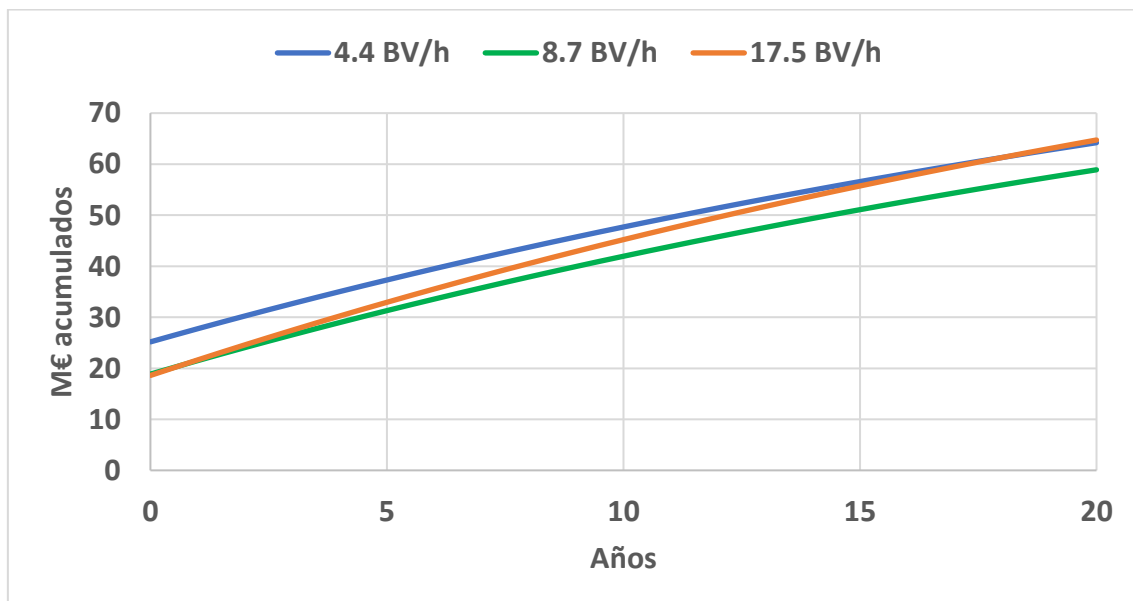


Figura 10.2. Evolución de los costes acumulados según el caudal de trabajo

10.3.2 Efecto del control de la duración de la fase de regeneración

En los cálculos realizados no se ha considerado la optimización del control de la duración de la fase de regeneración mediante el seguimiento a la conductividad del efluente. Mediante este control es posible reducir el volumen de la corriente concentrada en amonio, pero no así la cantidad de amonio recogida, por lo que se espera un incremento

en la concentración del regenerado. Por otro lado, si se logra evitar añadir más cantidad de NaOH de la necesaria, se reduce el coste económico asociado a este reactivo. En base a los datos experimentales obtenidos en el capítulo 9, el volumen de regeneración se ha reducido de 16.5 BV a 11 BV, y el volumen de solución regeneradora se ha reducido a 13 BV, ya que los dos primeros BV que se hacen pasar no reflejan una concentración de amonio en el efluente, pero son necesarios para la regeneración.

Con esta mejora se consigue reducir ligeramente el valor de los OPEX en la fase de intercambio catiónico, por la reducción en el volumen de NaOH empleada (4% de reducción de OPEX en la fase de adsorción). También se logra reducir en un 2% los CAPEX al necesitar menos columnas de adsorción debido a que la fase de regeneración tiene una menor duración, y por lo tanto, se requiere de menos columnas para complementar esta fase (Tabla 10.6). También hay una reducción muy ligera en los OPEX del contactor de membranas ya que al necesitar de un menor volumen que tratar se reducen los costes energéticos del bombeo. La acumulación de estas mejoras logra reducir aproximadamente en un 10% el OPEX anual. Sin embargo, la principal mejora reside en el CAPEX del contactor de membrana. Al ajustar el volumen de regeneración requerido se logra reducir la cantidad de volumen a tratar en el contactor de membranas. Con esta reducción se logra disminuir las necesidades de membrana en el contactor y con ello el número de módulos. Esta reducción en el número de módulos también lleva asociada un menor número de bombas. En total se alcanza una reducción entre el 28% y el 37% según la configuración. Sin embargo, estas reducciones de caudal no conllevan una pérdida en el beneficio económico obtenido ya que se espera la misma masa de amonio en la corriente regenerada.

Tabla 10.5. Principales resultados económicos con control de la duración de la fase de regeneración

	IC-4.4	IC-8.7	IC-17.5
Intercambio catiónico			
OPEX anual (M€/año)	2.38	2.54	2.97
% zeolitas	80%		
% NaOH	19%		
%Energía	4%		
CAPEX	7.56	3.93	2.10
Contactor membrana			
OPEX anual (M€/año)	0.19	0.20	0.25
CAPEX	2.54	2.54	4.05
General			
OPEX total (M€/año)	2.47	2.54	3.01
Coste tratamiento (€/m ³)	0.169	0.174	0.206

Independientemente de estas reducciones en los costes, el caudal de trabajo de 8.7 BV/h vuelve a obtener los mejores resultados económicos (Figura 10.3). Este resultado indica gran robustez en la selección del caudal de trabajo en 8.7 BV/h ya que refleja este caudal siempre será el más conveniente. En la figura S10.1 se muestra la comparativa del VAN para un caudal de adsorción de 8.7 BV/h sin optimizar el control de la duración de la fase de regeneración frente a un proceso de intercambio trabajando al mismo caudal de adsorción, pero controlando la duración de la fase de regeneración en base al registro de la conductividad

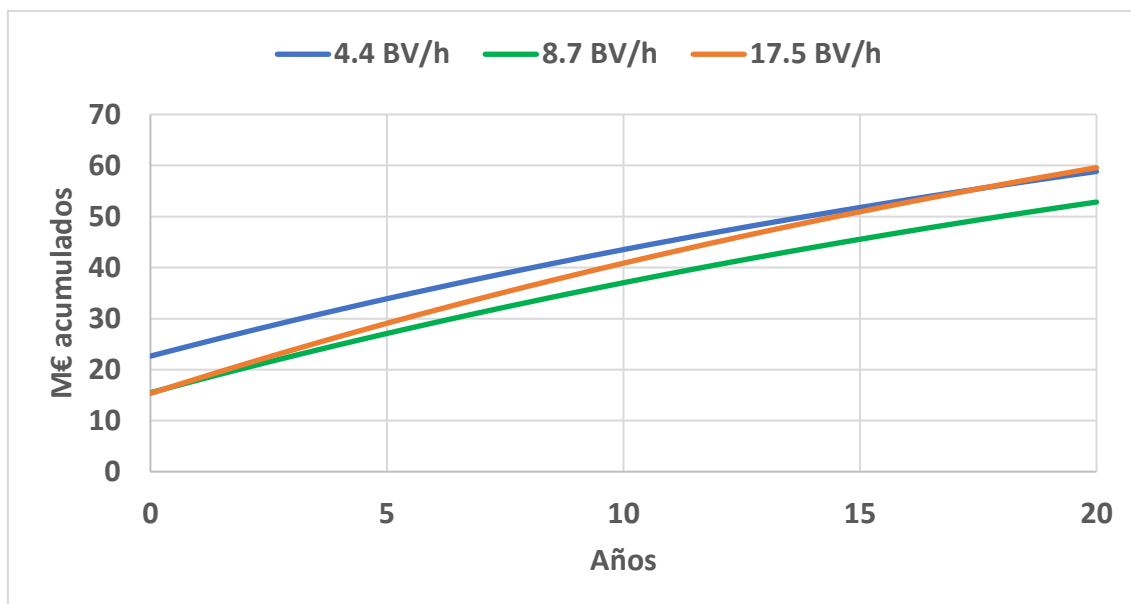


Figura 10.3. Evolución de los costes acumulados según el caudal de trabajo y con control de la duración de la fase de regeneración

10.4 Conclusiones

Los resultados del análisis económico indican que el caso estudiado en esta tesis el caudal de trabajo en la fase de adsorción más rentable es de 8.7 BV/h, ya que con este caudal la pérdida de rendimiento ligera y no se elevan los costes del OPEX. Además, esta configuración intermedia requiere de un CAPEX moderado tanto para las columnas de intercambio catiónico como para el contactor de membranas.

Los resultados indican la necesidad de desarrollar un sistema de control de la duración de la fase de regeneración, ya que permitirá reducir en un 10% el OPEX general y hasta en un 37% los CAPEX asociados al contactor de membranas.

Esta configuración de trabajo será la que se emplee cuando se analicen las diferentes alternativas propuestas para el tratamiento del permeado de UF.

10.5 Referencias

- BDE. (2023). Banco de España. https://clientebancario.bde.es/pcb/es/menu-horizontal/productosservici/relacionados/tiposinteres/guia-textual/tiposinteresrefe/Tabla_tipos_de_interes_legal.html
- Debergh, P., & Van Dael, M. (2022). Production of caproic acid from acetate and ethanol through microbial chain elongation: A techno-economic assessment. *Bioresource Technology Reports*, 18. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101055>
- EPSAR. (2022). Memoria de gestión.
- Group, A. M. (2018). Sulphuric Acid. Arg.
- Huang, X., Guida, S., Jefferson, B., & Soares, A. (2020). Economic evaluation of ion-exchange processes for nutrient removal and recovery from municipal wastewater. *Npj Clean Water*, 3(1). <https://doi.org/10.1038/s41545-020-0054-x>
- Judd, S., & Judd, C. (2006). *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment* (S. Judd & C. Judd (eds.)). Elsevier Science. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-481-7.X5000-4>
- Noriega Hevia, G. (2021). Recuperación de nitrógeno mediante contactores de membrana: aplicación, modelación y control [Universitat Politècnica de València]. <https://doi.org/10.4995/THESIS/10251/178972>
- Pérez, V., Moltó, J. L., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2021). Ectoine Production from Biogas in Waste Treatment Facilities: A Techno-Economic and Sensitivity Analysis. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 9(51). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06772>
- Sancho Lacalle, I. (2018). Towards the wastewater treatment plant of the future: integration of carbon redirection and nitrogen recovery technologies. *Universitat Politècnica de Catalunya*.
- Zhang, W., Zhou, Z., An, Y., Du, S., Ruan, D., Zhao, C., Ren, N., & Tian, X. (2017). Optimization for zeolite regeneration and nitrogen removal performance of a hypochlorite-chloride regenerant. *Chemosphere*, 178, 565–572. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.03.091>

10.6 Material suplementario

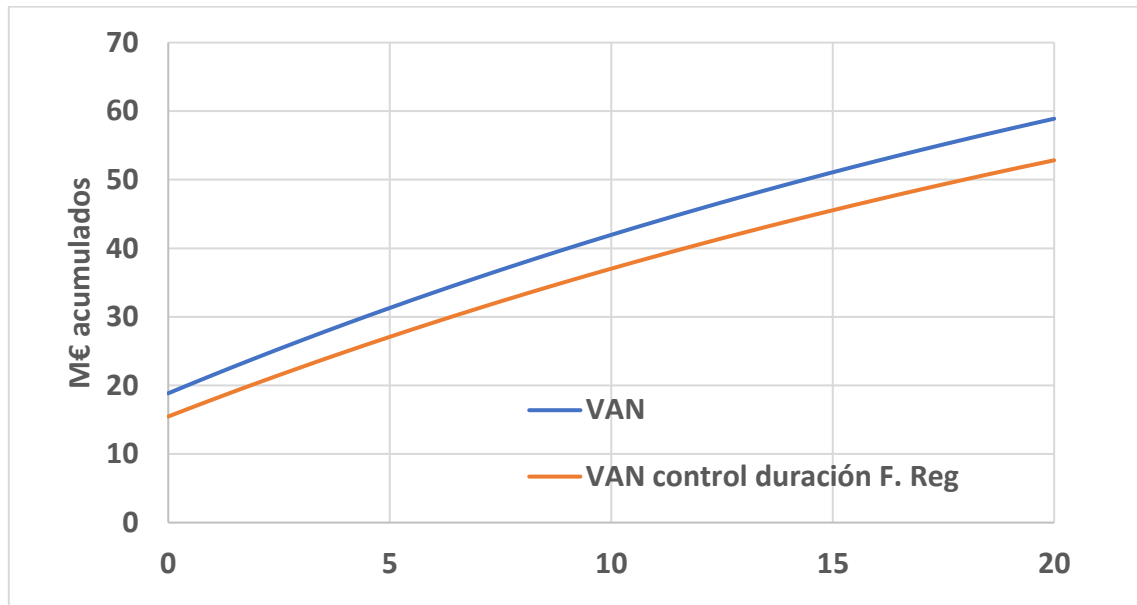


Figura S 10.1. Comparativa del VAN al aplicar el control de la duración de la fase de regeneración cuando el caudal de trabajo en adsorción es de 8.7 BV/h.

Capítulo 11. Evaluación de las diferentes alternativas de tratamiento propuestas al esquema convencional

11.EVALUACIÓN DE LAS DIFERENTES ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO PROPUESTAS AL ESQUEMA CONVENCIONAL

11.1 Introducción

A lo largo de todo el documento se han ido presentado diferentes alternativas al tratamiento convencional de una EDAR que permita optimizar su funcionamiento aprovechando las infraestructuras existentes. Todas ellas tienen en común la integración del proceso de filtración directa del agua residual para incrementar la valorización energética y se diferencian entre ellas en el tratamiento que se aplica al permeado para obtener un efluente que cumpla los requisitos de vertido. De menor a mayor transformación de la EDAR, tenemos:

- Alternativa 0: Situación en la que se mantienen todos los elementos actuales de una EDAR convencional. Esta alternativa sirve de referencia.
- Alternativa 1: En este caso se mantiene el proceso de nitrificación – desnitrificación pero el decantador primario es reemplazado por un proceso de UF.
- Alternativa 2: De manera análoga al esquema anterior, el proceso de UF reemplaza la decantación primaria. El permeado es tratado mediante un proceso de nitrificación parcial seguido de una etapa Anammox.
- Alternativa 3: En último lugar, se ha propuesto una alternativa que apenas permite reaprovechar infraestructuras, pero logra recuperar el nitrógeno mediante el tratamiento del permeado de la UF con una columna de intercambio catiónico seguida de un contactor de membranas (HFMC).

Para poder discernir cuál de todas estas alternativas es más conveniente aplicar, en términos económicos, se ha realizado un análisis económico de estas propuestas bajo diferentes escenarios:

- Escenario 0: En este escenario se planteó la modificación de una EDAR ya construida, aprovechando las infraestructuras existentes cuando sea posible.
- Escenario 1: EDARs de nueva construcción.

En el análisis económico se han evaluado los costes relacionados con la construcción de elementos de obra civil y la compra de equipos necesarios para llevar a cabo la alternativa bajo estudio (CAPEX) así como los costes derivados del funcionamiento y mantenimiento de dicha alternativa (OPEX). La comparativa entre las diferentes alternativas se ha llevado a cabo analizando el coste total anualizado de cada una de ellas. El estudio económico se ha acompañado de un breve análisis ambiental que permite aportar otra herramienta en la toma de decisiones.

11.2 Materiales y métodos

11.2.1 Alternativa 0: EDAR Carraixet

El escenario de referencia con el que se van a comparar el resto de las alternativas se trata de la EDAR Cuenca del Carraixet, ubicada en Alboraya (Valencia, España). En esta EDAR es donde se han llevado a cabo las tareas experimentales de esta tesis. El tren de tratamiento incluye los procesos convencionales para una planta de este tamaño: pretratamiento (rejas, tamices, desarenado y desengrasado), decantador primario, fangos activos para la eliminación biológica de la materia orgánica y nitrógeno, decantación secundaria, precipitación para eliminar el fósforo y radiación UV para la desinfección. Debido a que el estudio es comparativo entre las distintas alternativas del tratamiento del nitrógeno en la línea principal de aguas, las etapas de pretratamiento, eliminación de fósforo y desinfección no se han considerado en el estudio económico al ser comunes a todas las alternativas. Por lo que los procesos que se ha considerado son los que se muestran dentro del recuadro rojo de la Figura 11.1.

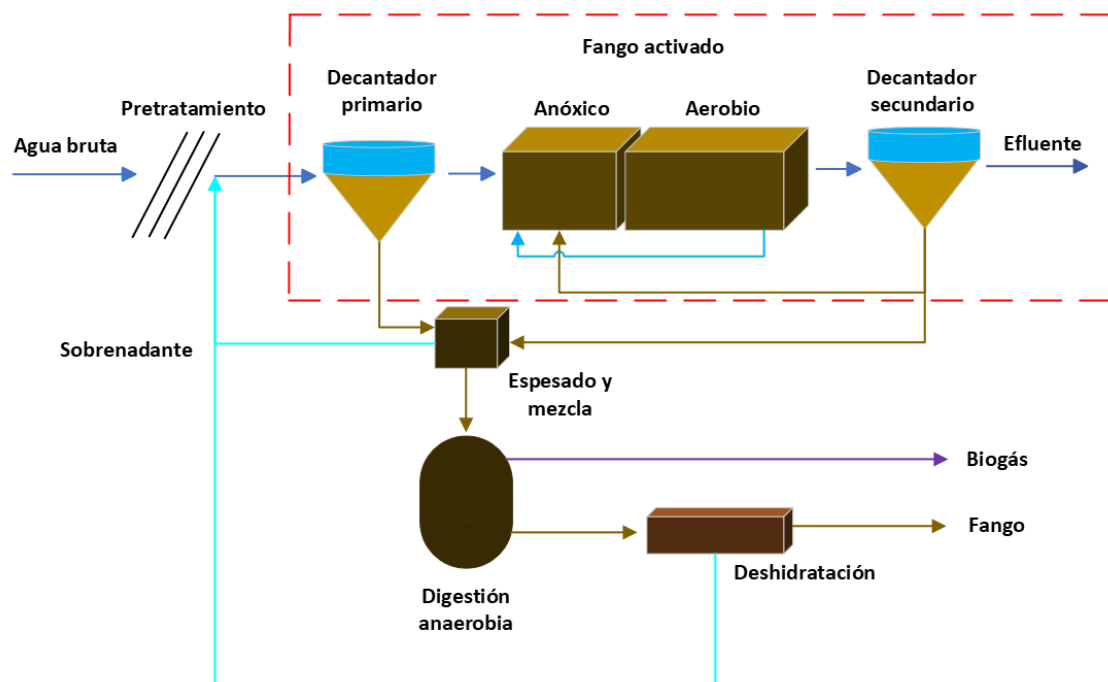


Figura 11.1. Alternativa 0, EDAR actual

El fango del decantador primario y secundario son espesados de forma separada antes de ser mezclados y enviados a la digestión anaerobia. El biogás generado es empleado en motores de cogeneración para reducir los costes energéticos de la instalación. El fango digerido es deshidratado mediante una centrífuga.

La calidad de agua de entrada medida durante el desarrollo de los ensayos experimentales de la presente tesis se recoge en la Tabla 11.1. Se ha considerado un caudal de tratamiento de $40.000\text{m}^3/\text{d}$. Para obtener la generación de biogás se ha empleado el software DESASS

7.1 (Ferrer et al., 2008) el cual emplea el modelo BNRM2 para simular los procesos biológicos en la línea de aguas y de fangos (Barat et al., 2013) (Durán et al., 2020). Además, este modelo permite representar la nitrificación en dos etapas (Jiménez Douglas, (2010).

Tabla 11.1. Calidad del influente y permeado de la EDAR del Carraixet y la planta piloto de UF

	Unidades	Agua bruta	Permeado UF
SST	mg TSS/L	308 ± 78	
DQOT	mg/L	479 ± 87	72.2 ± 30.1
DQO _s	mg/L	98.8 ± 31.5	72.2 ± 30.1
P-PO ₄	mg-P/L	4.2 ± 1.8	3.6 ± 0.9
N _T	mg-N/L	48.3 ± 12.3	28.0 ± 8.8
N-NH ₄ ⁺	mg-N/L	28.1 ± 9.1	27.1 ± 8.6
Alk	mg CaCO ₃ /L	350 ± 120	346 ± 115

11.2.2 Alternativa 1: UF + Desnitrificación / Nitrificación

En esta alternativa se mantiene el esquema de depuración convencional con la modificación de reemplazar el decantador primario por el proceso de UF del agua residual. El proceso de Ultrafiltración ha sido estudiado experimentalmente mediante una planta demo ubicada en la misma EDAR por Sanchís Perucho (2023), Sanchis-Perucho et al. (2023a) y Sanchis-Perucho et al. (2023b). La planta empleada es la descrita en el capítulo 03 Materiales y métodos de la presente tesis (membrana comercial modular PULSION® Koch Membrane Systems, con tamaño de poro de 0.03µm y 43.5m²). En la Tabla 11.1 se muestra la calidad del permeado obtenido. El proceso de UF permite retener todos los SST, toda la fracción orgánica particulada (DQOp) y parte de la materia orgánica soluble. Este incremento en la redirección de carbono tendrá un efecto en la digestión anaerobia pero también en la línea de aguas, debido a la escasez de materia orgánica para la eliminación biológica de nutrientes.

Para las condiciones de trabajo de la planta de UF se han empleado los resultados alcanzados por Sanchís Perucho (2023), Sanchis-Perucho et al. (2023a) y Sanchis-Perucho et al. (2023b). En base a sus resultados, se ha estimado un flujo transmembrana neto de 10LMH y una demanda de gas específica, para la agitación de la membrana, de 0.1 Nm³·h⁻¹·m⁻². Para el cálculo energético, se ha considerado una presión transmembrana promedio de 250 mbar. Para una información más detallada del proceso de filtración, se recomienda consultar los trabajos citados. Las condiciones de operación y diseño de esta alternativa se recogen en la Tabla 11.2

Capítulo 11. Evaluación de las diferentes alternativas de tratamiento propuestas al esquema convencional

Tabla 11.2. Parámetro de operación y diseño para la alternativa 1

Parámetro	Valor	Referencia
Reactor biológico		
TRH	11.3 h	
TRC	20 d	
OD zona aerobia	0.5 mg O ₂ /L	Esta tesis (Capítulo 5)
Volumen anóxico	25%	
Recirculación interna	4 Q _{recirculación} /Q _{entrada}	
Proceso de UF		
Tamaño de poro	0.03 μm	
Altura módulo	2 m	Esta tesis (Capítulo 3)
Área de membrana	43.5m ²	
Flujo transmembrane	10 LMH	
Gas de agitación	0.1 Nm ³ /h·m ²	(Sanchís Perucho, 2023), (Sanchis-Perucho et al., 2023a) y (Sanchis-Perucho et al., 2023b)
Presión transmembrana promedio	250 mbar	

Debido a la elevada retención de materia orgánica, el proceso de desnitrificación puede no eliminar completamente todo el nitrógeno del agua residual si la ratio DQO/N es insuficiente, por eso, se contempla la posibilidad de incluir una corriente de bypass del proceso de UF que permita aportar materia orgánica al sistema hasta ajustar la ratio al valor adecuado. El esquema de tratamiento es el mostrado en la Figura 11.2, donde se recuadra en rojo los procesos que se han contemplado en el análisis.

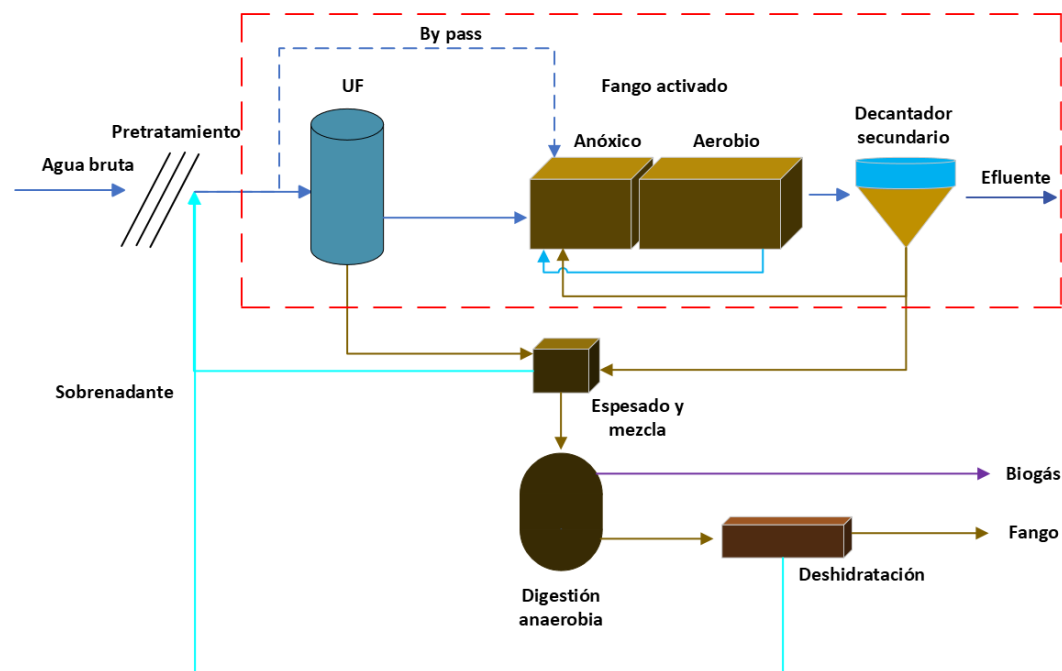


Figura 11.2. Alternativa 1: Integración del proceso de UF seguido del proceso de desnitrificación -nitrificación parcial

11.2.3 Alternativa 2: UF + Nitrificación Parcial + Anammox

Como alternativa a la situación base también se ha propuesto la combinación de 3 tecnologías novedosas en la línea principal de aguas, UF + NP + Anammox.

El proceso de UF mantiene las mismas condiciones de operación que lo expuesto anteriormente, por lo que se obtiene un permeado con la misma calidad que antes, destacando su baja concentración de materia orgánica (72.2 ± 30.1 mg DQO/L). Como tratamiento biológico se ha propuesto un tratamiento con Nitrificación parcial y Anammox ya que ambos procesos no demandan materia orgánica para la eliminación del nitrógeno. Debido a que experimentalmente se ha estudiado la nitrificación parcial de forma independiente al proceso Anammox, la alternativa contempla un tratamiento en dos etapas. Los parámetros de operación para la Nitrificación Parcial han sido obtenidos experimentalmente mediante un reactor a escala de laboratorio. Con los datos experimentales y los resultados del modelo se han fijado las condiciones de operación de este proceso. Dadas las características del agua de trabajo (alta alcalinidad y pH tamponado en valores neutros) las estrategias para acumular N-NO₂ no pudieron basarse en la competencia por el carbono inorgánico o en la acumulación de inhibidores como FA o FNA (Pedrouso et al., 2017). Por lo que la configuración se centra en asegurar la competencia entre AOB y NOB mediante un TRC que facilite el lavado de las NOB (TRC = 10 d) y una baja concentración de oxígeno que favorezca el crecimiento de las AOB respecto el de las NOB (OD = 0.5 mg O₂/L). Además, se necesita un sistema para controlar la duración de la fase aerobia y evitar el exceso de aireación cuando el N-NH₄ es consumido o bien para detener la aireación cuando la calidad del efluente es adecuada para el proceso Anammox. El TRH de la nitrificación parcial se controla para garantizar un efluente adecuado para el proceso Anammox. En base a los datos experimentales se fija un valor de TRH de 4h para el diseño.

Considerando los resultados de estudios experimentales actuales que están llevando el proceso Anammox a la línea principal de aguas, se ha propuesto que el reactor donde tenga lugar este tratamiento sea un reactor UASB. Combinando los resultados alcanzados por Ji et al. (2018); Reino & Carrera, (2017) y Wang et al. (2020) el reactor dispondrá de un TRH de 3h y la velocidad ascensional será de 1.5 m/h, para evitar incorporar una corriente de recirculación interna. El esquema de esta alternativa se muestra en la Figura 11.3, donde se resaltan en rojo los procesos que se han considerado. En la Tabla 11.3 se resumen los parámetros de operación y la diseño de esta alternativa.

Tabla 11.3. Parámetro de operación y diseño para la alternativa 2

Parámetro	Valor	Referencia
Nitrificación Parcial		
TRH	4 h	Este tesis (Capítulo 6)
TRC	10 d	
OD zona aerobia	0.5 mg O ₂ /L	
Anammox		
Velocidad ascensional	1.5 m/h	(Ji et al., 2018; Reino & Carrera, 2017; Wang et al., 2020)
TRH	3 h	
Altura	5m	Esta tesis. Decisión tomada en base al estudio energético de la alternativa

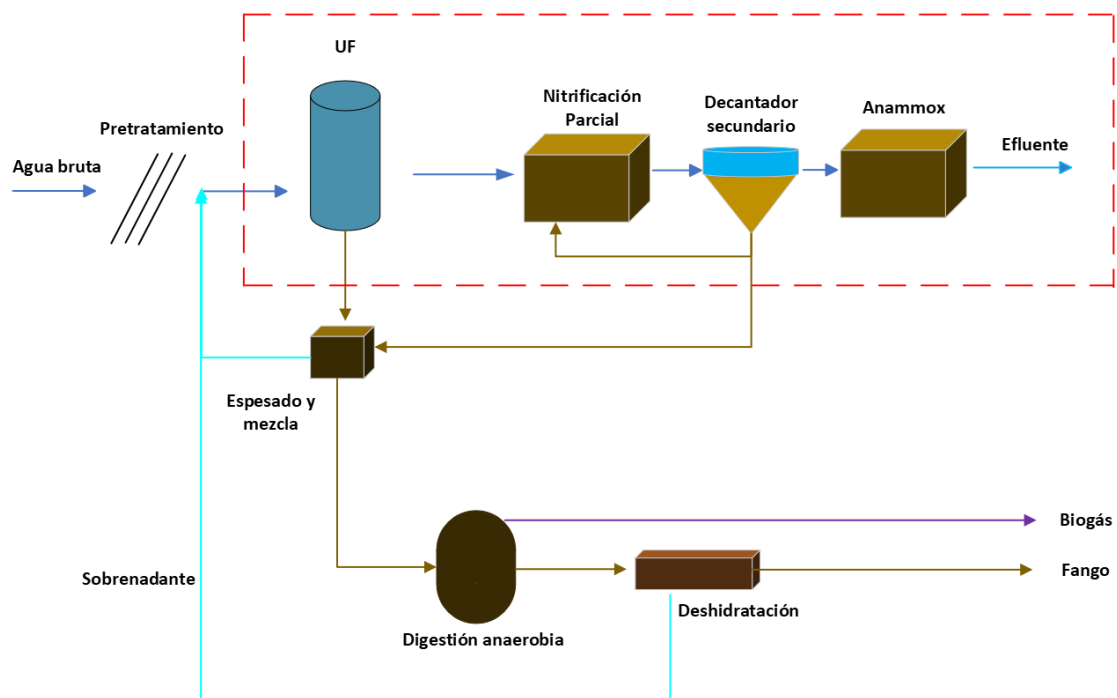


Figura 11.3. Alternativa 2: Integración del proceso de UF seguido del proceso de nitrificación parcial y Anammox

11.2.4 Alternativa 3: UF + IC+ HFMC

La última alternativa estudiada fue la combinación del proceso de UF, junto con el proceso de intercambio catiónico para concentrar el amonio y el contactor de membranas de fibra hueca (HFMC) para recuperarlo. De manera análoga a las anteriores alternativas, se han mantenido los mismos parámetros de operación para el proceso de UF. Los parámetros de operación para la fase de saturación de la columna de intercambio catiónico han sido obtenidos del capítulo 10, donde mediante un análisis económico se evaluaba qué condiciones de operación resultaban más favorables económicamente. Para la fase de

saturación se han considerado las mejoras estudiadas en el capítulo 10, es decir, se aplicó una vida media de la zeolita de 10 ciclos (Sancho Lacalle, 2018) y se asumió un control de la fase de regeneración en base a la conductividad. Para la fase de regeneración se han tomado las conclusiones obtenidas en el capítulo 9 sobre el caudal de regeneración y la concentración del regenerante. (Tabla 11.4).

Tabla 11.4. Parámetro de operación y diseño para la alternativa 3

Parámetro	Valor	Referencia
Intercambio catiónico		
Material adsorbente	Clinoptilolita-Na	Esta tesis (Capítulo 8)
Q _{max}	3.3 mg N-NH ₄ /g de zeolita	Esta tesis (Capítulo 8)
Volumen columna	1 m ³	(Huang et al., 2020)
Porosidad	44%	Datos basados en resultados del Capítulo 9
Masa zeolita	872 kg/columna	Datos basados en resultados del Capítulo 9
BV columna	0.44 m ³	Datos basados en resultados del Capítulo 9
Q adsorción	8.7 BV/h	Esta tesis (Capítulo 10)
EBCT	6.9 minutos	Esta tesis (Capítulo 10)
Q regeneración	8.7 BV/h	Esta tesis (Capítulo 9)
Capacidad regeneración	90%	(Sancho Lacalle, 2018).
Q lavado	8.7 BV/h	Esta tesis (Capítulo 10)
NaOH regeneración	0.1M	Esta tesis (Capítulo 9)
Vida media de la zeolita	10 ciclos	(Sancho Lacalle, 2018)
Contactor de membranas		
Volumen de la unidad	600 m ³ /d	
Ácido empleado	H ₂ SO ₄	
Caudal de ácido	108 m ³ /h	(Noriega-Hevia et al., 2021; Noriega Hevia, 2021)
Caudal de corriente con N-NH ₃	180 m ³ /h	
pH corriente N-NH ₃	12.0	
Capacidad recuperación de amonio	90%	

Para la recuperación del nitrógeno de la corriente concentrada en amoniaco se ha propuesto emplear un HFMC. Se han mantenido los mismos parámetros de operación del HFMC que los expuestos en el capítulo 10, alcanzados por Noriega-Hevia et al. (2021) y Noriega Hevia (2021), ya que trabajó experimentalmente con el permeado de una planta piloto AnMBR en la misma EDAR, Cuenca del Carraixet, ubicada en Alboraya (Valencia, España). En base a sus datos, se ha estimado una capacidad de recuperación del amonio del 90% a un caudal de trabajo de 180 m³/h. Para recuperar el amoniaco se

empleó H_2SO_4 a un caudal de $108 \text{ m}^3/\text{h}$. El pH de la corriente de trabajo viene determinado por la regeneración de la columna de intercambio catiónico, ya que al regenerar con NaOH 0.1M esta corriente tiene un pH por encima de 12.0 . No se considera que exista consumo de NaOH para el proceso de HFMC ya que la cantidad de NaOH que se suministra para la regeneración de la columna de intercambio catiónico permite elevar el pH por encima de los valores requeridos en el HFMC para desplazar el N-NH_4 a N-NH_3 . Una vez que el amoníaco es recuperado mediante el contactor de membranas, la corriente tratada, ahora sin nitrógeno, puede ser reutilizada en posteriores fases de regeneración de la columna de intercambio catiónico, ya que el sodio no atraviesa la membrana del contactor. Esto permite un gran ahorro en el consumo de este reactivo y que solamente se tenga que reemplazar el NaOH que se pierde en las fases de lavado para neutralizar la columna, que tiene lugar tras la fase de regeneración.

Combinando ambos procesos el esquema de tratamiento es el mostrado en la Figura 11.4, donde solamente serán objeto de estudio los elementos dentro del recuadro rojo.

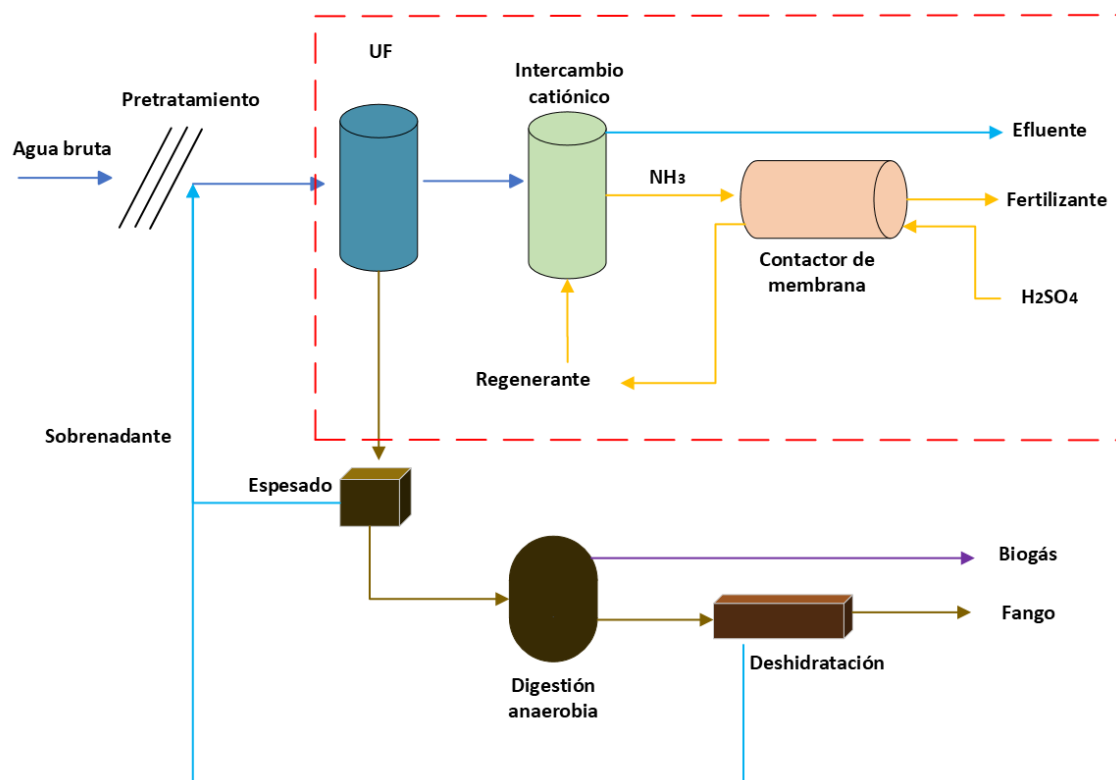


Figura 11.4. Alternativa 3: Integración del proceso de UF seguido de intercambio catiónico y contactores de membrana

11.2.5 CAPEX

Para el análisis económico se necesita conocer tanto el CAPEX como el OPEX de cada alternativa. En el caso de la alternativa base (Escenario 0), el CAPEX es cero, ya que esta planta se encuentra ya construida. El coste del digestor anaerobio no se considera porque se asume igual para todos los casos. Para el resto de los equipos y construcciones, se han tomado datos de diferentes fuentes bibliográficas y cuando no se ha podido obtener una fórmula para el cálculo del CAPEX, se ha aplicado la siguiente fórmula de corrección de costes según la escala para un elemento del que se dispone su coste y tamaño (ecuación 11.1):

$$C2 = C1 \cdot (S2/S1)^n \quad \text{Ec 11.1}$$

Donde C es el coste del equipo, S, es la escala de trabajo y n es el factor corrector de escala. Para bombas y soplantes se empleará el valor de 1.2, para reactores y tanques será 0.7 y el resto de equipos se aplica 1.0 (Debergh & Van Dael, 2022). En la Tabla 11.5 y 11.6 se recogen los principales equipos considerados, la escala y el coste de ellos. En la Tabla 11.6 se incluye el coste del reactor en la alternativa 0, para ejemplificar las diferencias observadas entre las fuentes bibliográficas.

Tabla 11.5. Principales equipos empleados en las diferentes alternativas

Equipo	Escala (S1)	Coste (C1)	Factor corrector (n)	Referencia
Columna intercambio catiónico	1 m ³	7,420 €	1.0	(Huang et al., 2020)
Contactador membranas	600 m ³ /d	490,000€	N.A	(Noriega-Hevia et al., 2021)
Tanque de UF	= -2.985 · ln A (m ²) + 68.159		N.A.	Koch Membrane System
Reactor UASB Anammox	20 €/Persona equivalente		N.A.	(Ceconet et al., 2022)
Decantador primario	1,000 m ³ /d	143,000€	0.7	(Lin et al., 2016)
Decantador secundario	824 · A ^{0.77} · 7.55 ₁		N.A.	(El Shorbagy et al., 2013)

1- 7.55 = factor para actualizar el coste de 1\$ en 1971 a la actualidad.

2- N.A. = No aplica

Tabla 11.6. Coste de construcción del reactor biológico convencional según diferentes autores

Variable	Escala (S1)	Coste € (C1)	Coste reactor Alt-0 actualizado (€) (C2)	Referencia
Volumen vaso (m ³)	158,400	9,754,000	7,950,314	(Rivas et al., 2001)
Volumen vaso (m ³)	10304 · V ^{0.475}		3,639,717	(Alasino et al., 2007)
Q tratamiento (m ³ /d)	18,446	2,382,647	7,586,481	(Alasino et al., 2010)
Q tratamiento (m ³ /d)	20,000	7,705,000	13,538,181	(Harclerode et al., 2020)
Volumen vaso (m ³)	200 · V		3,813,577	(Zhen et al., 2022)
Volumen vaso (m ³)	461 · V ^{0.71}		3,702,962	(El Shorbagy et al., 2013)

Se ha empleado el coste de Zhen et al. (2022), por varias razones: El coste está referido al volumen del reactor, por lo tanto el diseño se ve afectado por el TRH de trabajo a diferencia de los costes basados en el caudal diario. Los costes basados en el volumen del reactor presenten una horquilla estrecha, a excepción de Rivas et al. (2001) (aunque en el caso de Rivas et al. (2001) el coste se ha obtenido escalando el reactor), por lo que se ha escogido la referencia más actual.

El coste de cada equipo se ha actualizado siguiendo la siguiente ecuación (ecuación 11.2):

$$CE_{actual} = CE_t \cdot (1 + 0.04)^{\Delta t} \quad \text{Ec 11.2}$$

Donde CE_{actual} es el coste del equipo a fecha de 2023 (€), CE_t, es el coste del equipo en la fecha t, 0.04 es la tasa de inflación aplicada (4%) (BDE, 2023) y Δt es el incremento de años entre la referencia y la actualidad.

Al coste de los equipos se le han añadido otros costes indirectos relacionados con el CAPEX como el proceso de diseño, instalación, instrumentación, construcción... Este factor de multiplicación (Factor de Lang, FL), tomó un valor de 2.0 (Huang et al., 2020). Para el cálculo final del CAPEX se ha empleado la siguiente fórmula (ecuación 11.3):

$$CAPEX = \sum_i (CE_i \cdot FL) \quad \text{Ec 11.3}$$

Donde CE_i es el coste del equipo i.

11.2.6 OPEX

Para el correcto funcionamiento de los procesos de depuración de agua residual se requieren de unos gastos económicos durante la operación. Estos gastos pueden deberse principalmente a consumos energéticos o reactivos. Para obtener los costes energéticos de los equipos de bombeo se aplicó la ecuación 11.4

$$P = \frac{H \cdot Q}{367 \cdot \eta} \quad \text{Ec 11.4}$$

Donde P es la potencia en kWh, H es la altura en metros, Q es el caudal de trabajo en m³/h y η es el rendimiento de los equipos, fijado en 75%.

Para la energía recuperada del proceso de digestión anaerobia se aplicó la siguiente ecuación (ecuación 11.5) (Darrow et al., 2017):

$$W = Q_{\text{biogás}} \cdot \%_{\text{CH}_4} \cdot \eta \cdot \text{PC} \quad \text{Ec 11.5}$$

Donde, W es la energía producida diariamente en kWh, Q_{biogás}, el caudal de biogás generado en m³/d, %CH₄ es el contenido de metano del biogás, η el rendimiento del motor de cogeneración (fijado en 40%) y PC es el poder calorífico del metano (9.45 kWh/m³).

Los costes de personal se asumen igual para todos, por lo que se quitan del análisis comparativo, al igual que los costes de laboratorio y supervisión.

Además de la valorización energética, la alternativa DMF- IC -HFMC tiene otro beneficio económico, la venta de fertilizante en la forma de sulfato amónico. Para la obtención de este producto se ha calculado una necesidad de 3.5 kg H₂SO₄ por cada kg de N recuperado y un precio de venta de este fertilizante de 1.00 €/kg N (IndexMundi, 2024) . Los principales ítems considerados en el OPEX se recogen en la Tabla 11.7.

Tabla 11.7.Principales parámetros considerados en el cálculo del OPEX de las diferentes alternativas

Ítem	Coste	Referencia
Consumo energético	0.088 €/kWh	(EPSAR, 2022)
Zeolitas	110 €/ tonelada	ZEOCEM
NaOH	122.5 €/ tonelada	(Noriega Hevia, 2021)
H ₂ SO ₄	1.8 €/L	(Argus Media Group, 2018)
Sulfato amónico	1.00 €/ kg N	(IndexMundi, 2024)
Gestión de los lodos producidos €/t	4.81	(Jiménez-Benítez et al., 2023)

11.2.7 Indicadores económicos

Debido a que en este caso se están evaluando alternativas con diferentes configuraciones, se empleó el coste total anualizado (CTA) referido a m³ tratado, para poder comparar las diferentes propuestas. Para ello se utilizó la ecuación 11.6:

$$CTA = \frac{d(1+d)^t}{(1+d)^t - 1} \cdot CAPEX + OPEX \quad \text{Ec 11.6}$$

Donde t es la vida útil de la construcción y d es la tasa de devaluación, la cual se fijará en un 4%. El tiempo de vida útil tanto para las construcciones civiles como para el módulo de membrana es de 20 años, ya que las condiciones de operación de la membrana permiten alargar su vida útil (Sanchis-Perucho et al., 2023b).

11.2.8 Análisis de sensibilidad

Además de obtener los resultados para el escenario donde la EDAR ya existe y se busca optimizarla, también se ha realizado el estudio para la construcción de una nueva EDAR.

Por otro lado, ante una situación donde el precio de la energía fluctúa bastante según la dependencia energética y la implantación de la energía renovable del país, se analizó el efecto del coste energético sobre la selección de las alternativas.

También se han propuesto diferentes mejoras a los procesos incluidos en base a los principales desarrollos encontrados en bibliografía.

11.2.9 Análisis ambiental

Además del análisis económico, se ha realizado un breve análisis ambiental que permita incluir otra variable en la toma de decisiones. Debido a la naturaleza de las EDARs, estas se encuentran en terrenos cercanos a los ríos o costas, es decir, zonas fértiles como las vegas de los ríos o zonas con una alta demanda de uso del suelo, como las costeras. Por ello, es importante analizar los requisitos de superficie de cada alternativa en comparación con la situación actual, en caso de la edificación de una EDAR nueva, ya que el suelo es un recurso natural no renovable.

Como el diseño de las alternativas contempla el cumplimiento de los límites de vertido a zonas sensibles determinadas por la Directiva 91/271/CEE, no se va a evaluar el potencial impacto sobre la eutrofización de medios acuáticos terrestres y marítimos, ya que se espera que en todos ellos sea similar y bajo.

Se analizó la emisión de gases de efecto invernadero de cada alternativa, teniendo en cuenta tanto las emisiones debidas a la demanda energética, la reducción de las mismas por la valorización de la materia orgánica y las emisiones de N₂O durante el proceso

biológico, ya que este gas tiene un efecto invernadero equivalente a 260 veces el CO₂ (IPCC, 2021). Para la alternativa 3, se realizó una expansión del sistema y se consideraron las emisiones que se evitan para producir una cantidad equivalente de fertilizante mediante la fijación del N₂ siguiendo el proceso Haber -Bosch.

11.3 Resultados

11.3.1 Balance energético

Para el consumo energético de la alternativa inicial solo se ha tenido en cuenta el proceso de aireación del reactor biológico, ya que este proceso es el responsable del 50-60% de los consumos energéticos de una EDAR, aunque esta cifra puede llegar a ser mayor (Goliopoulos et al., 2022). Además, el resto de procesos que conllevan un gasto energético no despreciable, como el pretratamiento, están incluidos en todas las alternativas, por lo que se descartan en la comparativa. El consumo energético se puede aproximar a los requisitos de oxígeno, 1.42 kg O₂ por kg de materia orgánica eliminada y 4.57 kg O₂ por kg de N oxidado (Metcalf & Eddy, 2014). Considerando que la eficacia de transferencia del oxígeno en el reactor, se puede estimar que se necesita 1 kWh para poder aportar 2.16 kg de O₂, teniendo en cuenta la eficiencia de la soplante, aunque este dato depende de diferentes aspectos como la altura del reactor, la consigna de oxígeno o el tipo de aireador (Goliopoulos et al., 2022). Con estas consideraciones, se obtiene una demanda energética de 5113 kWh/d, es decir, 0.128 kWh/m³ tratado.

Por otro lado, la cantidad de fango primario y secundario generada en las decantaciones produce una cantidad de biogás de 4,030 m³/d con una concentración de metano del 57%, en base a los resultados obtenidos mediante DESASS y extraídos de un artículo en progreso del grupo de investigación. Esta cantidad de biogás permite producir 8,683 kWh/d, es decir, los procesos estudiados de esta alternativa tienen una producción energética neta de +3570 kWh/d, o lo que es lo mismo, de +0.0893 kWh/m³. En la Tabla 11.8 se desglosa el balance energético para esta alternativa.

Tabla 11.8. Resumen del balance energético de la alternativa 0.

Parámetro	Valor	Referencia
Consumo energético		
a) Reactor biológico		
Demanda aireación consumo materia orgánica	1.42 kg O ₂ / kg de DQO	(Metcalf & Eddy, 2014)
Demanda aireación nitrificación	4.57 kg O ₂ / kg de N	
Eficacia transmisión oxígeno	1 kWh/ 2.16 kg O ₂	(Goliopoulos et al., 2022).
Consumo aireación	5113 kWh/d	
Producción energética		
Biogás generado	4030 m ³ /d	DESASS y artículo en
Concentración metano	57%	progreso
Energía producida	8683 kWh/d	
Balance	+ 3570 kWh/d	

Para la alternativa 1, donde se incluye un proceso de UF en sustitución del decantador primario, se observó que la ratio DQO/N del permeado de UF era insuficiente para poder llevar a cabo el proceso de desnitrificación posterior. Teniendo en cuenta la calidad del agua de entrada y del permeado (Tabla 11.1) y que la ratio DQO/N obtenida experimentalmente para la desnitrificación en el capítulo 5 tenía un valor alrededor de 5.0 mg DQO/mg N, se consideró necesario baipasear un 20% del agua de entrada al proceso de filtración. De esta manera se asegura que se aporta la suficiente materia orgánica en la fase anóxica para llevar a cabo a desnitrificación y ajustar la ratio DQO/N al valor necesario. En este caso, la demanda de aireación se reduce porque la mayor parte de la materia orgánica es retenida en el proceso de UF, por lo que los requisitos de O₂ se reducen, provocando que la demanda energética sea de 3984 kWh/d (0.0996 kWh/m³).

Por su parte, el proceso de UF demanda 0.09 kWh/m³ (Sanchís Perucho, 2023), es decir, para esta alternativa se contempla un consumo de 2880 kWh/d ya que solo se filtra el 80% del caudal diario. Esta energía se emplea en todos los bombeos necesarios y en mantener las membranas agitadas para reducir el ensuciamiento de las mismas. La suma de estas dos etapas, filtración y reactor biológico, provocan un incremento en la demanda energética respecto de la alternativa base, de 5113 kWh/d a 6863 kWh/d.

En esta alternativa la producción de fango secundario se ve reducida por la menor cantidad de materia orgánica consumida en el proceso biológico. Sin embargo, debido al efecto de la membrana de UF, se incrementa la cantidad de materia orgánica que se valoriza energéticamente ya que el fango primario, que es retenido ahora por la membrana, presenta un potencial de biometanización superior al doble que el fango secundario (Carlsson et al., 2016) (Park et al., 2016), por lo que la reducción de generación de metano

por la menor cantidad de fango secundario producida se ve compensada y superada por el metano adicional obtenido gracias al proceso de UF.

Este incremento de fango primario provoca que en esta alternativa se produzcan diariamente 4836 m³ de biogás, lo cual se traduce en una producción energética diaria de 10310 kWh/d. La Tabla 11.9 recoge los parámetros más importantes para el cálculo de este balance energético.

Tabla 11.9. Resumen del balance energético de la alternativa 1.

Parámetro	Valor	Referencia
Consumo energético		
a) UF		
Consumo energético	0.09 kWh/m ³	(Sanchís Perucho, 2023)
% bypass del agua de entrada	20%	Esta tesis
Consumo UF	2880 kWh/d	
b) Reactor biológico		
Demanda aireación consumo materia orgánica	1.42 kg O ₂ / kg de DQO	(Metcalf & Eddy, 2014)
Demanda aireación nitrificación	4.57 kg O ₂ / kg de N	
Eficacia transmisión oxígeno	1 kWh/ 2.16 kg O ₂	(Goliopoulos et al., 2022).
Consumo reactor biológico	3984 kWh/d	
Producción energética		
Biogás generado	4030 m ³ /d	DESASS y artículo en progreso
Concentración metano	57%	
Energía producida	10310kWh/d	
Balance	+ 3446 kWh/d	

Cuando se aborda la alternativa 2, la demanda energética se ve reducida debido a que la cantidad de materia orgánica degradable que entra en el reactor biológico es muy baja y además, solo se oxidará parte del amonio hasta N-NO₂. Por lo que las necesidades de aireación se reducen a 1475 kWh/d, ya que para oxidar el amonio hasta N-NO₂ solo se requieren 3.43 mg O₂/mg N. El coste energético del proceso Anammox es de 756 kWh/d y estaría asociado únicamente a mantener agitado y fluidizado el reactor UASB mediante el bombeo del caudal de influente diario. Como se explicó anteriormente, el reactor UASB tiene 5m de alto y se ha fijado una velocidad ascensional de 1.5m/h que evite tener que recircular el influente, reduciendo así los costes de bombeo. En total, se consumiría diariamente 5830 kWh/d, considerando que los costes energéticos de la membrana en este caso son de 3600 kWh/d, manteniendo el consumo de 0.09 kWh/m³ (Sanchís Perucho, 2023).

La producción de biogás en esta alternativa está fuertemente condicionada por la cantidad de materia orgánica valorizada gracias al proceso de UF, ya que en el reactor biológico se generan pocos sólidos suspendidos, debido a que las principales bacterias que se desarrollan en este caso serán únicamente las AOB y estas bacterias generan poca biomasa. Debido a que en este caso todo el caudal de entrada se trata mediante el proceso de UF, el incremento en la producción de biogás es más considerable, por lo que en esta alternativa se espera una producción de biogás será de 6021 m³/d, es decir, 12837 kWh/d (Tabla 11.10).

Tabla 11.10. Resumen del balance energético de la alternativa 2.

Parámetro	Valor	Referencia
Consumo energético		
a) UF		
Consumo energético	0.09 kWh/m ³	(Sanchís Perucho, 2023)
Consumo UF	3600 kWh/d	
b) Reactor Nitrificación Parcial		
Demanda aireación consumo materia orgánica	1.42 kg O ₂ / Kg de DQO	(Metcalf & Eddy, 2014)
Demanda aireación nitrificación	3.43 kg O ₂ /Kg de N	
Eficacia transmisión oxígeno	1 kWh/ 2.16 kg O ₂	(Goliopoulos et al., 2022).
Consumo reactor NP	1475 kWh/d	
c) Reactor Anammox		
Altura reactor	5m	Esta tesis
Velocidad ascensional	1.5 m/h	(Ji et al., 2018; Reino & Carrera, 2017; Wang et al., 2020)
Consumo reactor Anammox	756 kWh/d	
Producción energética		
Biogás generado	6021 m ³ /d	DESASS y artículo en progreso
Concentración metano	57%	
Energía producida	12837 kWh/d	
Balance	+ 7007 kWh/d	

Por último, la alternativa 3, difiere respecto al resto en sus cálculos debido a la ausencia de procesos biológicos para el tratamiento del permeado. En este caso, al igual que en el en la alternativa 2, la demanda energética por el proceso de UF es de 3600 kWh/d, al no necesitar de ninguna corriente de bypass. Los consumos energéticos de esta alternativa se encuentran únicamente en los diferentes bombeos necesarios de cada etapa de

tratamiento. En el proceso de intercambio catiónico es necesario bombear el permeado en la fase de carga, el regenerante en la fase de regeneración y el agua de lavado. En total, para desplazar estos volúmenes por las columnas se requiere de 350 kWh/d. Por su parte, en el contactor de membranas, para el bombeo de la corriente concentrada en amoniaco y la corriente de ácido sulfúrico se requieren 292 kWh/d. Es decir, en total, este tratamiento demanda 642 kWh/d, que junto con el proceso de UF hace un total de 3395 kWh/d.

En este caso la producción de electricidad se debe únicamente al biogás generado por la corriente concentrada del proceso de UF. Por lo que los 5771 m³/d de biogás que se generan podrán producir 12305 kWh/d.

En la tabla 11.11 se recoge el balance energético para cada alternativa estudiada.

Tabla 11.11. Balance energético de las alternativas estudiadas

Alternativa	Alt-0	Alt -1	Alt -2	Alt -3
Demanda energética UF (kWh/d)	0	2880	3600	3600
Demanda energética tratamiento línea aguas (kWh/d)	5113	3984	2230	642
Producción energética (kWh/d)	8683	10310	12837	12305
Balance total (kWh/d)	+3570	+3446	+7007	+8063

El balance energético a las distintas alternativas muestra que de todas las alternativas planteadas ofrecen una mejora energética significativa a excepción de la primera alternativa, donde el consumo energético adicional debido al proceso de ultrafiltración no se ve compensado por la reducción de demanda energética al incrementar la retención de materia orgánica, ni por el incremento de la valorización energética por el incremento de materia orgánica que se introduce en la digestión anaerobia. El consumo energético del proceso Anammox está influenciado directamente por el diseño del reactor, ya que a mayor altura del reactor habrá un mayor coste energético asociado para su agitación, pero una menor superficie ocupada. La alternativa 3 presenta la menor demanda energética debido a que los costes energéticos del tratamiento de la línea de aguas se deben solamente a bombeos y se elimina por completo las necesidades de aireación.

11.3.3 Requisitos de superficie

Aunque la superficie ocupada tiene un impacto ambiental, se muestran aquí los resultados debido a su influencia en el precio de construcción de una EDAR nueva. El precio actualizado de suelo industrial en Valencia se encuentra sobre los 200€/m². Los requisitos de superficie para la alternativa 0 se han tomado directamente de la EDAR “Conca del Carraixet”, ya que se está considerando esta instalación como alternativa base. En total,

se requerirán 5966 m² para la implantación de 3 decantadores primarios, un reactor biológico con varias líneas en paralelo y 3 decantadores secundarios.

En la alternativa 1, el tamaño del reactor y los decantadores secundarios se han mantenido. Sin embargo, debido a la sustitución de los decantadores primarios por el proceso de UF, los requisitos de superficie se reducen a 3571 m².

En la alternativa dos no solo existe una reducción por el reemplazo de los decantadores primarios, sino que debido a que el TRH de trabajo se disminuye de 11 h a 4h en base a las conclusiones extraídas en esta tesis, también merman los requisitos de superficie. Cabe destacar que el reactor UASB se ha diseñado con una altura de 5m para minimizar los costes energéticos por bombeo, pero esto conlleva una mayor demanda de superficie. En total, la alternativa 2 requiere de 2733 m².

Por último, la alternativa 3 es la más compacta de todas, ya que no hay necesidad ni de decantadores, ni reactores biológicos y todos los elementos tienen un diseño columnar (membranas de UF, columnas de intercambio catiónico y contactores de membrana). Además de los elementos principales (módulo de UF, columnas de intercambio catiónico y HFMC), se han considerado otros elementos como tanques de almacenamiento de reactivos o la posibilidad de disponer de un cristizador. En este caso los requisitos son únicamente de 1330 m².

En la Figura 11.5 se muestra una representación a escala de la relación de tamaños de las 3 alternativas y la situación de partida.

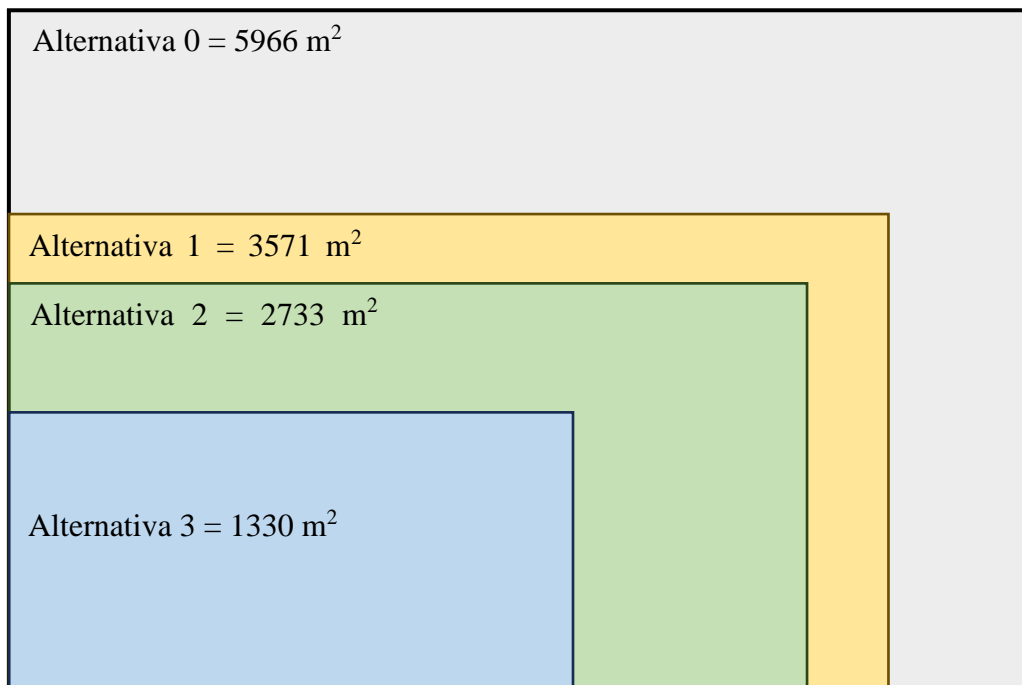


Figura 11.5. Representación de los requisitos de superficie de las distintas alternativas propuestas.

11.3.2 Análisis económico

OPEX

Respecto al OPEX de las distintas alternativas, para las alternativas 0, 1 y 2, principalmente los costes están asociados fundamentalmente a la demanda energética. Considerando un coste energético de 0.285 €/kWh (EPSAR, 2022), se puede calcular que el retorno económico por el exceso de electricidad producida en cada alternativa es de 0.0254 €/m³ en la alternativa 0, 0.0246€/m³ en la alternativa 1, 0.0499€/m³ en la alternativa 2. Si solo se tiene en cuenta el consumo energético, en la alternativa 3 se obtendría el mayor beneficio de todos, 0.057€/m³. Sin embargo, en esta alternativa se tienen que considerar otros gastos relacionados con el reemplazo de las zeolitas (0.140 €/m³), y el coste de los reactivos, NaOH (0.033 €/m³) y H₂SO₄ (0.0067 €/m³), aunque en esta alternativa también se espera un beneficio de 0.024 €/m³ por la venta del fertilizante sulfato amónico. El gran peso del consumo de reactivos y del recambio de las zeolitas está en línea con otros autores, como Mayor et al. (2023) quienes realizaron un análisis de económico para una propuesta de tratamiento similar que incluía proceso de intercambio catiónico con zeolitas y contactores de membranas para el sobrenadante del proceso de digestión anaerobia y destacan que el elevado impacto económico del proceso de recuperación de nitrógeno respecto a un sistema biológico, debido a los dos insumos mencionados (reactivos y zeolitas).

En la Tabla 11.12 se recoge el balance económico del OPEX de cada alternativa.

Tabla 11.12. Balance económico del OPEX de cada alternativa en €/m³

Alternativa	Alt-0	Alt -1	Alt -2	Alt-3
Producción energética	+0.0254	+0.0246	+0.0499	+0.0574
Reemplazo zeolita				-0.1402
Reactivos				-0.0395
Venta fertilizante				+0.024
Balance	+0.0254	+0.0246	+0.0499	-0.0980

En la Figura 11.6 se muestra una representación gráfica de cada aportación a los diferentes OPEX de las alternativas.

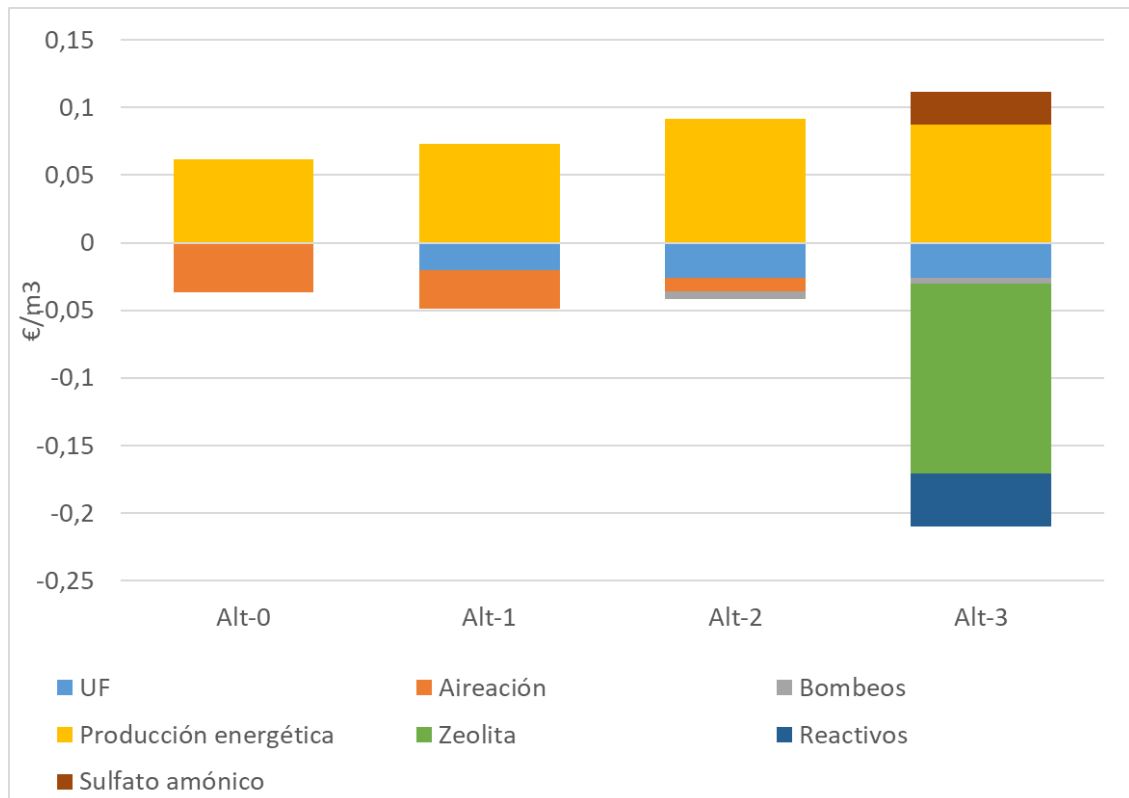


Figura 11.6. Aportación al OPEX de cada elemento en las alternativas estudiadas

El análisis del OPEX de cada alternativa vuelve a demostrar que la alternativa 1, desnitrificación – nitrificación, no es una alternativa atractiva desde un punto de vista económico, ya que el beneficio económico es menor que en la situación base. En este caso, a pesar de que energéticamente la alternativa 3 es la más favorable y se obtiene un beneficio extra de la venta del fertilizante producido, los costes asociados al recambio del material adsorbente y los reactivos principales provocan que en esta alternativa tampoco obtenga un beneficio superior a la situación base. El resultado más favorable se obtiene en la alternativa 2, debido al incremento positivo en el balance energético.

CAPEX

Para la construcción de una EDAR con las características de la representada en la alternativa 0 se requiere de una inversión inicial (CAPEX) de 17.85 M€, en el que el reactor conlleva el 40 % de los gastos. Debido al caudal de tratamiento, se requieren 3 decantadores primarios y tres secundarios. Por lo que el coste de cada decantador se ha calculado teniendo en cuenta el tamaño unitario de cada decantador. Sin embargo, cuando se estudie la optimización de esta alternativa (escenario 0), los CAPEX asociados son de 0 € ya que se considera que todos los elementos necesarios ya están construidos.

En la alternativa 1, para la construcción de esta línea de aguas se suprime el coste de los decantadores primarios, pero se requiere de un proceso de UF para tratar el 80% del

caudal de entrada, motivo por el cual el coste se incrementa a 19.72 M€. Cuando se estudie la optimización de la EDAR existente, solo se tendrá que considerar el coste del módulo de membranas.

En la segunda alternativa se incrementan los costes de inversión debido a la necesidad del módulo de filtración y del reactor UASB para el proceso Anammox. Esta alternativa es la que presenta un mayor CAPEX, de 20.28 M€, siendo el módulo de UF la mayor inversión (53% del total). En el escenario de modificación de la EDAR actual, además del módulo de UF también se tiene que considerar el reactor UASB (21% de la inversión total).

Por último, la alternativa que permite la recuperación del nitrógeno en forma de fertilizante tienen el menor CAPEX de todas, 23.68 M€. En este caso, el módulo de UF requiere de casi el 50% de la inversión inicial. Esta alternativa presentará el mismo coste de CAPEX cuando se trate de mejorar la EDAR existente, debido a que no mantiene ninguna de las infraestructuras existentes.

El conjunto de costes para cada alternativa se representa en la Figura 11.7.

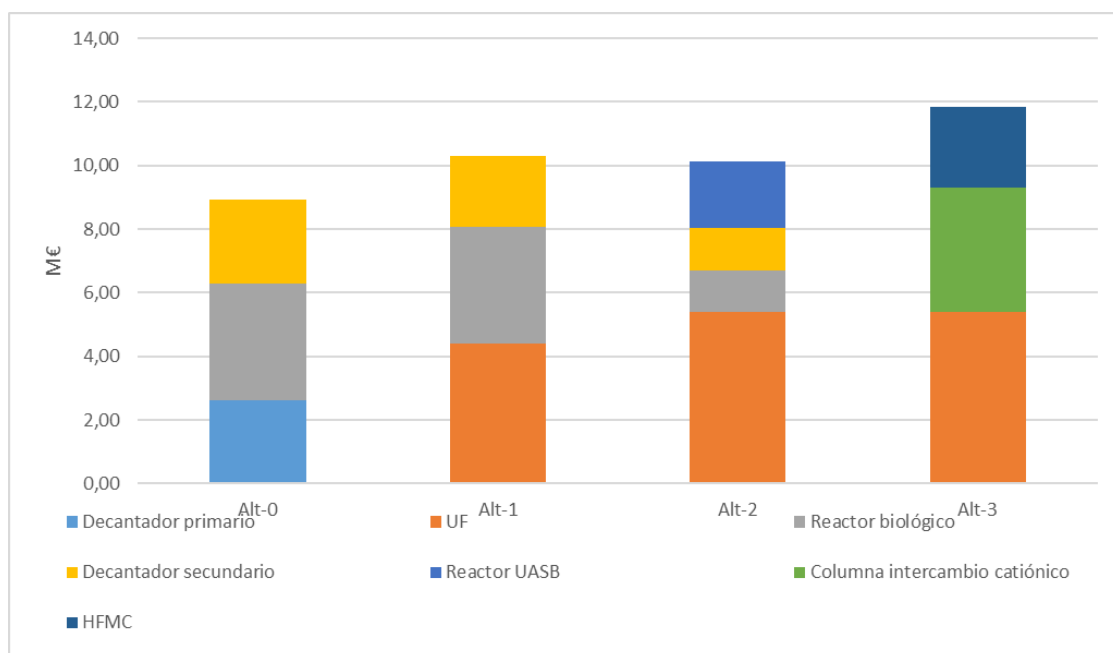


Figura 11.7. Aportación al CAPEX de cada elemento de las alternativas estudiadas para la construcción de una nueva EDAR

En la Tabla 11.13 se desglosa el CAPEX para cada alternativa, antes de aplicar el Factor de Lang de 2.0. Cabe señalar, que debido a que la aplicación de estas alternativas está todavía en fase de investigación y desarrollo, se han asumido una serie de consideraciones que deberán ser validadas cuando estos planteamientos se lleven a escala industrial. Por un lado, el reactor biológico donde tiene lugar el proceso Anammox se ha considerado

como un elemento nuevo en la EDAR en vez de proponer el aprovechamiento de la parte del reactor biológico convencional que quedaría en desuso. Al reducir el TRH del proceso biológico que tiene lugar en reactor de fangos activados (11.3 h en un proceso convencional frente a 4 h en el proceso de nitrificación parcial), más de la mitad del reactor quedaría en desuso. Este espacio disponible podría ser transformado para llevar a cabo allí el proceso Anammox reduciendo así los costes en la actualización de una EDAR existente. Sin embargo, debido a que el proceso Anammox en la línea principal de aguas todavía no ha sido implantado, se ha considerado más conveniente proponer que este proceso biológico se lleve a cabo en un reactor UASB, ya que en aquellas corrientes donde el proceso Anammox se aplica (como en algunos esquemas para el tratamiento del sobrenadante de la digestión anaerobia) se emplean reactores con este diseño.

Por otro lado, aunque en el análisis no se consideran los elementos de la línea de fangos, se debe tener en cuenta que el fango producido en las alternativas 2 y 3 probablemente no requieran de un espesador y cámara de mezcla, reduciendo así los costes económicos comparativamente con la alternativa 0.

Tabla 11.13. Desglose del CAPEX de cada alternativa y bibliografía empleada

Elemento	Coste bibliografía	Escala en bibliografía	Coste (M€)	Escenarios incluidos	Referencia
Alternativa 0					
Decantadores	143,000	1000 m3/d	2.62	1	(Lin et al., 2016)
Reactor biológico		$200 \cdot V \text{ (m}^3\text{)}$	3.81	1	(Zhen et al., 2022)
Alternativa 1					
Módulo UF	$-2.985 \cdot \ln A \text{ (m}^2\text{)} + 68.159$		4.39	0 y 1	Koch Membrane System
Reactor biológico		$200 \cdot V \text{ (m}^3\text{)}$	3.81	1	(Zhen et al., 2022)
Decantadores	143,000	1000 m3/d	2.62	1	(Lin et al., 2016)
Alternativa 2					
Módulo UF	$-2.985 \cdot \ln A \text{ (m}^2\text{)} + 68.159$		5.38	0 y 1	Koch Membrane System
Reactor NP		$200 \cdot V \text{ (m}^3\text{)}$	3.81	1	(Zhen et al., 2022)
Decantadores	143,000	1000 m3/d	2.62	1	(Lin et al., 2016)
Reactor UASB		20 €/Persona equivalente	2.11	0 y 1	(Ceconet et al., 2022)
Alternativa 3					

Módulo UF	$-2.985 \cdot \ln A \text{ (m}^2\text{)} + 68.159$	5.38	0 y 1	Koch Membrane System
Columna intercambio catiónico	1 m ³	7,420 €	3.93	(Huang et al., 2020)
Contactador de membrana	de 600 m ³ /d	490,000€	2.54	(Noriega-Hevia et al., 2021)

Coste total anualizado (CTA)

- Escenario de EDAR existentes.

El análisis de coste total anualizado muestra que de las tres alternativas estudiadas, únicamente la alternativa 2 puede ser una propuesta viable (Figura 11.8). En la alternativa 1 no hay una mejora en el OPEX, por lo que carece de sentido analizar el tiempo de retorno de la inversión en membranas, es decir, esta alternativa se descarta debido a que implantar un proceso de UF supondría un coste que no se podría recuperar. En la última alternativa, la 3, debido a que no permite el aprovechamiento de las infraestructuras existentes, la inversión en nuevos equipos es tan elevada que no puede competir frente a un proceso convencional donde no se necesitan modificaciones.

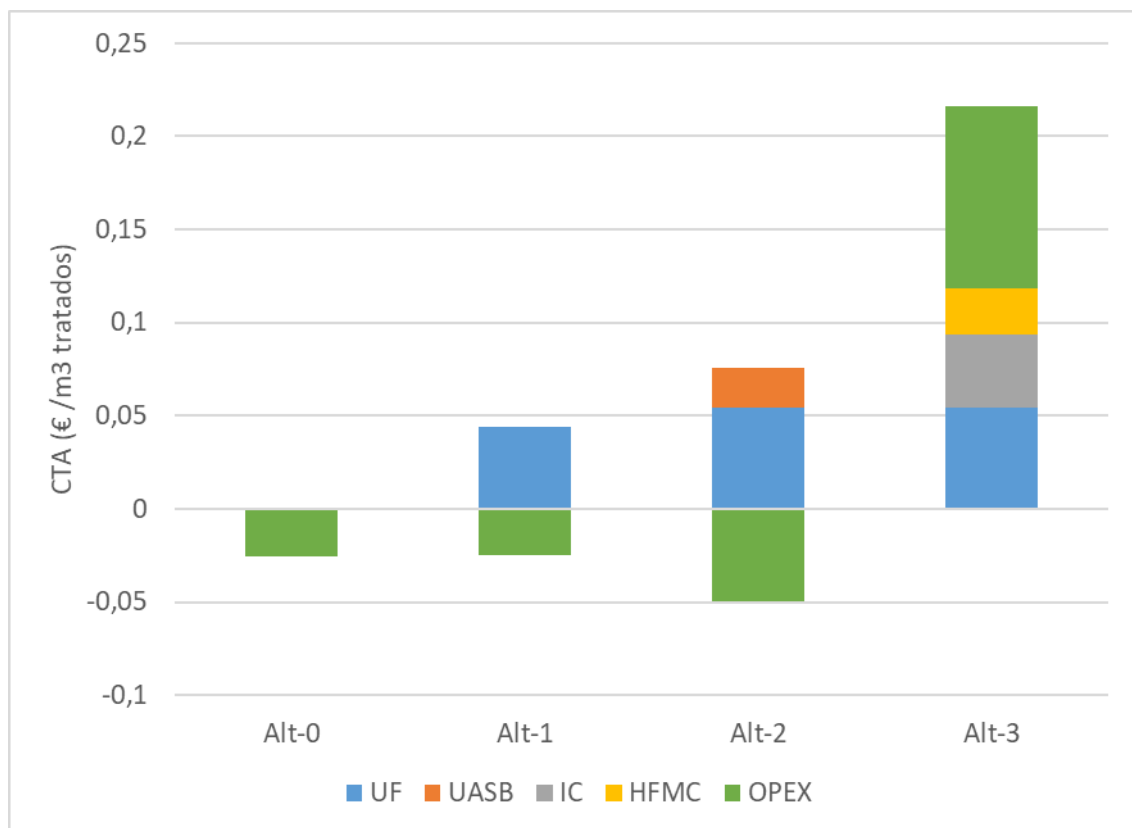


Figura 11.8. CTA de cada propuesta para la actualización de la alternativa base

Por lo que del análisis se desprende que la única alternativa económicamente factible para optimizar el proceso de depuración de una EDAR existente pasa por incluir un proceso de UF que permita incrementar la valorización energética de la materia orgánica y transformar la línea de aguas en un proceso de nitrificación parcial – Anammox.

- CTA para escenario nuevo

Para la construcción de una EDAR nueva se han tenido en cuenta todos los costes de construcción de los principales elementos de la línea de aguas de las 4 alternativas bajo estudio. Además, en este caso se debe tener en cuenta el precio del suelo, bien porque sea necesaria su adquisición, o porque el suelo sea de terreno público y por lo tanto deje de ser una superficie de uso industrial.

El CTA refleja que la alternativa actual sigue teniendo un ligero menor coste que la alternativa 1 y 3, sin embargo, la alterativa 2 presente un coste menor y por lo tanto, es una opción deseable (Figura 11.9). Mientras que para la alternativa base el CTA total es de 0.0706 €/m³ tratado, en la alternativa 1 se eleva a 0.0829 €/m³, en la alternativa 2 es de 0.0550 €/m³ y en la alternativa 3 asciende a 0.2051 €/m³(Tabla 11.14) De forma general, el principal elemento diferenciador respecto al esquema convencional es el coste de la membrana de UF, ya que este elemento supone alrededor del 50% del CAPEX de las tres alternativas. Además, en la alternativa 3 es importante tener en cuenta el elevado OPEX debido al coste del reemplazo de las zeolitas y el consumo de reactivos. Con estos resultados se obtendría que únicamente basándonos en criterios económicos, la alternativa 2 es la única opción que puede despertar interés en su implantación. Sin embargo, es necesario estimar la proyección futura de estas tecnologías, así como incluir un análisis ambiental a la hora de tomar decisiones.

Tabla 11.14. CTA en €/m³ de cada alternativa para los dos escenarios estudiados, con y sin contemplar las posibles mejoras en la tecnología aplicada

	Alt-0	Alt-1	Alt-2	Alt-3
Mejora EDAR existente	-0.0254	0.0197	0.0256	0.2051
Mejora EDAR existente (estimación futura)	-0.0254	0.0094	0.0135	0.0799
Nueva EDAR	0.0705	0.0829	0.0550	0.2051
Nueva EDAR (estimación futura)	0.0705	0.0726	0.0430	0.0799

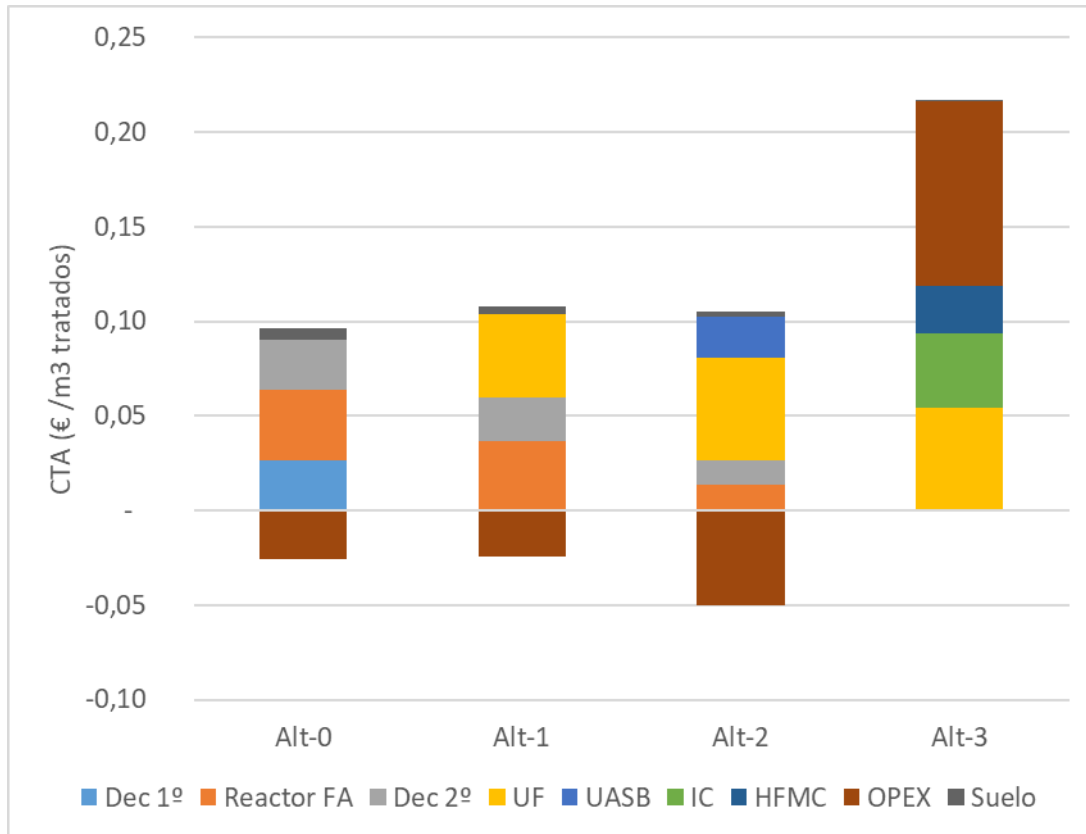


Figura 11.9. CTA de cada alternativa propuesta para la construcción de una nueva EDAR

- Escenarios futuros

Sabiendo que el proceso de UF es común a todas las alternativas propuestas, representa en torno al 50% del CAPEX de las propuestas y que su alta demanda energética para la agitación puede contrarrestar el incremento de energía producida por la mayor cantidad de materia orgánica redirigida hacia la digestión, la proyección futura del estudio pasa por analizar las posibles tendencias en esta tecnología.

Como se puede ver en la Figura 11.10, el interés por la optimización de la tecnología de membranas como elemento de redirección de carbono es continuo y creciente. En especial, la investigación y desarrollo sobre esta tecnología se centra en dos áreas. Por un lado, lograr incrementar el flujo transmembrana pero sin comprometer la vida útil de la membrana, para así reducir la cantidad de módulos de membrana. Por otro lado, mejorar los sistemas de agitación de las membranas para controlar el ensuciamiento y así alargar la vida útil de las membranas a la vez que se busca reducir el consumo energético de estos sistemas de agitación. Dado este continuo y creciente interés por este campo, se pueden esperar mejoras en un futuro próximo. Por otro lado, también es de esperar que a medida que la tecnología de membranas se vaya implantando y desarrollando, su coste por metro cuadrado disminuya.

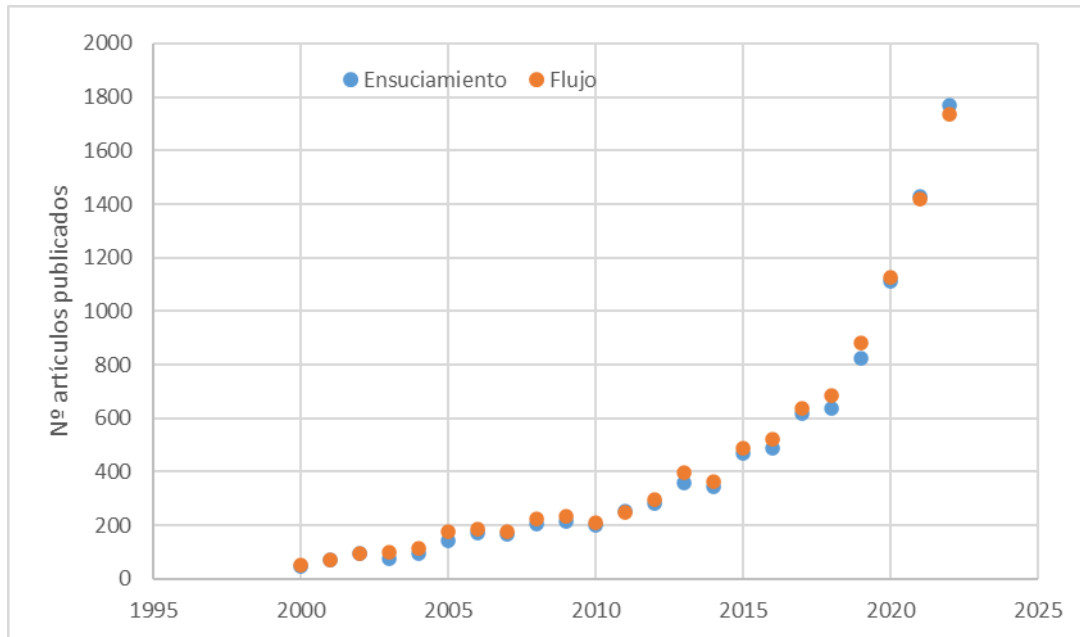


Figura 11.10. Número de papers publicados desde el año 2000 en ScienceDirect bajo la búsqueda “wastewater direct membrane filtration fouling” (azul) y “wastewater direct membrane filtration flux” (naranja)

Una vez identificados los diferentes posibles puntos de mejora, se ha analizado cómo afectaría el coste de la membrana, el flujo neto transmembrana (y con ello las necesidades de membrana) y la demanda energética en la agitación de la membrana. Respecto a la potenciación de EDARs actuales, teniendo en cuenta el precio energético, reducir en un 10% la demanda energética de agitación de la membrana y los costes de las membranas a la vez que incrementar un 10% el flujo neto sin comprometer la durabilidad de las membranas provocaría que las alternativas 1 y 2 tuviesen un CTA competitivo frente a la alternativa 0 (coste de 0.0094 €/m³ y 0.0135€/m³ para la alternativa 1 y 2, respectivamente, frente a un beneficio de 0.0254 €/m³ para la alternativa 0).

Para la alternativa 3 existe además otra tecnología con gran capacidad de mejora; el proceso de intercambio catiónico. Como se ha visto en el capítulo 10, el reemplazo de las zeolita supone el 80% del OPEX del proceso de intercambio catiónico, cuando estas tienen una vida útil de 10 ciclos (Sancho Lacalle, 2018). Este elevado OPEX impide que la alternativa 3 sea viable, incluso considerando las mejoras en el proceso de ultrafiltración. Considerando que otros autores también han destacado la importancia del número de ciclos de adsorción-regeneración de la zeolita en el análisis económico (Zhang et al, 2017 y Huang et al, 2020) se propuso estimar cuál tendría que ser la vida útil del material adsorbente para que la alternativa pudiese competir en términos económicos con el resto de soluciones propuestas. En este análisis se ha considerado que el resto de parámetros de operación y de rendimientos se mantienen, así como el coste del material adsorbente, modificándose únicamente la cantidad de ciclos de vida útil del material adsorbente. Como se puede ver en la figura S11.1 a partir de 100 ciclos la reducción en

el coste total anualizado es despreciable. Por ese motivo se va a suponer un material adsorbente capaz de reutilizarse durante 100 ciclos antes de su sustitución.

Como la principal mejora económica entre la alternativa base y las alternativas 1 y 2 reside en el mejor balance energético por el uso de la membrana de UF, el precio de la energía juega un papel importante en esta toma de decisiones. Ya que un incremento en el precio de la energía refuerza la selección de la alternativa 1 o 2 como mecanismos para potenciar las EDARs actuales, mientras que, si el precio de la energía se reduce, la decisión de optimizar la EDAR bajo estas alternativa podría verse comprometida.

En el caso de la construcción de una nueva EDAR, manteniendo estas mismas mejoras, la alternativa 1 sigue siendo ligeramente más cara que la alternativa base (0.0705 €/m³ de la alternativa base frente a 0.0726 €/m³ de la alternativa 1), pero la alternativa 2 logra reducir sus costes más aún por debajo de la alternativa base (0.0430 €/m³) indicando que bajo esta proyección futura, esta alternativa presenta mayores ventajas económicas desde el inicio.

En este caso, en la alternativa 3, asumiendo que se emplea un material adsorbente con una vida útil de 100 ciclos y las mejoras antes vistas para el proceso de UF, se puede reducir notablemente los OPEX de esta alternativa y permitir que su coste se acerque al de la alternativa base (0.0799 €/m³ para la alternativa 3 frente a 0.0705 €/m³ para la alternativa 0). Cabe recordar la importancia de considerar el análisis ambiental, debido a que se espera que en la alternativa 3 los impactos ambientales sean menores y, por lo tanto, si en la toma de decisiones se incluyen las cuestiones ambientales, la alternativa 3 no necesitará ajustar tanto su coste como en otros casos. En la Figura 11.11 se muestran el CTA previsto. Se puede observar claramente el efecto del OPEX, relacionado con el recambio de las zeolitas y el consumo de NaOH, sobre su balance económico.

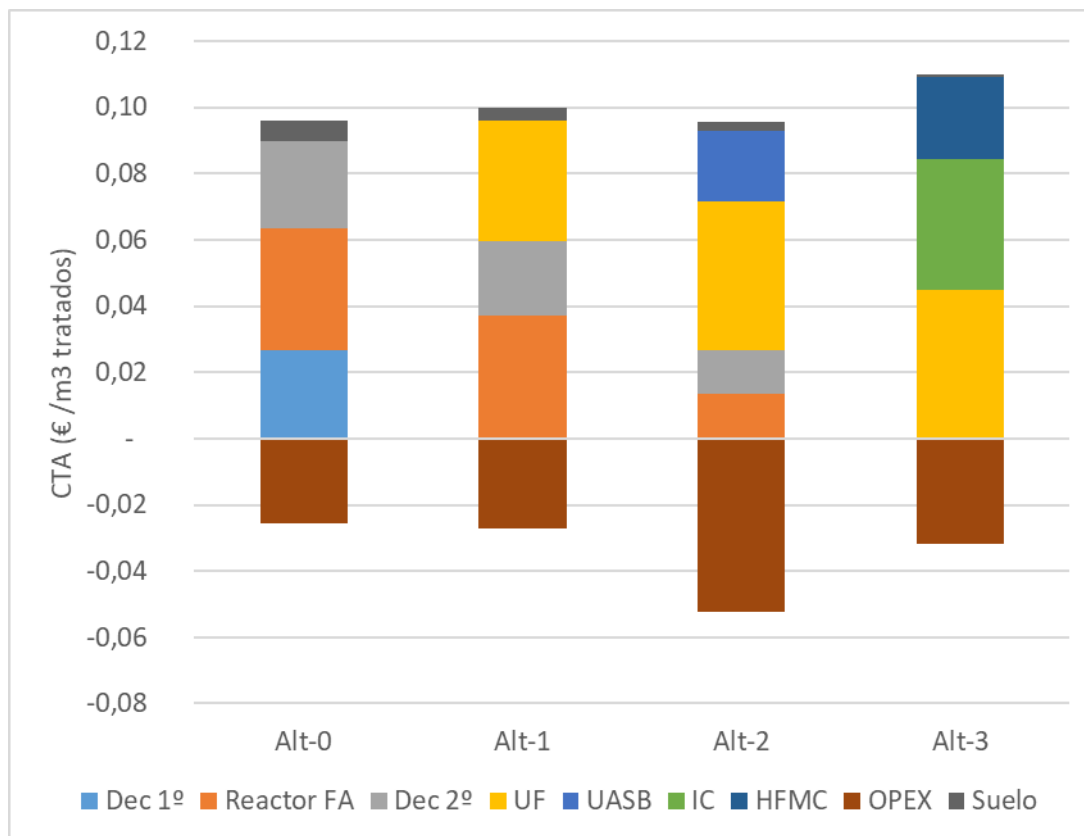


Figura 11.11. CTA de cada propuesta para la construcción de una nueva EDAR considerando las mejoras en el proceso de UF

11.3.4 Otras cuestiones ambientales

Además del impacto económico que tiene unos menores requisitos de superficie, también es importante poner en valor el impacto ambiental y social que implica poder instalar una EDAR que demande menos de la superficie que una EDAR actual (en la alternativa 2) o incluso poco más del 10% de los requisitos de terreno actuales (alternativa 3). Desde un punto de vista ambiental, es importante considerar esta reducción en los requisitos de superficie, ya que el suelo es un recurso no renovable donde se sustenta la base de la producción primaria.

Del balance energético mostrado en la Tabla 11.11, y considerando un factor de emisión de 273 g CO₂/kWh, según los datos más recientes de mix eléctrico español (CNMC, 2022), se puede conocer las emisiones de CO₂ evitadas y producidas en cada alternativa. (Figura 11.12). Cabe señalar que todas las alternativas estudiadas solo contemplan el análisis de parte de la línea de aguas, puesto que solo estos elementos son los que se están comparando.

Las emisiones debidas al N₂O suelen ser la principal fuente de emisión de CO_{2eq} en una EDAR (Daelman et al., 2013 y Rodríguez-Caballero et al., 2015) y en este caso, también cumplen esa condición, siendo el 80-85% de todas las emisiones contempladas en el proceso convencional y del 67% cuando se plantea la nitrificación parcial + Anammox.

Esto se debe en parte a que el N_2O tiene un factor de calentamiento global 260 veces el CO_2 (IPCC, 2021). El factor de emisión de un proceso de depuración depende de múltiples variables, como la ratio DQO/N o la concentración de oxígeno en el reactor. Tomando unos valores generales, se ha fijado un factor de emisión de N- N_2O por N- NH_4 eliminado (Frutos et al., 2017) (Guo et al., 2018). En el caso de la nitrificación parcial – Anammox el factor de emisión se reduce a 1.2% (Vinardell et al., 2023) (Kampschreur et al., 2009).

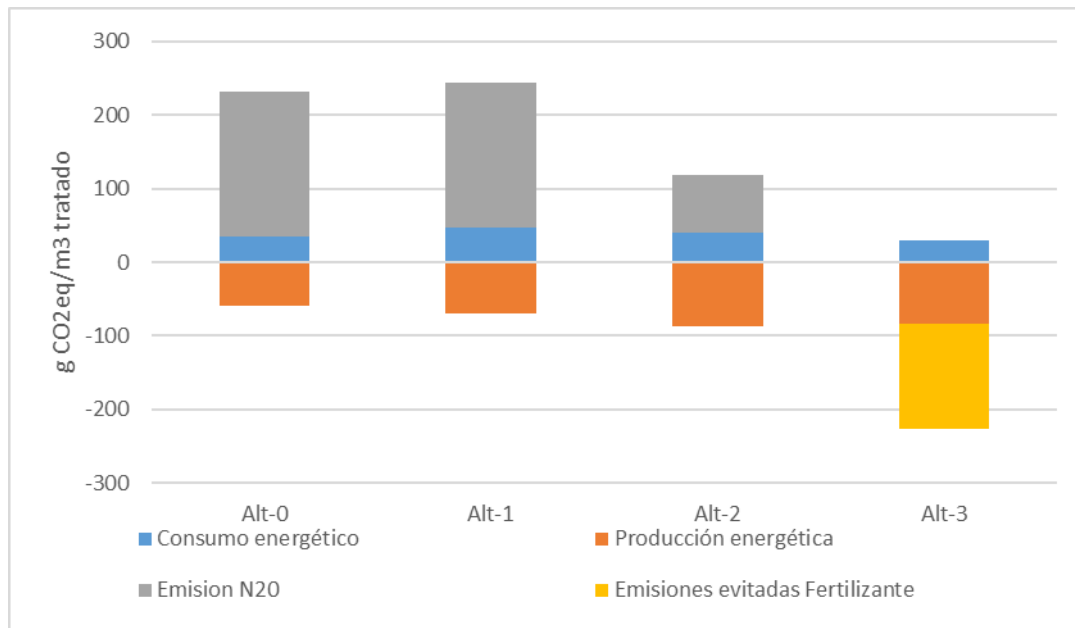


Figura 11.12. Aportación al efecto invernadero en CO_{2eq} de los procesos considerados en cada alternativa estudiada

En la alternativa 3 se ha observado una considerable reducción de emisiones de CO_{2eq} fruto de la reducción en el consumo energético y a la ausencia de emisiones de N_2O . Este resultado está en consonancia con la reducción del 60-72% que calcularon (Guida et al., 2021) comparando el proceso de intercambio catiónico y *stripping* respecto a un sistema convencional de desnitrificación – nitrificación. Además, se ha considerado también la cantidad de fertilizante que no tiene que ser producido fijando el nitrógeno mediante el proceso Haber – Bosch. Este proceso tiene una demanda energética elevada debido a gas natural que requiere durante el proceso, además del requisito de elevadas temperaturas. De acuerdo con Noriega Hevia (2021), se requieren 19.3 kWh por cada kg de nitrógeno fijado. En el tratamiento de los 40,000 m^3/d se producen 1080 kg N de sulfato amónico, por lo que se está evitando la emisión de 142.2 $g CO_{2eq}/m^3$.

11.4 Conclusiones

El análisis económico refleja que los costes actuales de los módulos de UF suponen un reto para su implantación, tanto en EDARs actuales como en aquellas de nueva construcción, ya que el coste de estos elementos está alrededor del 50% del CAPEX de las alternativas. En la alternativa que permite la recuperación del nitrógeno, el coste por el reemplazo de las zeolitas saturadas y el consumo de reactivos para su regeneración disminuye parte del beneficio obtenido por el incremento de la producción energética.

Bajo la situación actual, la alternativa base sigue siendo la opción económicamente más rentable tanto en la continuación de las EDARs como en la construcción de una nueva. Sin embargo, basándonos en las expectativas generadas en el campo de la filtración directa del agua residual, se puede esperar que los costes asociados a la construcción y operación de un módulo de UF se reduzcan, abriendo paso a la aplicación de las alternativas 1 (UF + Desnitrificación / Nitrificación) y 2 (UF + Nitrificación Parcial + Anammox).

En un escenario donde los costes por metro cuadrado de membrana y los costes energéticos de agitación se reduzcan un 10%, a la vez que se logre mantener un flujo neto un 10% superior sin comprometer la vida útil de la membrana, la alternativa 2 (UF + Nitrificación Parcial + Anammox) es económicamente viable y permite reducir los costes de depuración frente al esquema convencional, tanto para nuevas instalaciones como para optimizar las ya existentes.

Para que la alternativa 3 (UF + IC+ HFMC) sea económicamente rentable, se deben reducir además los costes de operación del intercambio catiónico, alargando la vida útil de las zeolitas antes de ser regeneradas.

En el apartado ambiental, las alternativas 2 y 3 (UF + Nitrificación Parcial + Anammox y UF + IC+ HFMC, respectivamente) han demostrado una mejora significativa, tanto en la reducción de requisito de superficie, como en las emisiones de CO₂. En la alternativa 2 debido a la reducción de emisiones de N₂O y en la alternativa 3, por los bajos requisitos energéticos, la ausencia de emisiones de N₂O y las emisiones que se evitan en la producción de la misma cantidad de fertilizante.

En conjunto, considerando las mejoras sobre el proceso de UF y los aspectos ambientales, la alternativa 2 (UF + Nitrificación Parcial + Anammox) es una opción viable y recomendable tanto para la mejora de las instalaciones existentes como para nuevas construcciones. Por su parte, la alternativa 3 (UF + IC+ HFMC) está indicada exclusivamente para nuevas construcciones, ya que su elevado CAPEX le impide competir con otras alternativas que pueden aprovechar las infraestructuras existentes. Además, la alternativa 3 supone una gran mejora ambiental respecto a la situación actual.

11.5 Referencias

Alasino, N., Mussati, M. C., & Scenna, N. (2007). Wastewater treatment plant synthesis and design. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(23). <https://doi.org/10.1021/ie0704905>

Alasino, N., Mussati, M. C., Scenna, N. J., & Aguirre, P. (2010). Wastewater Treatment Plant Synthesis and Design: Combined Biological Nitrogen and Phosphorus Removal. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(18), 8601–8612. <https://doi.org/10.1021/IE1000482>

Barat, R., Serralta, J., Ruano, M. V., Jiménez, E., Ribes, J., Seco, A., & Ferrer, J. (2013). Biological nutrient removal model no. 2 (BNRM2): A general model for wastewater treatment plants. *Water Science and Technology*, 67(7), 1481–1489. <https://doi.org/10.2166/WST.2013.004>

BDE. (2023). Banco de España. https://clientebancario.bde.es/pcb/es/menu-horizontal/productosservici/relacionados/tiposinteres/guia-textual/tiposinteresrefe/Tabla_tipos_de_interes_legal.html

Carlsson, M., Lagerkvist, A., & Morgan-Sagastume, F. (2016). Energy balance performance of municipal wastewater treatment systems considering sludge anaerobic biodegradability and biogas utilisation routes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 4680–4689. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2016.10.030>

Ceconet, D., Mainardis, M., Callegari, A., & Capodaglio, A. G. (2022). Psychrophilic treatment of municipal wastewater with a combined UASB/ASD system, and perspectives for improving urban WWTP sustainability. *Chemosphere*, 297. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134228>

CNMC. (2022). ACUERDO SOBRE EL ETIQUETADO DE LA ELECTRICIDAD RELATIVO A LA ENERGÍA PRODUCIDA EN EL AÑO 2022.

Daelman, M. R. J., van Voorthuizen, E. M., van Dongen, L. G. J. M., Volcke, E. I. P., & van Loosdrecht, M. C. M. (2013). Methane and nitrous oxide emissions from municipal wastewater treatment – results from a long-term study. *Water Science and Technology*, 67(10), 2350–2355. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.109>

Darrow, K., Tidball, R., Wang, J., & Hampson, A. (2017). Catalog of CHP Technologies. In *Environmental Protection Agency* (Issue September). <https://doi.org/10.1109/IC4E.2010.83>

Debergh, P., & Van Dael, M. (2022). Production of caproic acid from acetate and ethanol through microbial chain elongation: A techno-economic assessment. *Bioresource Technology Reports*, 18. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101055>

Durán, F., Robles, Á., Giménez, J. B., Ferrer, J., Ribes, J., & Serralta, J. (2020). Modeling the anaerobic treatment of sulfate-rich urban wastewater: Application to AnMBR technology. *Water Research*, 184. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116133>

El Shorbagy, W. E., Radif, N. N., & Droste, R. L. (2013). Optimization of A(2)O BNR processes using ASM and EAWAG Bio-P models: model performance. *Water Environment Research*, 85(12). <https://doi.org/10.2175/106143013x13596524517102>

EPSAR. (2022). Memoria de gestión.

DIRECTIVA 91/271/CEE SOBRE EL TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES URBANAS, (1991).

Ferrer, J., Seco, A., Serralta, J., Ribes, J., Manga, J., Asensi, E., Morenilla, J. J., & Llavador, F. (2008). DESASS: A software tool for designing, simulating and optimising WWTPs. *Environmental Modelling and Software*, 23(1), 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2007.04.005>

Frutos, O. D., Barriguín, G., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2017). Assessing the influence of the carbon source on the abatement of industrial N₂O emissions coupled with the synthesis of added-value bioproducts. *Science of the Total Environment*, 598. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.161>

Goliopoulos, N., Mamais, D., Noutsopoulos, C., Dimopoulou, A., & Kounadis, C. (2022). Energy Consumption and Carbon Footprint of Greek Wastewater Treatment Plants. *Water (Switzerland)*, 14(3). <https://doi.org/10.3390/w14030320>

Group, A. M. (2018). Sulphuric Acid. Arg.

Guida, S., Conzelmann, L., Remy, C., Vale, P., Jefferson, B., & Soares, A. (2021). Resilience and life cycle assessment of ion exchange process for ammonium removal from municipal wastewater. *Science of The Total Environment*, 783, 146834. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.146834>

Guo, G., Wang, Y., Hao, T., Wu, D., & Chen, G. H. (2018). Enzymatic nitrous oxide emissions from wastewater treatment. In *Frontiers of Environmental Science and Engineering* (Vol. 12, Issue 1). <https://doi.org/10.1007/s11783-018-1021-3>

Harclerode, M., Doody, A., Brower, A., Vila, P., Ho, J., & Evans, P. J. (2020). Life cycle assessment and economic analysis of anaerobic membrane bioreactor whole-plant configurations for resource recovery from domestic wastewater. *Journal of Environmental Management*, 269. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110720>

Huang, X., Guida, S., Jefferson, B., & Soares, A. (2020). Economic evaluation of ion-exchange processes for nutrient removal and recovery from municipal wastewater. *Npj Clean Water*, 3(1). <https://doi.org/10.1038/s41545-020-0054-x>

IPCC. (2021). *Climate Change 2021: The Physical Science Basis*.

Ji, J., Peng, Y., Mai, W., He, J., Wang, B., Li, X., & Zhang, Q. (2018). Achieving advanced nitrogen removal from low C/N wastewater by combining endogenous partial denitrification with anammox in mainstream treatment. *Bioresource Technology*, 270. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.124>

Jiménez-Benítez, A., Ruiz-Martínez, A., Ferrer, J., Ribes, J., Roglla, F., & Robles, Á. (2023). Life cycle costing of AnMBR technology for urban wastewater treatment: A case study based on a demo-scale AnMBR system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110267>

Jiménez Douglas, E. (2010). Modelación matemática del proceso de nitrificación en dos etapas. Desarrollo de metodologías de calibración del modelo para un reactor SHARON y un proceso de fangos activados. Unviersitat Politècnica de Valencia.

Kampschreur, M. J., Poldermans, R., Kleerebezem, R., Van Der Star, W. R. L., Haarhuis, R., Abma, W. R., Jetten, M. S. M., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2009). Emission of nitrous oxide and nitric oxide from a full-scale single-stage nitrification-anammox reactor. *Water Science and Technology*, 60(12). <https://doi.org/10.2166/wst.2009.608>

Lin, Y., Guo, M., Shah, N., & Stuckey, D. C. (2016). Economic and environmental evaluation of nitrogen removal and recovery methods from wastewater. *Bioresource Technology*, 215, 227–238. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.064>

Mayor, Á., Vinardell, S., Ganesan, K., Bacardí, C., Luis Cortina, J., & Valderrama, C. (2023). Life-cycle assessment and techno-economic evaluation of the value chain in nutrient recovery from wastewater treatment plants for agricultural application. *Science of the Total Environment*, 892, 164452. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164452>

Metcalf, W., & Eddy, C. (2014). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery, Fifth Edition*. In *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery, Fifth Edition*.

Noriega-Hevia, G., Serralta, J., Seco, A., & Ferrer, J. (2021). Economic analysis of the scale-up and implantation of a hollow fibre membrane contactor plant for nitrogen recovery in a full-scale wastewater treatment plant. *Separation and Purification Technology*, 275. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119128>

Noriega Hevia, G. (2021). Recuperación de nitrógeno mediante contactores de membrana: aplicación, modelación y control [Universitat Politècnica de València]. <https://doi.org/10.4995/THESIS/10251/178972>

Park, K. Y., Jang, H. M., Park, M.-R., Lee, K., Kim, D., & Kim, Y. M. (2016). Combination of different substrates to improve anaerobic digestion of sewage sludge in a wastewater treatment plant. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 109, 73–77. <https://doi.org/10.1016/J.IBIOD.2016.01.006>

Pedrouso, A., Val del Río, Á., Morales, N., Vázquez-Padín, J. R., Campos, J. L., Méndez, R., & Mosquera-Corral, A. (2017). Nitrite oxidizing bacteria suppression based on in-situ

free nitrous acid production at mainstream conditions. *Separation and Purification Technology*, 186, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.05.043>

Reino, C., & Carrera, J. (2017). Low-strength wastewater treatment in an anammox UASB reactor: Effect of the liquid upflow velocity. *Chemical Engineering Journal*, 313, 217–225. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.051>

Rivas, A., Ayesa, E., Galarza, A., & Salterain, A. (2001). Application of mathematical tools to improve the design and operation of activated sludge plants. Case study: The new WWTP of Galindo-Bilbao Part I: Optimum design. *Water Science and Technology*, 43(7). <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0413>

Rodríguez-Caballero, A., Aymerich, I., Marques, R., Poch, M., & Pijuan, M. (2015). Minimizing N₂O emissions and carbon footprint on a full-scale activated sludge sequencing batch reactor. *Water Research*, 71, 1–10. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2014.12.032>

Sanchis-Perucho, P., Aguado, D., Ferrer, J., Seco, A., & Robles, Á. (2023a). Direct Membrane Filtration of Municipal Wastewater: Studying the Most Suitable Conditions for Minimizing Fouling Rate in Commercial Porous Membranes at Demonstration Scale. *Membranes*, 13(1), 99. <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES13010099/S1>

Sanchis-Perucho, P., Aguado, D., Ferrer, J., Seco, A., & Robles, Á. (2023b). Evaluating resource recovery potential and process feasibility of direct membrane ultrafiltration of municipal wastewater at demonstration scale. *Environmental Technology & Innovation*, 32, 103252.

Sanchís Perucho, P. (2023). Direct membrane filtration to boost resource recovery from municipal wastewater. Universitat de Valencia.

Sancho Lacalle, I. (2018). Towards the wastewater treatment plant of the future : integration of carbon redirection and nitrogen recovery technologies. Universitat Politècnica de Catalunya.

Vinardell, S., Cortina, J. L., & Valderrama, C. (2023). Environmental and economic evaluation of implementing membrane technologies and struvite crystallisation to recover nutrients from anaerobic digestion supernatant. *Bioresource Technology*, 384, 129326. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2023.129326>

Wang, J., Lei, Z., Wang, L., Yang, S., Zhao, Y., Li, Y. Y., & Chen, R. (2020). Insight into using up-flow anaerobic sludge blanket-anammox to remove nitrogen from an anaerobic membrane reactor during mainstream wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 314. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123710>

Zhang, W., Zhou, Z., An, Y., Du, S., Ruan, D., Zhao, C., Ren, N., & Tian, X. (2017). Optimization for zeolite regeneration and nitrogen removal performance of a hypochlorite-chloride regenerant. *Chemosphere*, 178, 565–572. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.03.091>

Zhen, J., Zhao, Y., Yu, X., Guo, W., Qiao, Z., Ismail, S., & Ni, S. Q. (2022). Feasibility of Partial Nitrification Combined with Nitrite-Denitrification Phosphorus Removal and Simultaneous Nitrification-Endogenous Denitrification for Synchronous Chemical Oxygen Demand, Nitrogen, and Phosphorus Removal. ACS ES and T Water. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.2c00126>

11.6 Material suplementario

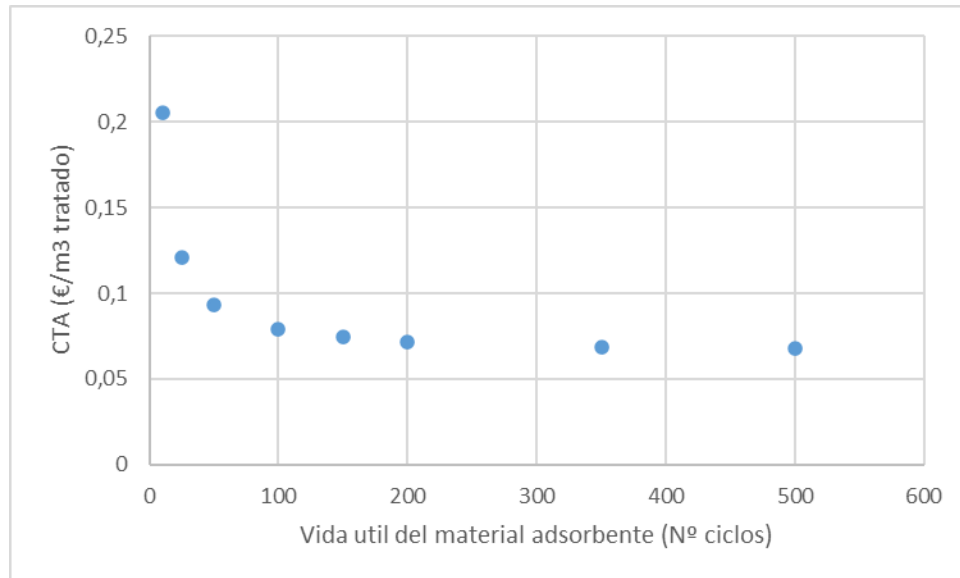


Figura S 11.1. Relación del CTA en función de la vida útil del material adsorbente

Capítulo 12. Discusión general

12.DISCUSIÓN GENERAL

En esta tesis se ha abordado el estudio de diferentes alternativas para eliminar o recuperar el nitrógeno en la línea principal de aguas tras el proceso de ultrafiltración del agua residual. Se han planteado diferentes alternativas para el tratamiento del permeado que permitan aprovechar en mayor o menor medida las infraestructuras ya existentes en la EDAR y así evaluar la filtración directa del agua residual como una tecnología que optimice la depuración del agua residual urbana, mejorando su balance energético.

En primer lugar, se estudió la posible influencia de los parámetros de operación del proceso de ultrafiltración sobre la calidad del permeado. Para ello se ha hecho un seguimiento analítico de las corrientes de entrada y salida de la unidad de ultrafiltración durante los cuatro años que ha durado la fase experimental de la tesis. Con el permeado de la ultrafiltración del agua residual urbana se han realizado diferentes ensayos experimentales a escala de laboratorio para evaluar la tratabilidad del permeado. Se ha estudiado el proceso de nitrificación – desnitrificación en un reactor SBR con diferentes configuraciones. Después, se ha evaluado la posibilidad de llevar a cabo el proceso de nitrificación parcial en la línea principal de aguas para terminar la línea de tratamiento con un reactor Anammox. Experimentalmente, y posteriormente mediante modelación, se han comprobado las condiciones de operación que favorecen la acumulación de N-NO_2 durante el proceso de nitrificación parcial. Como alternativa a la eliminación de nitrógeno se ha estudiado un proceso de recuperación mediante intercambio catiónico del amonio, como parte del esquema de tratamiento: intercambio catiónico – contactor de membranas. Inicialmente se seleccionó el material adsorbente y se caracterizó su comportamiento y la influencia de la presencia de otros iones en el permeado, y se seleccionó el regenerante. A continuación, se ha evaluado su capacidad de tratamiento en una columna de intercambio catiónico, estudiando cómo afectan diferentes variables al proceso de adsorción y regeneración y proponiendo el seguimiento de la conductividad como mecanismo para controlar las fases del proceso. La selección de los parámetros de operación se apoyó en un análisis económico de las configuraciones propuestas. Por último, el conjunto de alternativas estudiadas y propuestas han sido evaluadas mediante un análisis económico y ambiental, como herramienta para la toma de decisiones. Los resultados principales de esta tesis se pueden resumir en los siguientes puntos:

12.1 Influencia de los parámetros de operación de la membrana de ultrafiltración en la calidad del permeado

Dado que toda la parte experimental se realizó con el permeado de una planta piloto de ultrafiltración del agua residual, se consideró necesario estudiar si los parámetros de operación de dicha planta afectaban a la calidad del permeado. La planta de filtración de la que se obtuvo el permeado presenta un tamaño de poro de $0.03\mu\text{m}$ y 43.5m^2 de área de

filtración (PURON® Koch Membrane Systems PUR-PSH31). Para este estudio, inicialmente se realizaron un conjunto de experimentos modificando el flujo de permeado, el caudal de gas de agitación, el tipo de influente al proceso de filtración (agua bruta o efluente de la decantación primaria) así como la concentración de sólidos suspendidos del agua residual, mediante concentración de la misma. Además, se estudió el efecto de la formación de una torta filtrante sobre la calidad del permeado. Estos ensayos además permitieron obtener una caracterización del permeado y así poder proponer diferentes alternativas para su tratamiento.

12.1.1 Nutrientes

La reducción de nitrógeno en el permeado es del 10-20%. El amonio es el principal componente nitrogenado en el agua residual. Debido a su tamaño, esta molécula no es retenida en el proceso de filtración y por lo tanto su concentración en el permeado es igual a la de la entrada (27.1 ± 8.6 mg N-NH₄/L). La reducción de nitrógeno se debe al material orgánico particulado que es retenido, por lo que, tal y como mostraron los análisis estadísticos, la concentración de nitrógeno en el permeado no depende de las condiciones de operación si no de la calidad del influente.

El fósforo presenta un comportamiento similar ya que el fosfato es el componente mayoritario y también tiene un bajo tamaño molecular. En este caso la reducción del fósforo es del orden del 30%, debido a la retención de la fracción suspendida de este nutriente. Los resultados experimentales y estadísticos indican que la concentración de fósforo en el permeado también viene determinada por la calidad del influente. Sin embargo, en este caso, valores elevados de pH pueden favorecer la precipitación del fosfato durante la filtración transformándolo a una forma suspendida y por lo tanto incrementando su retención hasta el 75%.

12.1.2 Materia orgánica y turbidez

El proceso de filtración permite retener completamente todos los sólidos suspendidos del agua de entrada por lo que se observa una elevada reducción de turbidez en el permeado. Los resultados indican que independientemente del agua de entrada y las condiciones de trabajo se logra un permeado con menos de 1 NTU de turbidez.

La materia orgánica fue retenida en más del 70% respecto a su concentración de entrada. La reducción de materia orgánica fue homogénea en cada conjunto de ensayos, lo cual conduce a las mismas conclusiones que con los nutrientes: la calidad del influente es quien determina la concentración de materia orgánica en el permeado y no los parámetros de operación. Esta hipótesis es confirmada mediante el análisis estadístico.

En el caso de la materia orgánica se observa que cuando se desarrolla la torta filtrante se logra retener parte de la fracción soluble de la DQO (127 mg DQO/L en el permeado

cuando no hay torta filtrante y 88 mg DQO/L cuando se ha desarrollado la torta, para unos parámetros dados de operación de la membrana, trabajando con agua decantada y con una concentración en el tanque de membrana de 1.0 g SST/L). Esto se debe al efecto combinado de la diferencia de tamaño de poro de la membrana (0.03 μm) respecto al tamaño seleccionado para medir la fracción soluble (0.45 μm) y a la retención de material coloidal que ejerce la torta filtrante.

12.1.3 Calidad del permeado

La diferencia entre la retención de nutrientes y materia orgánica provoca que las ratios materia orgánica/nutrientes del permeado difieran de las que se tienen en la línea principal de aguas de un proceso convencional. En promedio la DQO del permeado tiene una concentración de 72 mg DQO/L y el amonio de 27 mg N-NH₄/L. Es decir, la relación DQO/N se ve reducida de valores de 6.7 mg DQO/mg N (181 mg DQO/L y 27.2 mg N-NH₄/L de promedio en el agua decantada) a 2.66 mg DQO/mg N. Es decir, la disponibilidad de materia orgánica se ve comprometida en el permeado, por lo que es necesario plantear alternativas de tratamiento que no demanden materia orgánica.

12.2 Estudio de la viabilidad del proceso de nitrificación – desnitrificación con el permeado de ultrafiltración del agua residual urbana

Se estudió el proceso de nitrificación – desnitrificación para el tratamiento del permeado de la UF para analizar si la línea principal de aguas podría ser mantenida tras incluir este proceso de filtración.

Para ello se empleó un reactor biológico de 14 L de volumen útil y se emplearon diferentes configuraciones para evaluar el proceso de depuración. Entre las configuraciones estudiadas se encuentra la nitrificación - desnitrificación simultánea, el proceso convencional, la adicción de sustrato orgánico y la alimentación por etapas. También se modificó el volumen de intercambio y se realizó un seguimiento microbiológico.

12.2.1 Desnitrificación simultánea

Debido a la preferencia de las bacterias heterótrofas por consumir la materia orgánica mediante oxígeno frente al nitrato, la escasa materia orgánica que se introdujo en la fase de alimentación fue consumida principalmente por vía aerobia, a pesar de la baja concentración de oxígeno en el reactor (0.5 mg O₂/L). Esto provocó que la tasa de consumo de materia orgánica por nitrógeno eliminado fuera de entre 7.7 y 8.7 mg DQO/mg N, un valor muy superior al valor teórico de 4.34 mg DQO/mg N que se necesita para llevar a cabo la desnitrificación. El porcentaje de eliminación de nitrógeno no llegó

al 10% del nitrógeno total en el influente, por lo que la calidad del efluente no cumpliría con los límites de vertido a zonas sensibles de la Directiva 91/271/CEE.

Por lo que el proceso de desnitrificación simultánea no parece apropiado para el tratamiento del permeado del proceso de UF, ya que se agudiza la carencia de materia orgánica para poder llevar a cabo el proceso de desnitrificación.

12.2.2 Desnitrificación convencional

En los ensayos experimentales donde se destinó el 25% de la fase de reacción a la fase anóxica se logró una reducción del nitrógeno del 30%. En este caso la tasa de consumo de materia orgánica por nitrógeno eliminado fue de entre 4.8 mg DQO/mg N, un valor similar al valor teórico de 4.34 mg DQO/mg N. Esta pequeña diferencia se debió a la poca materia orgánica que puede ser consumida por vía aerobia debido al oxígeno remanente al inicio de la fase anóxica y que proviene de la fase aerobia anterior. En este caso la desnitrificación estuvo limitada únicamente por el escaso aporte orgánico y tampoco se pudo cumplir con los requisitos de vertido para zonas sensibles.

12.2.3 Desnitrificación convencional con bypass

Para descartar la limitación de la materia y representar un escenario donde se derive parte del agua de entrada al proceso biológico sin pasar por la ultrafiltración, se añadió ácido acético durante la alimentación. De esta forma se pudo ajustar la ratio DQO/N del influente a un valor próximo a 4.34 mg DQO/mg N. En estos ensayos se logró que el nitrato al finalizar la fase anóxica se redujese a cero, es decir, no se observó limitación de materia orgánica. Se logró una reducción del nitrógeno total del 45%. Sin embargo, debido a la configuración del reactor, en especial por una baja recirculación interna (que en un reactor SBR se controla mediante el porcentaje de volumen intercambiado), no se pudo alcanzar una concentración de nitrógeno total en el efluente menor a 15 mg N/L.

12.2.4 Desnitrificación convencional: efecto volumen de intercambio

Manteniendo el aporte extra de materia orgánica, se quiso evaluar la influencia del porcentaje de volumen intercambiado en cada ciclo, ya que este factor se asemeja a la recirculación interna en un proceso continuo. Inicialmente este porcentaje de intercambio era de 43% y mediante simulación en Matlab con el modelo BNRM2 se observó cómo a medida que se reducía este porcentaje de intercambio, se lograba un efluente con menor contenido en nitrógeno. Experimentalmente se probó la configuración con un intercambio del 23%. Junto a esta reducción en el volumen intercambiado se incrementó ligeramente el TRH de tratamiento de 11 a 13 horas. Los datos experimentales confirmaron lo observado en el modelo, se logró reducir la concentración inicial de nitrógeno total en el reactor de 18.0 mg N/L a 10.4 mg N/L en el efluente.

12.2.5 Desnitrificación convencional: alimentación por etapas

Para lograr reducir aún más la concentración de nitrógeno en la salida y garantizar el cumplimiento de los actuales requisitos de vertido a zonas sensibles, se propuso alimentar el reactor por etapas, es decir, repartir el volumen intercambiado en tres alimentaciones seguidas de sus respectivas fases anóxicas y aerobias, y tan solo decantar y vaciar al terminar la tercera etapa. Nuevamente se realizaron unas simulaciones iniciales para comprobar el funcionamiento de esta propuesta. Los datos experimentales mostraron un buen ajuste con lo obtenido mediante simulación y la concentración de nitrógeno en el efluente aseguró en todos los ensayos una concentración menor de 10 mg N/L. No se pudieron alcanzar las bajas concentraciones observadas en el modelo debido a que el aporte de sustrato orgánico externo fue menor al estequiométricamente necesario para así reducir los excesos puntuales de sustrato orgánico (ácido acético) y con ello evitar el bulking de *Zooglea ramígera*. La variación en la distribución de la alimentación no implicó grandes diferencias en la calidad del efluente, por lo que por simplificación de la operación se propone el sistema de reparto equitativo del volumen a alimentar entre las tres fases de alimentación.

Es decir, el proceso de nitrificación – desnitrificación solo es factible en aquellos escenarios donde el agua residual de entrada al proceso de UF contenga una alta proporción de DQO soluble que garantice un ratio DQO/N suficiente en el permeado para permitir la eliminación por esta vía o bien se pueda derivar parte del agua de entrada sin que se llegue a ultrafiltrar, para así ajustar este ratio. De esta manera se podría aprovechar al máximo las instalaciones existentes.

12.2.6 Microbiología

El fango inicial con el que se sembraron los diferentes ensayos contenía una alta proporción de bacterias filamentosas, pero tanto la configuración del reactor como la forma de vaciado por gravedad ayudó a que los flóculos del fango al cabo de siete días tuvieran una estructura más compacta y una cantidad de filamentosas más adecuadas. Debido a los altos TRC con los que se trabajó, de 20 días, se pudo observar una gran variabilidad de protozoos y rotíferos. Entre los protozoos destacan las colonias de organismos sésiles que ayudan a la eliminación de bacterias libres y entre los rotíferos la presencia de *Cephalodella sp.*, un organismo asociado a elevadas edades de fango y carga orgánica débil, lo cual concuerda con las condiciones de trabajo. Además, su presencia suele estar asociada a procesos con buena depuración.

El exceso de aporte de sustrato orgánico externo (ácido acético) propició la aparición de *Zooglea ramígera*, una bacteria que genera proteínas extracelulares. Estas proteínas provocan que el fango tenga un aspecto esponjoso y que la altura de manto de fango una vez decantado sea elevada, por lo que no toda la biomasa es retenida durante la sedimentación lo que favorece el lavado del reactor. No se pudo recuperar el fango cuando se detectó (a nivel micro y macroscópico) esta bacteria en abundancia.

12.3 Nitrificación parcial con el permeado de ultrafiltración del agua residual urbana

En vista de la limitación por materia orgánica de la desnitrificación, se propuso la nitrificación parcial del permeado seguido de un proceso Anammox para la eliminación del nitrógeno del agua residual. Mediante el reactor biológico empleado en la alternativa anterior se estudió el proceso de nitrificación parcial en la línea de aguas. Inicialmente se comprobó el efecto de diferentes parámetros sobre la acumulación de N-NO₂ para posteriormente seleccionar la estrategia adecuada al agua de trabajo. Para ello, fue necesario desarrollar un controlador de la duración de la fase aerobia, asegurando la competencia por el oxígeno entre las bacterias AOB y NOB. Además del reactor, en los periodos experimentales finales se incluyó un módulo de UF de 0.9L de volumen útil para la separación del TRC del TRH, en vez de un proceso de decantación, y así asegurar la retención completa de la biomasa dentro del reactor.

12.3.1 Ensayo de la influencia de NH₃

Se realizó un ensayo experimental donde la concentración de N-NH₄ en el influente se duplicó durante 11 días, para observar el posible efecto inhibitorio del FA sobre las NOB. Después, se retornó a las condiciones iniciales. Durante el periodo con mayor concentración de N-NH₄ en el alimento se observó que la acumulación de N-NO₂ respecto a N-NO_x fue de hasta el 90%, mientras que cuando se trabajó a la concentración de entrada sin enriquecer (30-40 mg N-NH₄/L) no se llegó a observar una acumulación real de N-NO₂. Teniendo en cuenta el pH y la temperatura del reactor, se calculó que durante el periodo en el que se registró N-NO₂ la concentración de FA llegó a ser entre 3.63 y 8.10 mg N-NH₃, mientras que en los otros periodos nunca sobrepasó los 0.5 mg N-NH₃/L. Atendiendo a las constantes de inhibición bibliográficas, en estos periodos de mayor concentración de FA se espera una inhibición de las AOB del 20% pero de casi el 80% para las NOB. Sin embargo, debido a que la concentración de amonio en el permeado nunca fue tan elevada y el pH se encuentra en valores neutros y tamponado por la alcalinidad, no se espera que el FA pueda ser un factor clave a la hora de trabajar con el permeado de ultrafiltración del agua residual urbana con elevada alcalinidad.

12.3.2 Ensayo de la influencia de la alcalinidad

En un conjunto de 5 ensayos experimentales se estudió la influencia de la alcalinidad del agua de trabajo para lograr la acumulación de N-NO₂. En los ensayos donde la relación N-NH₄/Carbono inorgánico fue próxima a 2.0 o superior, se logró mantener una acumulación de N-NO₂ por encima del 60% respecto al NO_x, mientras que cuando esta ratio disminuyó a 0.72, no se registró acumulación de N-NO₂, aun manteniendo el resto de las condiciones iguales. Este cambio en el comportamiento en la acumulación de nitrito se debió a dos motivos. Por un lado, cuando esta ratio presenta altos valores suele estar

acompañado a una menor alcalinidad en el agua, permitiendo mayores cambios en el pH durante la nitrificación. Por lo que a valores ligeramente ácidos se favorece que parte del N-NO₂ producido se encuentre en la forma de FNA, un posible inhibidor para las NOB en mayor medida que las AOB. Por otro lado, el carbono inorgánico es otro recurso adicional por el que tienen que competir las bacterias AOB y NOB. Debido a la dureza que presenta el agua residual de la zona donde se ha realizado la tesis, el efecto de la alcalinidad no es un factor que se pueda emplear para favorecer el desplazamiento de las NOB.

12.3.3 Control de la duración de la fase aerobia

Otro de los factores clave para asegurar la acumulación de N-NO₂ es controlar la duración de la fase aerobia de tal manera que no todo el amonio sea consumido y así las bacterias AOB y NOB estén en continua competición por el oxígeno. En los ensayos experimentales se empleó un controlador de la duración de la fase aerobia basado en la medida del pH y el oxígeno. Este controlador se basa en que durante la nitrificación se generan protones que acidifican el medio, por lo que se puede hacer un seguimiento a este proceso biológico conociendo el pH del reactor. La velocidad de consumo de amonio depende de la propia concentración de este sustrato. Por lo que registrando los cambios en la velocidad de variación del pH se pudo identificar cuándo el amonio en el reactor había sido consumido cerca del 50% de su concentración inicial y señalar ese momento como el fin de la fase aerobia. A modo de seguridad, se estableció un control complementario en base a la velocidad de consumo de oxígeno. Este control medía continuamente la OUR del fango y en caso de detectar que el fango se encontraba en situación endógena, se ponía fin a la fase de aireación.

Este control demostró ser efectivo en condiciones normales de operación, pero en aquellos escenarios donde el amonio en la entrada disminuía, su efectividad se redujo. Estas situaciones pueden ser periodos de lluvia intensas y prolongadas donde la concentración de amonio es diluida o configuraciones con un menor volumen de intercambio y, por lo tanto, menor concentración de amonio al inicio. En estos escenarios el controlador tuvo un menor margen de actuación (debido al tiempo que tiene que transcurrir para que recopile la información necesaria para empezar a decidir si continuar o parar la fase aerobia) y por lo tanto se complicó la identificación adecuada del fin de la fase aerobia.

12.3.4 Retención de la biomasa

Este tipo de proceso biológico está caracterizado por una baja producción de biomasa, debido a diferentes aspectos: El influente (permeado de UF) está exento de sólidos, por lo que no hay aporte externo de SST; apenas hay materia orgánica biodegradable, por lo tanto, la producción de biomasa heterótrofa se ve reducida; únicamente se busca el

crecimiento de las bacterias AOB y que consuman parte del $N-NH_4$, no su totalidad. Además, estas bacterias tienen una baja producción de biomasa por mg de sustrato consumido (0.17 mg DQO de biomasa por 1 mg de N consumido).

Inicialmente la separación del TRC y el TRH se realizó mediante un proceso convencional de decantación, pero la cantidad de biomasa que salía del reactor durante la etapa de vaciado era mayor que la que se generaba en cada ciclo. Por lo que, incluso trabajando sin purga, se observaba una caída de los SST que finalmente provocaba que se tuviera que detener el ensayo por déficit de sólidos en el sistema. Para solventar este problema se incluyó una membrana de UF. La agitación de la membrana se realizó recirculando el aire de la cabeza de la membrana, para evitar introducir aire externo y elevar la concentración de oxígeno en el reactor. Con esta tecnología se logró mantener la concentración de SST acorde al TRC de trabajo.

12.3.5 Factores que permiten la acumulación de $N-NO_2$

Durante los más de 240 días de ensayo experimental (sin considerar los periodos donde se estudió la inhibición por FA y el efecto de la alcalinidad) se pudo identificar los parámetros claves que permiten la acumulación de $N-NO_2$. En estos ensayos se observó que la concentración de oxígeno es determinante para lograr acumular el $N-NO_2$. Cuando se lograba mantener la consigna fijada (entre 0.2 y 0.6 mg O_2/L para poder calcular las OUR) fue posible mantener la concentración de $N-NO_3$ por debajo de 1 mg $N-NO_3$. Sin embargo, cuando la concentración de oxígeno se elevaba, las NOB iban recuperándose y con ellas la nitrificación del $N-NO_2$ a $N-NO_3$. Por otro lado, el control de la duración de la fase aerobia también fue un aspecto crucial, ya que, aunque se logre mantener la concentración de oxígeno baja, cuando todo el $N-NH_4$ es consumido, las AOB cesan su actividad y dejan de competir con las NOB. Para evitar que el amonio se consumiera en su totalidad, el controlador se ajustó del lado de la seguridad, aunque eso provocó que en algunos ensayos la ratio $N-NH_4:N-NO_2$ no fuese adecuado para el proceso Anammox. Por último, el TRC no fue un aspecto determinante para la acumulación de $N-NO_2$ o la aparición de las NOB, ya que, modificando otros parámetros de operación, como los indicados anteriormente, se puede trabajar a mayores valores de TRC y asegurar una mayor concentración de SST suficiente en el reactor.

La acumulación de $N-NO_2$ pudo lograrse manteniendo una baja concentración de O_2 y regulando la duración de la fase aerobia. Cuando estos parámetros de operación no se controlaron correctamente las NOB aparecieron y a pesar de que se volviera a ejercer un control adecuado no fue posible recuperar el sistema. Esto demuestra la gran importancia de mantener un control adecuado y fiable del proceso.

12.3.6 Microbiología

Debido al sistema de separación de TRH y TRC se puede distinguir dos grupos de ensayos. En aquellos donde la separación se realizó mediante decantación, finalmente se optó por trabajar sin purga, por lo que los TRC iniciales eran desconocidos. Esta forma de operar favoreció la aparición de una gran diversidad de protozoos, rotíferos (similares a los observados en los ensayos de nitrificación- desnitrificación) e incluso nemátodos capaces de sedimentar y quedar retenidos en el reactor mientras que la biomasa autótrofa se perdía con el efluente.

Por otro lado, en los ensayos con membrana se pudo ajustar el TRC de trabajo a valores bajos, incluso de 3 días. Estos bajos valores de TRC propiciaron que la microbiota observada cambiase respecto a los otros ensayos. En este caso, la diversidad de organismos fue menor y abundaron aquellos de menor tamaño, destacando la ausencia de rotíferos y el bajo número de individuos en las colonias de organismos sésiles. Se pudieron observar espiroquetas y *Nostocodia* limícola tipo 2, ambas bacterias son indicadoras de reactores con baja concentración de oxígeno. La estructura de los flóculos se mantuvo a pesar de la baja concentración de SST.

12.4 Calibración y modelación de los procesos biológicos implicados en la nitrificación parcial

Debido a los diferentes parámetros de operación que influyen en la correcta acumulación de N-NO₂ en el reactor, se simuló el proceso de Nitrificación Parcial para calibrar el modelo y poder predecir el comportamiento del reactor bajo distintas condiciones a las estudiadas experimentalmente. Para ello, previamente se calibró el modelo BNRM2 con los datos obtenidos en diferentes periodos experimentales. Se empleó una calibración dinámica donde se introdujeron los parámetros de operación (temperatura, pH, TRC, TRH, O₂ y N-NH₄ en el alimento) y su variación a lo largo de cada periodo para obtener los parámetros cinéticos de las AOB y NOB. El valor de la concentración inicial de cada grupo de bacterias se estimó mediante un análisis microbiológico FISH. Tras la calibración el modelo, se realizó una validación del mismo y después un análisis de sensibilidad para determinar los parámetros de operación que presentan una mayor influencia en la acumulación de N-NO₂.

12.4.1 Calibración y validación

El modelo matemático se desarrolló para poder representar las variaciones de TRH, TRC OD, temperatura y pH durante el ensayo a simular. También se logró recoger en el modelo la variación diaria de la concentración de N-NH₄ del permeado de Ultrafiltración que servía de alimento al reactor biológico.

La calibración iterativa permitió representar con un gran grado de ajuste los datos experimentales, en especial los periodos posteriores a los primeros días tras la siembra. Este modelo permitió representar la inhibición de las NOB observada experimentalmente, así como la progresiva aparición de las NOB en aquellos ensayos donde no se pudo limitar su crecimiento.

Los parámetros cinéticos indican que las bacterias AOB presentan una velocidad de crecimiento ligeramente mayor que las NOB ($\mu_{AOB} = 0.7-0.8 \text{ d}^{-1}$, $\mu_{NOB} = 0.70-0.75 \text{ d}^{-1}$) y tienen una mayor afinidad por el oxígeno que las NOB, ($K_{O_2, AOB} = 0.58-0.61 \text{ mg O}_2/\text{L}$, $K_{O_2, NOB} = 0.67 \text{ mg O}_2/\text{L}$). La combinación de estas variables indica que la configuración experimental del reactor (bajas consigna de O_2 y TRC ajustados para favorecer el desplazamiento de las NOB) fue la correcta para lograr reducir la actividad de las NOB. La menor afinidad por el oxígeno de las bacterias NOB explicaría por qué en periodos donde la consigna de oxígeno no se pudo controlar adecuadamente se favoreció la aparición de las NOB.

Una vez ajustado el modelo, se emplearon los parámetros cinéticos alcanzados para simular un periodo experimental. Los resultados de la simulación se ajustaron correctamente con los datos experimentales, confirmando de esta manera la correcta calibración del modelo.

12.4.2 Sensibilidad

El análisis de sensibilidad de los parámetros del modelo confirmó la importancia de mantener el oxígeno en bajas concentraciones para asegurar la acumulación de N-NO_2 en el reactor. Las simulaciones realizadas a diferentes consignas de oxígeno indican que por encima de $0.75 \text{ mg O}_2/\text{L}$ se propicia la aparición de las NOB, mientras que valores excesivamente bajos retrasan en gran medida la actividad de las AOB y requieren de elevados TRH para generar un efluente válido para el proceso Anammox.

El tiempo de retención celular resultó ser un factor importante pero no decisivo. Aunque bajos TRC facilitan el desplazamiento de las NOB debido a que su velocidad de crecimiento es menor que la de las AOB, también se puede lograr la acumulación de N-NO_2 a valores de TRC de 10 días. El modelo indica que para poder operar con un TRC mayor a 5 días es necesario modificar otros parámetros de operación, como disminuir la concentración de oxígeno o el TRH.

El pH mostró tener un gran efecto en la inhibición en la actividad biológica de las NOB. Bajo los pH neutros a los que se ha trabajado, tanto el FA como el FNA apenas influyen en el proceso. Sin embargo, cuando el pH se torna ligeramente ácido ($\text{pH} = 6.6$), se favorece la acumulación de FNA y se inhibe en un 15.5% la actividad de las NOB y tan solo un 2.0% a las AOB. En la situación opuesta, cuando el pH es de 8.2, el N-NH_4 al inicio del ciclo favorece la concentración de FA y con ello una inhibición del 12.7% de las AOB, pero de casi el 60% de las NOB.

12.5 Caracterización del material de relleno (adsorbente) de las columnas de intercambio catiónico para la recuperación del nitrógeno del permeado de ultrafiltración del agua residual

Como tercera alternativa se propuso un esquema de tratamiento del permeado compuesto por una etapa de concentración de amonio mediante intercambio catiónico, seguida de un proceso de recuperación del nitrógeno mediante contactores de membrana. Para poder abordar el estudio experimental del intercambio catiónico en un proceso continuo en columna es necesario primero seleccionar y caracterizar el material de trabajo. Se realizaron diversos ensayos de cinéticas e isothermas de adsorción para seleccionar qué material entre los disponibles (zeolita natural y resina catiónica) es el más adecuado para el tratamiento del permeado de UF, qué tipo de regenerante emplear y a qué rango de concentración y cómo afecta la composición del permeado a la capacidad de retención de N-NH₄.

12.5.1 Ensayos cinéticos

Las cinéticas de adsorción permitieron discernir entre los materiales disponibles (zeolita natural y resina catiónica ácida fuerte), cuál es el más recomendado para retener el amonio del permeado de UF. Para ambos materiales se observó un mejor ajuste con el modelo cinético de pseudo-segundo orden, lo cual lo demuestra que la capacidad de adsorción es la que gobierna la velocidad de adsorción y no la concentración de adsorbato. A pesar de que la resina catiónica solo necesitó de 10 minutos para alcanzar el 85% de su máxima capacidad de adsorción de amonio ($q_e=1.93$ mg N-NH₄/g), frente a las 3 horas que necesitó la zeolita natural, la zeolita mostró una mayor capacidad de adsorción de amonio ($q_e=2.68$ mg N-NH₄/g). Esta gran diferencia se debe al orden de preferencia de cada material. Mientras que la zeolita tiene una mayor preferencia por los cationes monovalentes como el NH₄⁺, las resinas retienen los bivalentes antes que los monovalentes. La elevada dureza del agua provoca que el amonio tenga que competir con el Ca²⁺ y Mg²⁺ por los centros activos, reduciendo así la capacidad de retención de amonio en las resinas. Por este motivo se seleccionó a la zeolita natural como material adsorbente.

12.5.2 Efecto activación de la zeolita

El proceso de retención de N-NH₄ se debe al intercambio por otros cationes como el sodio. Por este motivo, al pretratar la zeolita con una solución concentrada en sodio, NaOH durante 1 hora, se favoreció que los puntos activos se ocupasen por sodio en vez de otros cationes con mayor afinidad. Además, la NaOH a concentraciones inferiores a 3 M mejoran la estructura meso y microporosa de la zeolita. Los ensayos de isothermas de adsorción demostraron que este proceso de activación previo puede mejorar en promedio hasta en un 26% la capacidad de adsorción de amonio y en un 44% su capacidad máxima

de adsorción ($q_{\max} = 6.56$ mg N-NH₄/g cuando las zeolitas no se activaron y $q_{\max} = 9.44$ mg N-NH₄/g cuando se han pretratado con NaOH).

Para neutralizar el pH de la zeolita tras someterla a un tratamiento básico con NaOH se empleó agua desionizada acidificada con CO₂, en vez de aplicar únicamente agua de lavado. De esta manera es posible reducir la demanda de agua para la neutralización del material adsorbente-

12.5.3 Competición con otros iones

Las isothermas mostraron una reducción del 22% en la capacidad de adsorción de amonio únicamente debido a la presencia de cationes. Teniendo en cuenta la afinidad por los cationes monovalentes así como la concentración de los cationes, se pudo establecer que los principales interferentes eran Na⁺ y Ca²⁺.

El anión que se seleccionó para el estudio fue el PO₄³⁻, ya que este ion está presente en el permeado y puede resultar interesante su recuperación y comprobar si influye en la retención de amonio. No obstante, a las bajas concentraciones que se encuentra en el permeado (sobre 3.3 mg P-PO₄/L) este anión no tuvo ningún efecto sobre la capacidad de adsorción de amonio.

12.5.4 Efecto de la materia orgánica

Se emplearon dos fuentes de materia orgánica, metanol y glucosa, para observar el posible efecto de la materia orgánica sobre la retención del amonio y si el tamaño de la molécula orgánica tiene alguna implicación. Las isothermas demostraron que la presencia de materia orgánica a moderadas concentraciones (sobre 100 mg DQO/L) mejora en un 22% la capacidad de adsorción de amonio indiferentemente del sustrato orgánico. Esta mejora de rendimiento puede deberse a que la materia orgánica logra disminuir la tensión superficial del agua permitiendo que el fluido alcance poros que antes eran inaccesibles.

12.5.5 Efecto del pH

Para estudiar el efecto del pH se empleó HCl y NaOH sobre el permeado de UF. El intervalo de pH óptimo para la adsorción está entre 6 y 7. Por encima de este pH, el nitrógeno incrementa su proporción en la especie NH₃, la cual al no estar cargada positivamente no participa en el intercambio catiónico y por lo tanto no puede ser retenida, provocando una pérdida de capacidad de adsorción de amonio. Por otro lado, un medio ácido incrementa la concentración de protones, los cuales compiten por los centros activos de intercambio, provocando también que la cantidad de amonio retenido sea menor. Debido a que el pH de trabajo se encuentra a un valor cercano a 7, no se espera una pérdida de rendimiento por el pH.

12.5.6 Adsorción con el permeado de la Ultrafiltración

Las características del permeado de UF (cationes, materia orgánica, ausencia de SST, baja concentración de P-PO₄ y un pH cercano a la neutralidad) permitieron que la capacidad de intercambio catiónico de la zeolita activada fuese de 7.44 mg N-NH₄/g trabajando con efluente de la UF y de 9.44 mg N-NH₄/g cuando se empleó agua sintética. Estos valores se encuentran dentro del rango obtenido por otros autores con otros materiales y corrientes, lo cual indica la idoneidad de esta zeolita para tratar el permeado de UF.

Los dos modelos de isotermas estudiados, el de Langmuir y el de Freundlich, permitieron representar correctamente los datos experimentales, ya que se trabajó con bajas concentraciones de amonio. De entre los dos, el modelo de Langmuir pudo ajustar en mejor medida los resultados, ya que tiene en cuenta que todo el material adsorbente tiene un número limitado de puntos de intercambio.

12.5.7 Ensayos de regeneración

Mediante ensayos en batch se estudiaron dos regenerantes, NaOH y NaCl a diferentes concentraciones, así como la combinación de ambos en diferentes proporciones. En todos los casos se empleó un regenerante que aportara una alta concentración de sodio, para que favoreciera el desplazamiento del NH₄⁺. Cuando se aplicó NaCl para regenerar la zeolita no se obtuvieron elevados porcentajes de recuperación de la misma (menores al 10%). Sin embargo, las muestras regeneradas con NaOH mostraron una tasa de regeneración superior al 90% independientemente de la concentración de NaOH empleada, por lo que se selecciona este regenerante. Dado que la menor concentración estudiada fue de 0.35M se recomienda estudiar una concentración inferior, para comprobar si esta concentración se puede reducir aún más.

12.6 Recuperación del nitrógeno del permeado de uf mediante columnas de intercambio catiónico

Tras caracterizar el material adsorbente se quiso estudiar su comportamiento en continuo trabajando en columnas de intercambio catiónico para el tratamiento del permeado de UF. En este conjunto de ensayos experimentales se evaluó la influencia de diferentes parámetros operacionales sobre los resultados de la fase de adsorción (mediante 9 test diferentes) y regeneración (en 5 ensayos distintos). Para el análisis de la fase de adsorción se emplearon varios modelos matemáticos que permitieron obtener mayor información sobre el comportamiento del material. También se evaluó el seguimiento de la conductividad eléctrica como parámetro de control de la duración de las fases de adsorción y regeneración.

12.6.1 Caracterización de la columna

Mediante un primer conjunto de pruebas se determinaron varias propiedades necesarias para calcular el BV de la columna. Este dato adimensional permite comparar los resultados entre diferentes montajes. Estas pruebas iniciales basadas en la medición de la conductividad y métodos ópticos permitieron determinar el volumen útil de la columna y su porosidad. El empaquetamiento de las columnas permite que la columna tenga una porosidad del 44% y que su volumen útil (BV) sea de 110mL.

12.6.2 Efecto del caudal de tratamiento y concentración de amonio en el afluente en el proceso de adsorción

Para conocer el efecto del caudal sobre la capacidad de adsorción se emplearon 3 caudales de trabajo: 4.4, 8.7 y 17.5 BV/h. Un mayor caudal de tratamiento provoca que la agitación de la interfaz líquido-superficie del sólido sea mayor, pero a su vez reduce el tiempo de contacto. En términos generales, el incremento del caudal de 4.4 a 17.5BV/h provocó un descenso del 25% en la capacidad de adsorción de amonio. Estos ensayos se realizaron para tres concentraciones de amonio en la entrada distintas y se obtuvieron unas conclusiones similares en todos ellos. A pesar de que el incremento en el caudal de tratamiento permite reducir el EBCT (tiempo de contacto con el lecho) y por lo tanto, las necesidades de columna, se vio necesario evaluar económicamente si esta reducción en el volumen necesario de las columnas (lo cual implica un menor coste de adquisición de columnas de intercambio catiónico) compensa la pérdida de capacidad de adsorción de amonio (lo que conlleva un mayor coste de operación al incrementar la frecuencia de regeneración) que se observó al mayor caudal de trabajo.

Aunque la concentración de amonio en el influente es un parámetro impuesto por las características del afluente a tratar, es necesario conocer cómo se comportará la columna de intercambio catiónico dentro de los rangos de amonio esperados. Para ello, se trabajó con el valor promedio de amonio durante el periodo experimental de estos ensayos (27 mg N-NH₄/L) y el doble y la mitad de esta concentración (54 y 14 mg N-NH₄/L). Estos ensayos se realizaron a los 3 caudales de trabajo explicados en el anteriormente. Los resultados indican que un incremento en la concentración de amonio en el influente incrementa la capacidad máxima de adsorción, debido a que se incrementa el gradiente entre el medio y la superficie de la zeolita. Tomando como referencia los resultados obtenidos para la concentración de 27 mg N-NH₄/L, al duplicar la concentración de entrada se incrementó la capacidad de adsorción en un 40-50%, mientras que cuando se trabajó con 14 mg N-NH₄/L, esta capacidad de adsorción de amonio se redujo entre el 90 y el 50%. Sin embargo, a pesar de que la capacidad de intercambio catiónico incrementa con la concentración, se reduce el volumen total que la zeolita puede tratar antes de llegar a saturarse.

La capacidad de adsorción que se ha obtenido con esta columna es de 3.61 mg N-NH₄/g. Este valor, afectado por la alcalinidad del agua, se encuentra dentro del rango de capacidad de retención de amonio obtenida por otros autores que emplean una zeolita natural y tratan agua real.

12.6.3 Conductividad en la adsorción

Durante el proceso de intercambio catiónico el NH₄⁺ desplaza al Na⁺ ocupando los centros activos. Debido a la diferente conductividad de ambos cationes, durante el proceso de adsorción se observa una reducción de la conductividad en el efluente. Se observó que durante el periodo en que el amonio es completamente retenido, la reducción de la conductividad es continuada. En el momento en que se empezó a registrar amonio en el efluente, es decir, la columna comenzó a saturarse, el desplazamiento del sodio disminuyó y con ello la conductividad del efluente comenzó a aumentar. Este cambio en el comportamiento en la conductividad permitió identificar cuándo el proceso de adsorción había finalizado, ya que a partir de este momento no se consigue una completa retención del nitrógeno y se registra amonio en el efluente.

12.6.4 Estudio de la regeneración

Mediante un conjunto de 5 ensayos se estudió la influencia del caudal de regeneración y la concentración de NaOH sobre la capacidad de regeneración de la columna y la concentración de nitrógeno recuperada. No se observaron diferencias significativas en la curva de regeneración para los 3 caudales estudiados, 2.2, 4.3 y 8.7 BV/h, por lo que se considera que el mejor caudal para regenerar es el de 8.7 BV/h. Este caudal permitió alcanzar los mismos resultados que el resto, pero a un menor EBCT, es decir, reduciendo el tiempo para la regeneración. La concentración de NaOH de 0.05M requirió de una gran cantidad de solución regeneradora, por lo que la concentración de nitrógeno en la corriente recuperada no fue elevada (265 mg N-NH₄/L). Por el contrario, a la mayor concentración de NaOH estudiada, 0.2M, el volumen de solución regenerada para completar la completa liberación de amonio fue muy bajo esto implica una alta concentración en la corriente recuperada (765mg N-NH₄/L). Sin embargo, la eficacia en el uso del regenerante a una concentración de NaOH 0.2 M no fue la mayor, ya que se recuperaron 0.166 mg N-NH₄ por g de Na gastado. La última concentración de NaOH que se estudió, 0.1M, permitió alcanzar también una elevada concentración de amonio (615 mg N-NH₄/L) a la vez que el uso del regenerante fue el más eficiente de todos los ensayos (0.267 mg N-NH₄ por g de Na gastado). Por este motivo se ha seleccionado 0.1M como la concentración de NaOH que debería de aplicarse en este proceso a escala industrial.

12.6.5 Variación de la conductividad durante la regeneración

De igual manera que en la fase de adsorción, se empleó el seguimiento de la medida de conductividad para determinar el momento en el que finalizar la fase de regeneración.

En este caso, durante la fase de regeneración el sodio (añadido como NaOH) reemplaza al amonio en los centros activos. Dado que la zeolita presenta mayor afinidad por el amonio que por el sodio, el sodio se introdujo a una mayor concentración que el amonio (0.1M) para favorecer el desplazamiento. Mientras la zeolita estuvo liberando el amonio, se registró un ligero incremento de la conductividad. Pero es cuando la columna fue completamente regenerada cuando tuvo lugar un cambio brusco en la conductividad del efluente. Al no encontrar centros activos donde adsorberse, el sodio introducido atravesó la columna y se recogió en el efluente. Debido a su alta concentración, el sodio provocó un incremento brusco en la conductividad (se registró un cambio de 0.5 mS/cm a 17 mS/cm en tan solo 4 BV). Esta variación en la conductividad tan abrupta es un indicador de que el proceso de regeneración de la columna puede darse por concluido.

Por lo que es factible desarrollar un controlador basado en la pendiente de la variación de la conductividad que permita identificar el momento en que se debe terminar la fase regeneración, puesto que todo el amonio ya ha sido liberado.

12.6.6 Modelación del proceso de adsorción en columna

Los 9 ensayos experimentales se ajustaron a tres modelos bibliográficos: Thomas, Bohart-Adams y Yoon y Nelson.

El modelo de Thomas fue el que permitió representar mejor los ensayos experimentales, lo que indica que las resistencias de difusión interna y externas no son los mecanismos limitantes en la adsorción. El modelo confirmó las conclusiones alcanzadas experimentalmente como que, a mayor concentración de amonio en el influente, mayor capacidad de retención. Este efecto sobre todo es observable en un rango de concentraciones bajas, lo cual es el intervalo en el que se espera trabajar con el agua residual urbana. Con el modelo se pudo observar cómo la calidad de efluente exigida tiene gran impacto a la hora de tomar decisiones en el diseño, ya que a calidades de efluente menos exigentes la pérdida de rendimiento de la zeolita por el incremento del caudal de adsorción se amortigua, y por lo tanto, un mayor caudal de trabajo parece la opción óptima. Con este modelo y para una calidad de efluente de 0.5 mg N-NH₄/L, se obtuvo una capacidad de adsorción de amonio entre 2.74 y 3.11 mg N-NH₄/g para C₀ = 27 mg N-NH₄/L.

Con el modelo de Bohart-Adams tan solo se pudo representar correctamente los valores de concentración de amonio en el efluente iguales o inferiores al 15% de la concentración inicial, por lo que solo pudo determinarse el punto de ruptura de la curva. Sin embargo, con este modelo se puede determinar la altura mínima de la columna para asegurar una calidad de efluente deseada. A mayor caudal y concentración de amonio en la entrada, la

altura mínima se incrementó, siendo la mayor altura mínima exigible de 11.31 cm, un valor inferior a los 20cm que tenían las columnas de trabajo.

Por último, el modelo de Yoon y Nelson puede considerarse una simplificación del modelo de Thomas. Este modelo suministra el valor de τ , que representa el tiempo necesario para alcanzar el 50% de la saturación. Los resultados fueron similares a los obtenidos con el modelo de Thomas. Los resultados señalaron que un incremento de caudal y concentración de amonio implica una reducción en el tiempo que transcurre hasta que se alcanza el 50% de la saturación.

12.7 Análisis económico de las condiciones de operación del proceso de recuperación de nitrógeno en forma de sulfato amónico

Experimentalmente no fue posible determinar las mejores condiciones de trabajo para la fase de adsorción del intercambio catiónico, ya que un incremento de caudal provoca una reducción en las necesidades de columna, pero a su vez se observó una pérdida de rendimiento asociada a esta reducción de EBCT. Por lo que fue necesario recurrir a un análisis económico, empleando los datos del modelo de Thomas, para discernir entre los tres caudales de trabajo. El diseño se elaboró para una concentración de amonio en el influente de 27 mg N-NH₄/L, ya que es la concentración promedio. También se incluyó la construcción y mantenimiento del contactor de membranas posterior que permite la recuperación del nitrógeno concentrado. Mediante un análisis económico de un periodo de 20 años se pudo identificar la mejor configuración de trabajo de entre las estudiadas

12.7.1 Análisis efecto caudal de trabajo

El caudal de trabajo no solo tuvo un efecto sobre el CAPEX, sino también sobre el OPEX, al reducirse la capacidad de intercambio de la zeolita. De los tres caudales estudiados, el caudal de 8.7 BV/h fue el que menor CAPEX conlleva, debido a que los costes para la etapa de intercambio catiónico y el contactor de membranas son moderados (4.01 y 4.05 M€, respectivamente). Cuando se evaluó el menor caudal, 4.4 BV/h, el CAPEX del proceso de intercambio catiónico se elevó a 7.71M€, debido al incremento del EBCT, pero supuso un menor coste para el HFMC, debido al mayor rendimiento de la zeolita. En el caso opuesto, un mayor caudal implicó una reducción de los costes para la construcción de los módulos de intercambio catiónico, pero la pérdida de rendimiento de la zeolita provocó un incremento en la demanda de superficie de membrana del HFMC, incrementando los costes a 5.57 M€. En estos dos escenarios, el incremento de los costes de la etapa más desfavorable no compensa el ahorro en del otro proceso, por ello, el caudal de 8.7 B V/h resultó ser el más favorable.

Respecto al OPEX, en los tres ensayos la distribución de gasto fue similar, siendo el reemplazo de la zeolita el 77% del total y por lo tanto el principal coste en este proceso. Experimentalmente se observó que un incremento del caudal reduce la capacidad de

intercambio de la zeolita y por lo tanto, se reduce la cantidad de amonio total que puede retener, incrementando la frecuencia de regeneración y por lo tanto el OPEX. Atendiendo a la pérdida de rendimiento observada experimentalmente, el incremento de los costes operacionales para caudal de 17.5 BV/h fue elevado en comparación con el de 8.7 BV/h. A pesar de este ligero incremento del OPEX para 8.7 BV/h respecto a 4.4 BV/h, la opción más rentable continúa siendo el caudal de 8.78 BV/h.

12.7.2 Efecto del control de la duración de la fase de regeneración

Por último, se quiso evaluar cómo afecta al análisis económico la aplicación de un sistema de control de la duración de la fase de regeneración en base al seguimiento de la conductividad, tal y como se probó experimentalmente. Este sistema permitió reducir por un lado el tiempo necesario para la regeneración, es decir, se reduce el número de columnas de intercambio necesarias. También, al demandar un menor volumen para la regeneración, la corriente de nitrógeno se encuentra más concentrada. Esto implicó que el volumen necesario del contactor fuera menor, por lo que también se redujo el CAPEX de este equipo. Por último, el consumo de NaOH también fue menor. Todas estas modificaciones no afectaron al resultado anteriormente alcanzado y el caudal de trabajo estudiado más rentable volvió a ser de 8.7 BV/h. En este escenario, el CAPEX se logró reducir entre un 30 y un 39 %, de 5.86 a 4.3 M€ y el OPEX desciende en un 10%, de 0.187 a 0.174 por m³ tratado.

12.8 Análisis económico de las diferentes alternativas de tratamiento propuestas al esquema convencional

Una vez evaluadas experimentalmente tres alternativas: UF + desnitrificación – nitrificación, UF+NP+ Anammox y UF+ IC+ HFMC, era necesario conocer la viabilidad de estas propuestas. Para ello, utilizando principalmente los datos experimentales para los procesos estudiados y fuentes bibliográficas (principalmente propias del grupo de investigación para aquellos procesos que se han estudiado de forma complementaria) se han propuesto tres líneas de tratamiento y sus parámetros de operación. Se ha evaluado la rentabilidad de modificar una EDAR actual para potenciar la digestión anaerobia así como el escenario para la instalación de una EDAR nueva. En ambos casos el análisis solo ha incluido los elementos principales de la línea de aguas, ya que tanto la línea de fangos, como el pretratamiento, se estiman iguales.

12.8.1 Balance energético

La integración del módulo de UF tiene como objetivo incrementar la materia orgánica que se valoriza energéticamente en la digestión anaerobia. Sin embargo, es importante considerar que la agitación de las membranas de UF puede conllevar un gasto energético

elevado (0.08 kWh/m^3 tratado). Del balance energético se desprende que la alternativa 1 (UF + Desnitrificación – Nitrificación) empeora respecto al esquema convencional, ya que el incremento de producción energética no compensa el gasto que supone la agitación de la membrana. Por el contrario, en la alternativa 2 (UF+NP+ Anammox), este incremento en la producción de biogás se ve reforzado por la reducción de requisitos de aireación, por lo que el balance energético mejora respecto al proceso original (una producción neta de 3570 kWh/d en el esquema convencional frente a una producción de 7007 kWh/d bajo esta alternativa). Por último, en la alternativa 3 (UF+ IC+ HFMC) desaparecen por completo los requisitos de aireación al no disponer de etapa biológica y el consumo energético se traduce en bombeos para el IC y HFMC. De esta manera la producción energética neta incrementa a 8063 kWh/d .

12.8.2 OPEX

El balance energético favorable permite que, si se analizan solo estos procesos, los sistemas obtengan un beneficio económico. Este beneficio está determinado por el precio de la energía y dado que la integración del proceso de UF mejora este balance, un mayor precio de la energía favorece las alternativas propuestas respecto al esquema convencional. A pesar de que la alternativa 3 (UF+ IC+ HFMC) presenta además otro beneficio por la venta de fertilizante en forma de sulfato amónico, el coste asociado por la sustitución de las zeolitas agotadas y el reemplazo del regenerante y el H_2SO_4 para el HFMC provocaba que el OPEX de esta alternativa tuviera un coste económico frente al beneficio del esquema convencional ($+0.0254 \text{ €/m}^3$ tratado en el esquema convencional y -0.0980 €/m^3 tratado para esta alternativa). De igual manera le ocurría a la alternativa 1 (UF + Desnitrificación – Nitrificación) por el empeoramiento del balance energético ($+0.0246 \text{ €/m}^3$ tratado). Mientras que solo la alternativa 2 resultó ser más ventajoso ($+0.0499 \text{ €/m}^3$ tratado).

12.8.3 CAPEX

Las alternativas propuestas presentan un coste similar a la construcción de una EDAR convencional. El principal coste de construcción en las alternativas es el módulo de UF con un peso del 45 al 60% del CAPEX total. Teniendo en cuenta el factor de Lang, las alternativas tienen un coste total de CAPEX total de entre 19.0 a 24.0 M€, mientras que la alternativa cero (o esquema convencional) es de 17.9 M€. Bajo la premisa de modificar una EDAR existente, el CAPEX del esquema convencional es cero (ya que no se requiere de ninguna modificación), mientras que, en el extremo opuesto, la alternativa 3 (UF+ IC+ HFMC) presenta el mismo CAPEX que cuando se quiera instalar en una EDAR nueva, debido a que no aprovecha ninguna de las infraestructuras existentes. En ese sentido, el coste de la alternativa 1 es menor que el de la alternativa 2, por el mismo motivo, ya que la alternativa 2 además del módulo de UF, requiere de un reactor UASB para el proceso Anammox.

12.8.4 Cuestiones ambientales

Además de un balance económico es necesario considerar diferentes cuestiones ambientales. En primer lugar, se han evaluado los requisitos de superficie, dado que el suelo es un recurso no renovable y este tipo de instalaciones suelen estar ubicadas en zonas costeras (con alta demanda de uso del suelo) o cerca de ríos (suelos muy fértiles). En base al diseño realizado, la alternativa 1 (UF + Desnitrificación – Nitrificación) permite reducir los requisitos de superficie en un 40%, principalmente por la sustitución de decantadores primarios por módulos de UF. La alternativa 2 (UF+NP+ Anammox) incrementa esta reducción de espacio hasta el 54%. En este caso se debe además a que el reactor biológico que se requiere ocupa una menor superficie al trabajar a un menor TRH y los reactores anaerobios de flujo ascendente (UASB) tienen una proporción más alta que ancha, por lo que ocupan poca superficie. Por último, la alternativa 3 (UF+ IC+ HFMC), debido a que todos sus elementos pueden configurarse como elementos compactos, permite una reducción de espacio del 74%.

Por otro lado, también se evaluó la contribución al calentamiento global de cada alternativa en base a las emisiones de CO₂ equivalente. Tanto el esquema convencional como la alternativa 1 presentaron el mayor impacto (174 g CO₂/m³ tratado), debido a la gran emisión de N₂O en estas alternativas, el cual presenta un impacto 260 veces el del CO₂. En estos dos esquemas se calcularon unas emisiones de N₂O entre el 2 y 4% de cada kg de N eliminado, mientras que en la NP-Anammox estas emisiones son del 1.2%, por lo que su impacto ambiental se ve reducido más de la mitad que en las otras dos alternativas (52 g CO₂/m³). Por último, en la alternativa 3 no se esperan emisiones de N₂O y el balance energético es positivo, por lo que, por esta parte, esta alternativa actúa como un sumidero de CO₂. Además, si se consideran las emisiones que se están evitando en la producción convencional de fertilizante con la fijación del nitrógeno atmosférico mediante el proceso Haber – Bosch, esta alternativa logra evitar 197 g CO₂/m³ tratado. Es decir, la alternativa 3 es la más positiva en términos ambientales.

12.8.5 Coste total anualizado

Cuando se plantea modificar una EDAR existente o la construcción de una nueva, en ambos casos el coste de las membranas de UF, tanto en su construcción como demanda energética para la agitación, supone un cuello de botella para facilitar la aplicación de las distintas alternativas. Los consumos de aireación reducen el beneficio energético generado y el coste de las membranas imposibilitan un tiempo de retorno de la inversión dentro del plazo de vida útil de las mismas. La alternativa UF+NP+ Anammox es la única opción económicamente más favorable que una EDAR convencional y solo en el

escenario de construcción de una nueva EDAR (0.0705 €/m³ para esquema convencional y 0.0550 €/m³ para la alternativa 2).

Teniendo en cuenta que este elemento es común a todas las alternativas y el gran interés creciente sobre los procesos de filtración directa del agua residual, puede ser interesante plantear el estudio de estas alternativas en un escenario donde los costes de la membrana y los consumos energéticos para su agitación se reduzcan en un 10%, y se incremente el flujo neto transmembrana en un 10% sin comprometer la vida útil de la membrana. Bajo este nuevo escenario, a la hora de optimizar una EDAR existente, la alternativa 1 (UF + Desnitrificación – Nitrificación) y 2 (UF+NP+ Anammox) presentan un CTA competitivo, aunque sigue siendo mayor, (coste de 0.0094 €/m³ y 0.0135€/m³ para la alternativa 1 y 2) respecto al esquema convencional (beneficio de 0.0254 €/m³). La alternativa 3, al no poder aprovechar la infraestructura existente, sigue presentando un CTA elevado en esta circunstancia.

En el caso de la construcción de una nueva EDAR y manteniendo estas mejoras, la alternativa 2 mejora su CTA (0.0430 €/m³ tratado) afianzando la decisión de esta alternativa frente al esquema convencional. Por su parte, si en la alternativa UF+ IC+ HFMC se lograra disponer de un material adsorbente con una vida útil de 100 ciclos antes de su reemplazo (asumiendo que su capacidad de adsorción, coste, etc. inalterados), junto con las mejoras en el proceso de ultrafiltración, esta alternativa presentaría un CTA cercano al esquema convencional (0.0799€/m³ tratado).

12.9 Conclusiones generales y desarrollos futuros

Los resultados alcanzados durante esta tesis doctoral permiten concluir que técnicamente es viable optimizar la línea principal de aguas de una EDAR mediante la integración de un proceso de Ultrafiltración y aplicando alguna de las alternativas estudiadas: Desnitrificación – nitrificación, Nitrificación parcial y Anammox o Intercambio catiónico y Contactores de membrana. Ambientalmente estas alternativas suponen una mejora respecto al sistema actual por varias razones: Reducción de al menos del 40% de la superficie ocupada por el reemplazo de los decantadores primarios por módulos de UF, y una mayor reducción en el caso de la alternativa 3 por el reemplazo de las infraestructuras actuales por unas más compactas; reducción de las emisiones de CO_{2eq} en las alternativas 2 y 3 al reducir las emisiones de N₂O. En la alternativa 3 además se deben de considerar las emisiones que se evitan en la producción de fertilizantes nitrogenados. Sin embargo, económicamente se requiere que se alcancen ligeras mejoras en la producción y operación de la UF para que estas alternativas sean económicamente competitivas respecto al sistema convencional.

La aplicación del proceso de desnitrificación – nitrificación para el tratamiento del permeado de UF requiere tener en cuenta la calidad de dicho permeado. La UF permite retener toda la materia orgánica suspendida y parte de la soluble, mientras que el nitrógeno es retenido en menor proporción. Esto provoca que la ratio DQO/N en el

permeado sea inferior a la necesaria para llevar a cabo la desnitrificación. Por ello, para poder aplicar este proceso se requiere que parte del caudal de entrada el proceso de UF, reduciendo así los beneficios que aporta la integración de la UF respecto a la valorización de la materia orgánica. Por otro lado, debido a la escasez de materia orgánica, el reactor debe ser configurado para que se optimice la fase de desnitrificación y se evite que se consuma la materia orgánica por vía aerobia, con el fin de asegurar la calidad de efluente necesaria, a la vez que se reduzcan los requisitos de aireación.

La nitrificación parcial en la línea principal de aguas para el tratamiento del permeado se pudo llevar a cabo a pesar de las dificultades técnicas para lograrlo, ya que, por un lado, ni la concentración de amonio ni la temperatura eran tan elevadas como para favorecer la actividad de las AOB frente a las NOB y por otro lado, la elevada dureza del agua no permitió una competencia por el carbono inorgánico y tamponó tan fuertemente el medio que el FNA no ejerció de inhibidor sobre las NOB. Para lograr el desplazamiento de las NOB y favorecer el crecimiento de las AOB se mantuvo una consigna de oxígeno muy baja (sobre 0.5 mg O₂/L) y se controló la duración de la fase aerobia en base a la pendiente de descenso de pH y las OURs. Para lograr retener la biomasa se empleó un módulo de UF. Mediante la calibración y validación del modelo matemático BNRM2 se corroboró la influencia de los parámetros de operación seleccionados en la fase experimental.

Para el proceso de intercambio catiónico en aguas como las de la zona de Valencia se recomienda el uso de zeolitas naturales activadas en su forma sódica antes que resinas catiónicas, debido a que las resinas tienen una mayor afinidad por los cationes divalentes, como el calcio o el magnesio. En estas condiciones, las zeolitas presentan una mayor capacidad de adsorción de amonio. Las características del permeado de UF son idóneas para el proceso de adsorción con zeolitas: ausencia de sólidos suspendidos, bajos niveles de materia orgánica, bajas concentraciones de fósforo y pH cerca del óptimo de adsorción. De la combinación del análisis económico y los resultados experimentales y de los modelos empleados se obtiene que el mejor caudal para la adsorción era de 8.7 BV/h, al igual que para la regeneración con 0.1 M de NaOH. La duración de ambas fases puede ser controlada mediante el seguimiento de la conductividad del efluente. Este proceso permite concentrar hasta 30 veces la concentración de amonio en la entrada, a la vez que esta corriente rica en nitrógeno tiene un elevado pH por el uso de NaOH como regenerante, lo cual le confiere unas propiedades idóneas para ser tratada mediante un contactor de membranas y recuperar así el nitrógeno en forma de fertilizante.

Los resultados y conclusiones de esta tesis pueden ser continuados y ampliados mediante:

- Estudio del proceso convencional de desnitrificación – nitrificación para el permeado de membranas dinámicas en la filtración directa del agua residual. Estas membranas presentan un menor coste de implantación, operación y reemplazo y se puede controlar la calidad del permeado generado (concentración de DQO), por lo que pueden ser una opción interesante para la optimización de EDARs existentes. En este caso se mejoraría el balance energético con un bajo CAPEX y con costes de agitación y reemplazo también inferiores a los de UF.

- Proceso de nitrificación parcial en un fango granular que facilite la retención de la biomasa sin la necesidad de un equipo posterior como la membrana de UF y a la vez asegure una mayor robustez al proceso. Además, se debe seguir desarrollando el control de la duración de la fase aerobia para asegurar el ratio $N-NO_2:N-NH_4$ adecuado para el proceso Anammox.
- Acoplar un reactor Anammox a la salida del reactor de nitrificación parcial para completar el estudio de esta alternativa y confirmar la viabilidad de esta opción. Junto a estos conjuntos experimentales sería necesario calibrar el modelo BNRM2 para las bacterias Anammox.
- Realizar un seguimiento microbiológico para identificar la ausencia o presencia de bacterias Comammox en ambos reactores, incrementado así el conocimiento sobre estas bacterias en este esquema de tratamiento, el cual es muy sensible a la forma en que se encuentra el nitrógeno. En caso de confirmar su presencia, incorporar su calibración y cinéticas al modelo BNMR2.
- Conocer el número de ciclos que pueden trabajar las zeolitas antes de ser reemplazadas y paralelamente confirmar la eficacia del controlador de ambas fases en base al seguimiento de la conductividad. Enfocar la investigación a conocer por qué la zeolita pierde esa capacidad de adsorción para proponer estrategias que logren alargar su vida útil.
- Llevar a cabo el proceso de intercambio catiónico a una escala mayor que permita conocer su comportamiento, debilidades y fortalezas a la hora de su implantación real. Este estudio se podría combinar con un proceso de HFMC a una escala similar, para poder observar las posibles mejoras a la hora de integrar ambas tecnologías y sus sinergias. Este escalado permitiría realizar un análisis económico y ambiental más preciso.
- Una vez completadas experimentalmente las principales alternativas de tratamiento y llevadas a cabo a una mayor escala, realizar un análisis económico y ambiental (ciclo de vida) detallado que sirva de herramienta práctica a la hora de tomar decisiones entre los diferentes escenarios posibles.

Capítulo 13. Conclusiones

13.CONCLUSIONES

Esta tesis tiene como objetivo evaluar diferentes alternativas para eliminar o recuperar el nitrógeno en la línea principal de aguas residuales tras el proceso de ultrafiltración directa del agua residual. Debido a la desigual retención de materia orgánica y nutrientes que tiene lugar durante el proceso de filtración, el tratamiento del permeado producido supone un reto tecnológico ya que la ratio DQO/N se reduce por debajo los valores necesarios para llevar a cabo el proceso convencional de nitrificación-desnitrificación. Con este objetivo se ha operado un reactor biológico y columnas de intercambio catiónico, ambos montajes a escala laboratorio, alimentándolos con el permeado del proceso de ultrafiltración del agua residual de una planta piloto que trataba agua residual urbana real. Las principales conclusiones obtenidas durante la tesis pueden sintetizarse en las siguientes:

Calidad del permeado de Ultrafiltración del agua residual urbana

1. La calidad del permeado está determinada principalmente por la distribución de la fracción suspendida y la fracción soluble del agua de entrada y no por los parámetros de operación, como caudal de flujo de gas de agitación de la membrana, sólidos en la matriz de filtración o flujo transmembrana.
2. El tamaño del poro de la membrana y la torta filtrante generada sobre la membrana provoca que se reduzca también la fracción soluble de la materia orgánica.
3. El proceso de UF es un sistema adecuado de redirección de carbono, ya que permite retener más del 70% de la materia orgánica.
4. El permeado de la UF presenta una baja relación DQO/N (2.66 mg DQO/mg N), por lo que no se pueden aplicar los procesos convencionales de nitrificación – desnitrificación y se deben plantear otras alternativas.

Proceso convencional de nitrificación – desnitrificación para el tratamiento del permeado de ultrafiltración del agua residual urbana

La desnitrificación simultánea no es una alternativa válida ya que gran parte de la materia orgánica se consume por la vía aerobia y, por lo tanto, el proceso de desnitrificación se encuentra aún más limitado.

1. El proceso de nitrificación – desnitrificación solo es factible en aquellas aguas residuales que presenten una concentración de materia orgánica elevada que pueda traspasar la membrana, o en su defecto, mediante el bypass al proceso de filtración de parte del agua residual hasta ajustar la ratio DQO/N.
2. La alimentación por etapas en un reactor SBR permite que durante el proceso de nitrificación – desnitrificación se aproveche mejor la materia orgánica disponible y se alcancen efluentes de mayor calidad respecto al nitrógeno.

Nitrificación parcial – Anammox para el tratamiento del permeado de ultrafiltración del agua residual urbana

1. Los ensayos realizados con el permeado de ultrafiltración fortificado con N-NH₄ corroboraron que concentraciones elevadas de FA provocan la inhibición de las bacterias NOB, por lo que se favorece el aumento de la concentración de N-NO₂.
2. En aguas con baja dureza la competencia por el carbono inorgánico ayuda en la competencias de las AOB frente a las NOB. Además, las aguas blandas tienen mayor facilidad para desplazar el pH a valores ácidos durante el proceso de nitrificación, por lo que parte del N-NO₂ generado estará en la forma FNA, inhibiendo la actividad de las NOB.
3. La estrategia seleccionada basada en un TRC entre 3-10 días, baja concentración de oxígeno disuelto y control de la duración de la fase aerobia resultó adecuada para la acumulación de N-NO₂ y desplazamiento de las bacterias NOB. Sin embargo, este sistema no presentó elevada robustez.
4. El seguimiento a la pendiente del pH y las OUR durante la fase aerobia permitió controlar adecuadamente la duración de la fase aerobia.
5. En estos sistemas la producción de biomasa es escasa debido a que solo se permite el crecimiento de las AOB y apenas hay materia orgánica para el desarrollo de las bacterias heterótrofas. Esto, junto a que el permeado no presenta sólidos suspendidos, provoca la necesidad de emplear reactores que permitan una gran retención de la biomasa, como por ejemplo utilizar un proceso de filtración para la separación del TRC y el TRH.

Modelación del proceso de nitrificación parcial

1. La calibración dinámica de los parámetros del modelo y su validación mediante los datos experimentales, permitió representar correctamente los periodos experimentales y realizar diferentes estudios de sensibilidad.
2. La calibración del modelo reportó los siguientes parámetros cinéticos para las AOB: $\mu_{AOB} = 0.7-0.8 \text{ d}^{-1}$, $K_{O_2, AOB} = 0.58-0.61 \text{ mg O}_2/\text{L}$ mientras que para las NOB fueron: $\mu_{NOB} = 0.70-0.75 \text{ d}^{-1}$ y $K_{O_2, NOB} = 0.67 \text{ mg O}_2/\text{L}$
3. Asegurar una baja concentración de oxígeno es un factor clave para asegurar el desplazamiento de las bacterias NOB.
4. El TRC es un factor importante para asegurar el desplazamiento de las NOB, pero se puede trabajar a valores superiores a 5 días si se reduce el OD y el TRH.
5. El FA y FNA no tuvieron ninguna influencia en los ensayos experimentales debido a su baja concentración y a que la dureza del agua tamponó el proceso en torno a pH neutros.

Caracterización del material adsorbente empleado en el proceso de intercambio catiónico

1. La zeolita natural presentó una mejor adsorción de amonio que la resina catiónica debido a que la zeolita tiene una mayor afinidad por el amonio y la resina tiene preferencia por los cationes divalentes como el calcio o magnesio, los cuales están presentes en abundancia en el permeado debido a la dureza del agua de entrada.
2. Las cinéticas de adsorción se ajustaron mejor al modelo de pseudo segundo orden, lo cual indica que la capacidad de adsorción es quien gobierna la velocidad de adsorción y no la concentración de adsorbato.
3. La activación de las zeolitas con sodio mejora la capacidad máxima de adsorción de amonio en un 44% ($q_{\max} = 9.44 \text{ mg N-NH}_4/\text{g}$)
4. La presencia de otros compuestos en el permeado influye en la capacidad de las zeolitas para retener amonio. Mientras que otros cationes como el calcio o el magnesio reducen esta capacidad de adsorción de amonio, bajas concentraciones de materia orgánica la favorecen, al reducir la tensión superficial del agua. La concentración de fosfato fue tan baja que no tuvo ningún tipo de influencia. Por su parte, el pH tiene una gran influencia sobre la cantidad máxima de amonio que se puede retener, situándose el óptimo de adsorción de amonio entre los valores de 6.0 a 7.0 unidades de pH.
5. La zeolita estudiada muestra una capacidad de adsorción en equilibrio de 7.44 mg N-NH₄/g zeolita.
6. El NaOH fue el regenerante que mejores resultados presentó (regeneración superior al 90%), frente al NaCl y la combinación de ambos (con capacidades de regeneración inferiores al 10%)

Adsorción del amonio en columnas de intercambio catiónico y su regeneración

1. Un mayor caudal de tratamiento reduce la capacidad de intercambio catiónico, pero logra reducir el EBCT. La concentración de amonio en el influente tiene una relación directa con la capacidad de adsorción de amonio.
2. El análisis económico del conjunto de procesos (intercambio catiónico - HFMC) indicó que el caudal de trabajo más recomendado fue de 8.7 BV/h, ya que con este caudal el CAPEX no es elevado (un 11-16% inferior al CAPEX para 17.5 BV/h y 4.4 BV/h, respectivamente) y la poca pérdida de eficacia de adsorción de amonio respecto a menores caudales de trabajo, no incrementa considerablemente el OPEX frente a cuando se evaluó el proceso a 4.4 BV/h (0.182 €/m³ tratados para Q = 4.4 BV/h y 0.187 €/m³ tratados cuando Q = 8.7 BV/h).
3. El caudal de regeneración no ha mostrado influencia sobre la capacidad de regeneración, eligiéndose como óptimo, por lo tanto, el mayor caudal estudiado (8.7 BV/h). La concentración de NaOH tiene relación directa con la concentración

de nitrógeno en la corriente obtenida, pero el uso de NaOH 0.1M permite emplear el regenerante con mayor eficacia (0.267 mg N-NH₄ por g de Na gastado) y se logra obtener una concentración de nitrógeno adecuada para el contactor de membranas (615 mg N-NH₄/L).

4. La conductividad puede ser empleada para determinar el punto de ruptura de la columna, así como el momento en que debe finalizar la fase de regeneración.
5. El modelo de Thomás permitió representar correctamente los datos experimentales de los 9 ensayos, confirmando las conclusiones extraídas de los datos experimentales.
6. El control adecuado de la duración de la fase de regeneración permiten reducir considerablemente los CAPEX y OPEX de este proceso.
7. La corriente concentrada en amonio tras el proceso de regeneración presenta unas propiedades idóneas para ser recuperada en un contactor de membranas (765 mg N-NH₄/L a un pH superior a 12.0)

Análisis económico de las diferentes alternativas de tratamiento propuestas al esquema convencional

1. El proceso de UF incrementa la materia orgánica que se valoriza energéticamente pero también incrementa el consumo energético por su agitación. Solo en las alternativas 2 (UF+NP+ Anammox) y 3 (UF+ IC+ HFMC) la integración del proceso de UF mejora el balance energético (producción energética neta de 3570 kWh/d en un esquema convencional frente a una producción neta de 7007 kWh/d y 8063 kWh/d para la alternativa 2 y 3, respectivamente).
2. El proceso de Nitrificación Parcial logra reducir notablemente la demanda de oxígeno y con ello los consumos de energía. Los procesos de intercambio catiónico y HFMC tienen una baja demanda energética, asociada a los bombeos.
3. El OPEX de la alternativa UF+NP+ Anammox mejora respecto al esquema convencional por el incremento neto de producción energética. En la alternativa UF+ IC+ HFMC el balance energético es más favorable aún, por la ausencia de necesidades de aireación en procesos biológicos y, a pesar del beneficio adicional por la venta de un fertilizante amónico, el OPEX es negativo, debido al elevado coste por reemplazo de las zeolitas y al consumo de reactivos.
4. La instalación de los módulos de membrana supone alrededor del 50% del CAPEX de las nuevas alternativas. La alternativa UF+ IC+ HFMC no permite aprovechar las infraestructuras existentes, por lo que su instalación en EDARs actuales implica el mayor gasto de todas las alternativas.
5. Los requisitos de superficie se ven reducidos en un 40% por la sustitución de decantadores primarios por módulos de membrana de UF. En la alternativa UF+ IC+ HFMC, la sustitución de todos los elementos de una EDAR convencional por elementos caracterizados por una baja ocupación de espacio, logra reducir los requisitos de superficie en un 74%.

6. El esquema convencional y la alternativa 1 (UF + Desnitrificación – Nitrificación) presentan unas elevadas emisiones de $\text{CO}_{2\text{eq}}$ debido las emisiones de N_2O durante el proceso biológico. En la alternativa 2 (UF+NP+ Anammox) estas emisiones se ven reducidas en más de la mitad por la menor generación de N_2O . La alternativa 3 (UF+ IC+ HFMC) al no disponer de proceso biológico, no se le han asociado emisiones de N_2O . Además, las emisiones evitadas por la producción de fertilizantes nitrogenados provocan que esta alternativa actúe como un sumidero de CO_2 .
7. El coste y rendimiento actual de las membranas de UF suponen un cuello de botella para la implantación de las alternativas estudiadas como mecanismos para mejorar la sostenibilidad de las EDARs actuales. Cuando se trata de la construcción de una nueva EDAR, solo la alternativa 2 presenta un CTA inferior al del esquema convencional de depuración (0.0705 €/m³ para esquema convencional y 0.0550 €/m³ para la alternativa 2).
8. En base a la tendencia actual en la investigación de la filtración directa del agua residual, se puede esperar un abaratamiento en los costes y mejoras en el proceso. En un escenario con menores costes asociados a la UF, la alternativa 2 (UF+NP+ Anammox) es económicamente favorable tanto para la optimización de las EDARs actuales como en la construcción de una nueva (respecto a los costes totales anualizados de una EDAR convencional). Para que la alternativa 3 (UF+ IC+ HFMC) pueda competir económicamente con el proceso convencional cuando se trata de la construcción de una nueva EDAR, se requiere de la selección de un material adsorbente de al menos 100 ciclos de vida útil, para reducir el CTA a 0.0799 €/m³

Anexos

ANEXOS

Lista de abreviaturas de uso general

Alk:	Alcalinidad
ANOVA:	Análisis de la varianza
BMP:	Potencial de biometanización
CaCO ₃ :	Carbonato cálcico
CH ₄ :	Metano
CO ₂ :	Dióxido de carbono
Comammox:	Oxidación completa del amonio
DBO:	Demanda biológica de oxígeno
DQO:	Demanda química de oxígeno
EDAR:	Estación depuradora de agua residual
LMH:	Litro por metro cuadrado y hora
N ₂ :	Nitrógeno gaseoso
N ₂ O:	óxido nitroso
NH ₄ Cl:	Cloruro amónico
N-HNO ₂ :	Nitrógeno en forma de ácido nitroso
N-NH ₃ :	Nitrógeno en forma de amoníaco
N-NH ₄ :	Nitrógeno en forma de amonio
N-NO ₂ :	Nitrógeno en forma de nitrito
N-NO ₃ :	Nitrógeno en forma de nitrato
N _{OX} :	óxidos de nitrógeno (NO ₂ y NO ₃)
NT:	Nitrógeno total
NTs:	Nitrógeno total soluble
NTU:	Unidad nefelométrica de turbidez
O ₂ :	Oxígeno
P-PO ₄ :	Fósforo en forma de fosfato
PT:	Fósforo total
PTs:	Fósforo total soluble
Si:	Fracción orgánica soluble inerte
SST:	Sólidos suspendidos totales
UF:	Ultrafiltración

Lista de abreviaturas de los apartados referidos a los ensayos biológicos

- μ_{AOB} : Velocidad de crecimiento de las AOB
- μ_H : Velocidad de crecimiento de las bacterias heterótrofas
- μ_{NOB} : Velocidad de crecimiento de las NOB
- Anammox: Oxidación anaerobia del amonio
- AOB: Bacterias Amonio Oxidantes
- b_{AOB} : Velocidad de lisis de las AOB
- b_H : Velocidad de lisis de las bacterias heterótrofas
- b_{NOB} : Velocidad de lisis de las NOB
- BNRM2: Biological Nutrient Removal Model N° 2
- BV: Volumen de lecho
- CI: Carbono inorgánico
- E-ND: Ensayo de Nitrificación -Desnitrificación
- E-ND-3E: Ensayo de Nitrificación -Desnitrificación con alimentación en 3 etapas
- E-ND-Ac: Ensayo de Nitrificación -Desnitrificación con adicción de ácido acético
- E-ND-Vo: Ensayo de Nitrificación -Desnitrificación a diferentes volúmenes de intercambio
- FA: Amoniac libre, NH_3
- FISH: Hibridación fluorescente in situ
- FNA: Acido nitroso libre, HNO_2
- i_{SSBM} : Cantidad de SST por unidad de biomasa medida en DQO
- $K_{FA,AOB}$: Constante de inhibición de FA para las AOB
- $K_{FA,NOB}$: Constante de inhibición de FA para las NOB
- $K_{FNA,AOB}$: Constante de inhibición de FNA para las AOB
- $K_{FNA,NOB}$: Constante de inhibición de FNA para las NOB
- K_{NH_4} : Constante de semisaturación de amonio para las AOB
- K_{NO_2} : Constante de semisaturación de nitrito para las NOB
- $K_{O_2,AOB}$: Constante de semisaturación del oxígeno para las AOB
- $K_{O_2,H}$: Constante de semisaturación del oxígeno para las bacterias heterótrofas
- $K_{O_2,NOB}$: Constante de semisaturación del oxígeno para las NOB
- K_S : Constante de semisaturación de sustrato para las bacterias heterótrofas
- NDS: Nitrificación desnitrificación simultánea
- NOB: Bacterias Nitrito Oxidantes
- OD: Oxígeno disuelto

ANEXO

OUR: Velocidad de consumo de oxígeno

PN: Nitrificación parcial

PN-Ex: Ensayo X de Nitrificación Parcial

PN-M-Ex: Ensayo X de nitrificación Parcial acoplada con una membrana de UF

SBR: Reactor biológico secuencial

TRC: Tiempo de residencia celular

TRH: Tiempo de residencia hidráulico

X_{AOB} : Concentración de AOB (mg DQO/L)

X_H : Concentración de bacterias heterótrofas (mg DQO/L)

X_i : Concentración de materia orgánica suspendida inerte (mg DQO/L)

X_{NOB} : Concentración de NOB (mg DQO/L)

Y_A : Rendimiento de producción de biomasa por unidad de sustrato tomado, para las bacterias autótrofas

Y_H : Rendimiento de producción de biomasa por unidad de sustrato tomado, para las bacterias heterótrofas

θ_{AOB} : Constante de Arrhenius para modificar las velocidad de las AOB según la temperatura

θ_H : Constante de Arrhenius para modificar las velocidad de las bacterias heterótrofas según la temperatura

θ_{NOB} : Constante de Arrhenius para modificar las velocidad de las NOB según la temperatura

Lista de abreviaturas de los apartados referidos a los ensayos físico químicos

Ax: Ensayo de adsorción X

EBCT: Tiempo de contacto con el lecho

H: altura del lecho de la columna

HFMC: Contactor de membranas

IC: Intercambio catiónico

K_1 : Constante de velocidad del modelo PFO

K_2 : Constante de velocidad del modelo PSO

K_{BA} : Constante de Bohart-Adams

k_f : Constante de adsorción de Freundlich

k_L : Constante de Langmuir de la energía libre de adsorción

k_{th} : Constante de Thomas

k_{th} : Constante de Thomas

k_{YN} : Constante de Yoon-Nelson

PFO: Cinética de pseudo primer orden

PSO: Cinética de pseudo segundo orden

Q: Caudal de tratamiento

q_{ads} : Capacidad de adsorción de amonio

q_e : Capacidad de adsorción de amonio en el equilibrio

q_{eth} : Capacidad de adsorción teórica

q_{max} : Máxima capacidad de adsorción de la zeolita obtenida mediante el ajuste de Langmuir

q_t : Capacidad de adsorción experimental al tiempo

RC: Resina catiónica

RMSE: Raíz del error cuadrático medio

Rx: Ensayo de regeneración X

v: Velocidad lineal del flujo

w: Peso en seco del adsorbente

Z-N: Zeolita natural

Z-Na: Zeolita activada con NaOH

Z_o : Altura mínima de la columna

τ : Tiempo al que tiene lugar el 50% de la saturación de la columna

Lista de abreviaturas de los apartados referidos a los análisis económicos y ambientales

CAPEX: Inversiones en bienes de capital,

CO₂ eq: Aportación al efecto invernadero equivalente en CO₂

CTA: Coste total anualizado

d: Tasa de devaluación

Alt-0: Escenario de depuración actual

Alt -1: Alternativa UF+ Desnitrificación - Nitrificación

Alt -2: Alternativa UF +PN+ Anammox

Alt -3: Alternativa UF+ IC+ HFMC

FL: Factor de Lang

g: Inflación

i: Tipo de interés

Io: Inversión inicial

k' :Tasa de descuento corregida

k: Tasa de descuento

OPEX: Coste permanente para el funcionamiento

VAN: Valor actualizado neto

Índice de tablas

Tabla 1.1. Requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas mediante tratamiento secundario	23
Tabla 1.2. Requisitos para los vertidos de nutrientes de instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas a zonas sensibles	24
Tabla 1.3. Eliminación de DQO mediante DMF.....	42
Tabla 1.4. Resumen del rendimiento del nitrógeno en el proceso de filtración por membrana	46
Tabla 1.5. Requisitos de superficie de una planta de filtración directa del agua residual	48
Tabla 1.6. BMP para diferentes fangos según su origen	50
Tabla 1.7. Producción energética mediante el fango en la ultrafiltración	51
Tabla 1.8. Balance energético al proceso de filtración directa del agua residual.....	51
Tabla 1.9. Relación DQO/N según el tipo de sustrato De (Matějů et al., 1992)	56
Tabla 1.10. Velocidad de crecimiento y constante de Arrhenius para las AOB y NOB. De Jiménez Douglas (2010).....	58
Tabla 1.11. Constantes de inhibición según distintos autores.	61
Tabla 1.12. Posibles escenarios según la relación N/CI para obtener un influente adecuado para el proceso Anammox	63
Tabla 3.1. Características del agua municipal urbana	119
Tabla 4.1. Orden de los experimentos realizados, según el caudal de gas de agitación de la membrana y flujo de permeado, para los ensayos con agua decantada y sin decantar.....	128
Tabla 4.2. Análisis de la varianza para los promedios NH_4 para los permeados obtenidos en el ensayo con agua decantada a 1.0 g/L.....	131
Tabla 4.3. Análisis de la varianza para los promedios de P- PO_4 para los permeados obtenidos en el ensayo con agua decantada a 5,0 g/L	132
Tabla 4.4. Análisis de la varianza para los promedios DQO para los permeados obtenidos en el ensayo con agua decantada a 1.0 g/L.....	136
Tabla 4.5. Análisis de la varianza para los promedios DQO en permeados con y sin torta filtrante par el ensayo con agua decantada a 1.0 g/L.....	137
Tabla 4.6. Ratios DQO/N obtenidos en permeados del agua residual urbana.....	137
Tabla 5.1. Parámetros de operación del reactor en NDS.....	149
Tabla 5.2. Balance de DQO y N al reactor biológico en el ensayo de Nitrificación Desnitrificación simultánea	153
Tabla 5.3. Seguimiento a los parámetros de control en un ciclo del ensayo del proceso de nitrificación/desnitrificación convencional	157
Tabla 5.4. Seguimiento a los parámetros de control en un ciclo de E-ND-Ac.....	160
Tabla 6.1. Parámetros de operación del reactor sin membrana (PN)	180
Tabla 6.2. Parámetros de operación del reactor con membrana (PN-M)	180
Tabla 6.3. Parámetros de operación de los ensayos PN-FA.....	181
Tabla 6.4. Ratio N- NH_4 /CI para cada ensayo.....	191

Tabla 7.1. Valor de los parámetros por defecto del modelo para las bacterias autótrofas, de Jiménez Douglas (2010)	230
Tabla 7.2. Parámetros de operación del reactor con membrana (PN-M)	231
Tabla 7.3. Valor base de los parámetros en el estudio de sensibilidad.....	236
Tabla 7.4. Parámetros de calibración para AOB y NOB	239
Tabla 8.1. Caracterización de los medios empleados	267
Tabla 8.2. Resumen de los ensayos de isoterma realizados	271
Tabla 8.3. Distribución de ensayos de regeneración	272
Tabla 8.4. Parámetros cinéticos para la adsorción del amonio empleando Z-N y Purolite SSTC60.....	275
Tabla 8.5. Parámetros de ajuste de isoterma para los ensayos con zeolita natural y zeolita activada.....	279
Tabla 8.6. Capacidad de adsorción de Z-Na según su tamaño y $C_0=30$ mg N-NH ₄ /L.	279
Tabla 8.7. Capacidad de adsorción para $C_0=28.8$ mg N-NH ₄ /L empleando la ecuación de Langmuir	280
Tabla 8.8. Comparación de la capacidad de adsorción (q_e) obtenida en esta tesis respecto otros trabajos	286
Tabla 8.9. Distribución de ensayos de regeneración	287
Tabla 9.1. Propiedades de las columnas	301
Tabla 9.2. Ensayos de adsorción en columna.....	303
Tabla 9.3. Condiciones experimentales de los ensayos de regeneración en columna..	306
Tabla 9.4. Capacidades de adsorción alcanzadas por otros autores	312
Tabla 9.5. Eficacia de uso del regenerante obtenidas por otros autores.....	317
Tabla 9.6. Parámetros de ajuste del modelo de Thomas para los ensayos experimentales	324
Tabla 9.7. q_{ads} y BV tratados en cada ensayo y para cada set point	325
Tabla 9.8. Parámetros de ajuste del modelo de Bohart-Adams para los ensayos experimentales.....	327
Tabla 9.9. Valor de τ obtenido mediante el modelo de Yoon-Nelson para los ensayos experimentales	330
Tabla 10.1. Condiciones de operación de los escenarios estudiados	347
Tabla 10.2. Equipos empleados en el estudio de optimización del caudal de adsorción.....	349
Tabla 10.3. Coste y precio de venta de los ítems que participan en el estudio de optimización del caudal de adsorción.....	350
Tabla 10.4. Principales resultados económicos en función del caudal de trabajo en la fase de adsorción.....	352
Tabla 10.5. Principales resultados económicos con una mayor capacidad de reutilización de la zeolita.....	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 10.6. Principales resultados económicos con control de la duración de la fase de regeneración.....	354
Tabla 11.1. Calidad del influente y permeado de la EDAR del Carraixet y la planta piloto de UF	362
Tabla 11.2. Parámetro de operación y diseño para la alternativa 1	363

ANEXO

Tabla 11.3. Parámetro de operación y diseño para la alternativa 2	365
Tabla 11.4. Parámetro de operación y diseño para la alternativa 3	366
Tabla 11.5. Principales equipos empleados en las diferentes alternativas	368
Tabla 11.6. Coste de construcción del reactor biológico convencional según diferentes autores.....	369
Tabla 11.7.Principales parámetros considerados en el cálculo del OPEX de las diferentes alternativas.....	370
Tabla 11.8. Resumen del balance energético de la alternativa 0.	373
Tabla 11.9. Resumen del balance energético de la alternativa 1.	374
Tabla 11.10. Resumen del balance energético de la alternativa 2.	375
Tabla 11.11. Balance energético de las alternativas estudiadas	376
Tabla 11.12. Balance económico del OPEX de cada alternativa en €/m ³	378
Tabla 11.13. Desglose del CAPEX de cada alternativa y bibliografía empleada	381
Tabla 11.14. CTA en €/m ³ de cada alternativa para los dos escenarios estudiados, con y sin contemplar las posibles mejoras en la tecnología aplicada.....	383

Índice de tablas suplementarias

Tabla S 4.1. Análisis de la varianza para los promedios de NH_4 para los permeados obtenidos en el ensayo con agua decantada a 5.0 g/L	142
Tabla S 4.2. Análisis de la varianza para los promedios de NH_4 para los permeados obtenidos en el ensayo con agua sin decantar a 1.0 g/L	142
Tabla S 4.3. Análisis de la varianza para los promedios DQO para los permeados obtenidos en el ensayo con agua decantada a 5.0 g/L	142
Tabla S 4.4. Análisis de la varianza para los promedios DQO para los permeados obtenidos en el ensayo con agua sin decantar a 1.0 g/L	143
Tabla S 4.5. Análisis de la varianza para los promedios DQO en permeados con y sin torta filtrante par el ensayo con agua decantada a 5.0 g/L	143
Tabla S 4.6. Análisis de la varianza para los promedios DQO en permeados con y sin torta filtrante par el ensayo con agua sin decantar a 1.0 g/L	143
Tabla S 7.1. Matriz estequiométrica y de componentes de los procesos de las AOB y NOB simulados	257
Tabla S 7.2. Cinética de los procesos de las AOB y NOB simulados	258

Índice figuras

Figura 1.1. Proceso y efectos de la eutrofización por el aporte en exceso de nutrientes a un ecosistema acuático	25
Figura 1.2. Esquema de una EDAR convencional adaptada para la eliminación de Nitrógeno	27
Figura 1.3. Esquema de un proceso de Adsorción/ Bio-oxidación (arriba). Esquema de un proceso de contacto-estabilización (abajo).....	31
Figura 1.4. Etapas por las que pasan las partículas de bajo tamaño tras añadir un coagulante y un floculante.....	32
Figura 1.5. Esquema de un proceso de flotación. Fuente: https://www.iseparation.com/products/dissolved_air_flotation.html	33
Figura 1.6. Esquema de un proceso de Filtración Directa con Membranas (DMF de las siglas en inglés Direct Membrane Filtration) y los posibles usos de las corrientes obtenidas tras la filtración.....	35
Figura 1.7. Esquema del proceso de filtración y cálculo de la TMP	35
Figura 1.8. Representación de los principales mecanismos de ensuciamiento en el proceso de filtración (Ravazzini, 2008b)	36
Figura 1.9. Contaminantes retenidos según el tamaño de poro de la membrana	37
Figura 1.10. Posibles rutas metabólicas contempladas para las Comammox.	55
Figura 1.11. Reactor biológico con la configuración de Ludzack-Ettinger modificada. 56	
Figura 1.12. Procesos biológicos y bacterias que intervienen en la transformación del NH_4	58
Figura 1.13. Relación del tiempo de retención celular mínimo y la temperatura para AOB y NOB.....	59
Figura 1.14. Diagrama que representa la inhibición de FA y FNA para AOB y NOB según el pH y la concentración de NH_4 y NO_2 (Anthonisen et al., 1976).....	61
Figura 1.15. Esquema de tratamiento propuesto por (D. Wang et al., 2016) para acumular NO_2 empleando FNA y bajas concentraciones de oxígeno.....	62
Figura 1.16. Evolución del pH durante la fase aerobia, donde se puede apreciar el Ammonia valley. Datos registrados durante uno de los periodos experimentales de esta tesis.	65
Figura 1.17. Evolución del oxígeno (gris) y OURs (cian). Durante los primeros momentos el consumo de oxígeno es tan elevado que las rampas de oxígeno se observan como una nube de puntos. Cuando la velocidad de consumo de oxígeno se frena se pueden observar mejor las curvas del oxígeno. Datos registrados durante uno de los periodos experimentales de esta tesis.....	66
Figura 1.18. Lógica de control empleada por Jemaat et al. (2013) y Bartrolí et al. (2010) para mantener una concentración de amonio residual al término de la fase aerobia.....	67
Figura 1.19. Lógica de control empleada por Isanta et al. (2013) para mantener una concentración de amonio residual al término de la fase aerobia	67
Figura 1.20. Reactor Gas airlift. B) Reactor UASB. De Dapena Mora (2007).....	69
Figura 1.21. Procesos biológicos dentro del flóculo	70

Figura 1.22. Esquema propuesto en la línea principal de aguas combinando el proceso de Parcial Nitrificación en un reactor de fangos activados y el proceso Anammox en un reactor UASB.	71
Figura 1.23. Esquema de un proceso de stripping.....	73
Figura 1.24. Esquema de un proceso bioelectroquímico.....	74
Figura 1.25. Esquema de un proceso de ósmosis directa	76
Figura 1.26. Consorcio alga – bacteria.....	79
Figura 1.27. Esquema del funcionamiento de un HFMC.....	81
Figura 1.28. Representación de las fases que tienen lugar en el proceso de intercambio catiónico. 1: El catión objetivo supera la interfaz líquido-sólido. 2. El catión alcanza la superficie del sólido. 3: El catión se difunde por los poros del material hasta encontrar un punto activo donde intercambiarse	83
Figura 1.29. Esquema de tratamiento propuesto. Las líneas moradas hacen referencia al agua residual antes de modificar su concentración de amonio. En azul claro, el efluente con concentraciones de nitrógeno por debajo de los límites de vertido. En azul oscuro, la corriente concentrada en amonio obtenida tras la regeneración de la columna. En verde, las corrientes relacionadas con el regenerante de la columna. En amarillo, las corrientes relativas al ácido y el fertilizante obtenido.....	87
Figura 3.1. Fotografía de la planta piloto de Ultrafiltración. RT: Roto-tamiz. TH: Tanque de homogeneización. BA: Bomba alimentación. UF: Módulo de ultrafiltración. S-UF: Soplante de la Ultrafiltración. BM: Bomba de mezcla. BF: Bomba de filtración. CIP: Tanque de almacenamiento del permeado. LB y LA: Tanques de limpieza básica y ácida, respectivamente.	120
Figura 3.2. Esquema de la planta piloto de Ultrafiltración.....	121
Figura 4.1. Concentración del amonio, el nitrógeno total y total soluble en los ensayos con agua decantada concentrada a 1.0 g SST/L	130
Figura 4.2. Concentración del amonio, el nitrógeno total y total soluble medidas en los ensayos con agua decantada concentrada a 5.0 g SST/L.....	130
Figura 4.3. Concentración del amonio, el nitrógeno total y total soluble medidas en los ensayos con agua sin decantar concentrada a 1.0 g SST/L	130
Figura 4.4. Concentración de fosfato, fósforo total y total soluble medidas en los ensayos con agua decantada concentrada a 5.0 g SST/L	132
Figura 4.5. Concentración del fosfato, fósforo total y total soluble medidas en los ensayos con agua decantada concentrada a 1.0 g SST/L	133
Figura 4.6. Concentración del fosfato, fósforo total y total soluble medidas en los ensayos con agua sin decantar concentrada a 1.0 g SST/L	133
Figura 4.7. Concentración de DQOt y DQOs en las distintas corrientes del ensayo con agua decantada concentrada a 1.0 g SST/L	134
Figura 4.8. Concentración de DQOt y DQOs en los distintos permeados obtenidos al trabajar con agua decantada concentrada a 5.0 g SST/L	135
Figura 4.9. Concentración de DQOt y DQOs en en los distintos permeados obtenidos al trabajar con agua sin decantar concentrada a 1.0 g SST/L.....	135
Figura 4.10. Agua decantada a 5.0 g/l y permeado obtenido tras el proceso de ultrafiltración	138

Figura 4.11. Agua sin decantar a 1.0 g/l y permeado obtenido tras el proceso de ultrafiltración	138
Figura 5.1. Diagrama de los montajes empleados para los ensayos de desnitrificación sin acético y con acético (donde se incluyen los elementos en el recuadro rojo). TR: Tanque de regulación. B-A y EV-A: Bomba y electroválvula de alimentación. S-E: Soplante externa. SBR: Reactor SBR. OD y pH: sondas de registro. EV-V: Electroválvula de vaciado. Tac: Tanque de acético sobre balanza. B-Ac: Bomba dosificadora de acético.....	148
Figura 5.2. Fotografía del montaje inicial.	148
Figura 5.3. Evolución del nitrógeno total a la entrada y salida del reactor y el porcentaje de nitrógeno eliminado en el ensayo de Nitrificación – Desnitrificación simultánea..	151
Figura 5.4. Evolución de las formas del nitrógeno y el pH durante un ciclo típico en el ensayo de Nitrificación – Desnitrificación simultánea.....	152
Figura 5.5. Registro del OD durante un ciclo típico del ensayo de Nitrificación – Desnitrificación simultánea	153
Figura 5.6. Observación en fresco a 400X aumentos de el fango de la siembra (a), donde se puede apreciar la elevada concentración de bacterias filamentosas y fango tras 7 días de operación (b), donde las filamentosas se han reducido en proporción y parte del fango se ha mineralizado	155
Figura 5.7. Evolución de las formas del nitrógeno y el pH durante un ciclo típico en el E-ND	156
Figura 5.8. Evolución de las formas del nitrógeno y el pH durante un ciclo típico en E-ND	156
Figura 5.9. Muestras al fresco del ensayo de desnitrificación convencional observadas al microscopio óptico con 200x aumentos donde se aprecia en a) la estructura del flóculo y en b) el tamaño de las colonias de protozoos pétricos.....	158
Figura 5.10. Muestras al fresco del ensayo de desnitrificación convencional observadas al microscopio óptico con 200x aumentos donde se aprecia en a) Cephalodella alimentándose de un flóculo y enlace a un vídeo de este protozoo en movimiento y en b) dos Haptoridos.....	158
Figura 5.11. Evolución de las formas del nitrógeno y el pH durante un ciclo típico en E-ND-Ac	159
Figura 5.12. Zooglea ramígera observada al microscopio óptico en una muestra del ensayo donde se empleó ácido acético como fuente de carbono orgánico externa.....	161
Figura 5.13. Apariencia del fango biológico sedimentado (a) cuando hay abundancia de Zooglea ramígera y (b) en condiciones normales.....	161
Figura 5.14. Resultado de las simulaciones realizadas para conocer la influencia del porcentaje de volumen intercambiado. a) 43% b) 31% y c) 23%	162
Figura 5.15. Evolución de las formas del nitrógeno y el pH durante un ciclo típico en E-ND-Vo	163
Figura 5.16. Resultado de las simulaciones realizadas para conocer la influencia del número de etapas de alimentación del rector SBR. En a) solo una etapa por ciclo y en b) 3 etapas por ciclo	164

Figura 5.17. Evolución de las formas del nitrógeno y el pH durante un ciclo típico en E-ND-3E.....	165
Figura 5.18. Distribución de los ciclos de alimentación creciente: 25%-35%-40%. En azul el amonio y en rojo el NO _x	167
Figura 5.19. Distribución de los ciclos de alimentación decreciente: (a) 60%-30%-10% y (b) 40%-35%-25%. En azul el amonio y en rojo el NO _x	167
Figura 6.1. Esquema del montaje del reactor SBR con membrana de Ultrafiltración. TR: Tanque de Regulación. B-A y EV-A: Bomba y electroválvula de alimentación. SBR: Reactor SBR. S-E. Soplante externa. OD y pH: Sondeas de medición. B-R: Bomba de recirculación. UF: Módulo de Ultrafiltración. S-A: Soplante de agitación de la membrana. B-F: Bomba de filtración. BAL-CIP: Clean-in-Place sobre Balanza. EV-V: electroválvula de vaciado	178
Figura 6.2. Fotografía del montaje del reactor SBR con membrana de Ultrafiltración	179
Figura 6.3. Registro de pH para el control de duración de la fase aerobia.....	182
Figura 6.4. Media móvil del registro de pH para el control de duración de la fase aerobia	183
Figura 6.5. Registro de la pendiente de pH calculada para el control de duración de la fase aerobia	183
Figura 6.6. Evolución del pH durante el intervalo para el que se muestra el cálculo de la OUR.....	184
Figura 6.7. Evolución del oxígeno disuelto y registro del valor absoluto de la OUR calculada para el mismo intervalo que la evolución de pH anteriormente mostrada ...	184
Figura 6.8. Evolución del valor absoluto de la OUR en múltiples fases aerobias.....	185
Figura 6.9. Esquema del control del reactor. En azul las etapas del reactor. En verde los cálculos programados en el sistema de control. En amarillo los requisitos para concluir la fase de reacción o no. Para dar por terminado el ciclo es suficiente con que una de las dos condiciones se cumpla.	186
Figura 6.10. Evolución de la concentración de amonio en el influente durante el ensayo de influencia de FA.	187
Figura 6.11. Inhibición del FA sobre las AOB y NOB, en función del N-NH ₄ presente en el reactor, durante el ensayo de influencia de FA.....	188
Figura 6.12. Evolución de distribución de concentración de N-NO ₂ (azul) y N-NO ₃ (naranja) sobre el total de NO _x durante el ensayo de influencia de FA	189
Figura 6.13. Ensayos para estudiar la influencia de la alcalinidad. En azul los ensayos donde se trabajaba con un agua blanda y en naranja el ensayo en las mismas condiciones con un agua dura.....	191
Figura 6.14. (arriba) Evolución del pH durante un ciclo del PN-E1. (abajo) cálculo de la pendiente de pH durante ese mismo ciclo, donde se observa el amplio intervalo entre la primera pendiente calculada y el momento de actuación	194
Figura 6.15. Concentraciones de N-NH ₄ , N-NO ₂ y N-NO ₃ en el efluente en el ensayo PN-E1.....	194
Figura 6.16. Evolución de SST durante el ensayo PN-E1	195

Figura 6.17. (arriba) Evolución del pH durante un ciclo del PN-E2. (abajo) Cálculo de la pendiente de pH durante ese mismo ciclo, donde se observa el corto intervalo entre la primera pendiente calculada y el momento de actuación	196
Figura 6.18. Concentraciones de N-NH ₄ , N-NO ₂ y N-NO ₃ en el efluente en el ensayo PN-E2.....	197
Figura 6.19. Evolución de SST durante el ensayo PN-E2.....	197
Figura 6.20. Concentraciones de N-NH ₄ , N-NO ₂ y N-NO ₃ en el efluente en el ensayo PN-E3.....	198
Figura 6.21. Evolución del pH durante parte del ensayo PN-E3 donde se puede ver el efecto de la lluvia sobre este parámetro y sobre la concentración de N-NH ₄ y CaCO ₃ en el influente	199
Figura 6.22. Evolución de SST registrada (azul) y calculada (naranja) durante el ensayo PN-E3	200
Figura 6.23. Observación de muestra fresca del ensayo PN-E1 donde se puede visualizar una pequeña colonia de organismos pétricos y un protozoo depredando el flóculo. Se adjunta enlace a un video de esta observación. Microscopio montado con objetivo 40x y oculares 10X.....	201
Figura 6.24. Observación de muestra fresca del ensayo PN-E3 donde se puede visualizar (izquierda) Cephalodella s.p. en la fotografía y un enlace a un vídeo donde se observa un Philodina s.p depredando un flóculo de bacterias y alejándose de este. Microscopio montado con objetivo 40x y oculares 10X. En la derecha se aprecia un nemátodo con el objetivo a 20x y oculares 10X.	201
Figura 6.25. Observación de muestra fresca del ensayo PN-E3 donde se puede visualizar (izquierda) gran colonia de Campanella umbellaria y (derecha) flóculo. Microscopio montado con objetivo 20x y oculares 10X	201
Figura 6.26. Concentraciones de N-NH ₄ , N-NO ₂ y N-NO ₃ en el efluente en el ensayo PN-M-E2.....	203
Figura 6.27. Evolución del oxígeno disuelto para el PN-M-E2 donde se observa la entrada de oxígeno externo incontrolado a partir del 21/10/2021.....	203
Figura 6.28.Evolución de SST para PN-M-E1, donde se observa la estabilización en la concentración de sólidos con un TRC de 20d	204
Figura 6.29. Registro del O ₂ una vez lograda la estanqueidad del sistema	205
Figura 6.30. Concentraciones de N-NH ₄ , N-NO ₂ y N-NO ₃ en el efluente en el ensayo PN-M-E5.....	205
Figura 6.31. Concentraciones de N-NH ₄ , N-NO ₂ y N-NO ₃ en el efluente en el ensayo PN-M-E6.....	206
Figura 6.32. Concentraciones de N-NH ₄ , N-NO ₂ y N-NO ₃ en el efluente en el ensayo PN-M-E7.....	206
Figura 6.33. Concentraciones de N-NH ₄ , N-NO ₂ y N-NO ₃ en el efluente en el ensayo PN-M-E8. Se puede observar el valor anómalo del 11/10/2022 debido a las precipitaciones registradas ese día.....	207
Figura 6.34. Evolución de SST para PN-M-E8, donde se observa la estabilización en la concentración de sólidos con un TRC de 10d	208

Figura 6.35. (izquierda) Observación de muestra fresca del ensayo PN-M-E1 donde se puede visualizar <i>Cephalodella</i> s.p. en la fotografía. Microscopio montado con objetivo 40x y oculares 10X. En la derecha se observa una pequeña colonia de organismos pétricos en PN-M-E8. Microscopio montado con objetivo 40x y oculares 10X.	209
Figura 6.36.(izquierda) Observación de muestra fresca del ensayo PN-M-E6 donde se puede visualizar <i>Vorticella campanula</i> en la fotografía y detalle de su (1) macronúcleo y (2) disco peristomático. Microscopio montado con objetivo 40x y oculares 10X. En la derecha se observa una ameba desnuda en PN-M-E6 y enlace a un video donde se la ve desplazar. Microscopio montado con objetivo 40x y oculares 10X.....	209
Figura 6.37. Observación de muestra fresca del ensayo PN-M-E7 con objetivo 20x y oculares 10X. Se puede observar a <i>Nostocodia limicola</i> tipo 2 y una ampliación de una parte del filamento para poder apreciar células ovaladas bien diferenciadas que ayudan a su identificación.....	210
Figura 7.1. Variación del TRH en el ensayo PN-M-E6, datos experimentales en azul y en naranja los puntos introducidos en Matlab	232
Figura 7.2. Variación del oxígeno en PN-M-E7, datos experimentales en azul y en naranja la curva introducida en Matlab	233
Figura 7.3. Ejemplo del análisis de una muestra para determinar el porcentaje de bacterias AOB respecto al total de biomasa.	235
Figura 7.4. A la izquierda, la señal general en verde para la sonda EUB 338 y a la derecha la ausencia completa de la señal de Ntspa 662 y Ntspa 712, para el mismo campo observado. Muestra del 08/08/2022 (PN-M-E7)	238
Figura 7.5. Resultado de la simulación del ensayo PN-M-E3.....	242
Figura 7.6. Resultado de la simulación del ensayo PN-M-E4.....	243
Figura 7.7. Resultado de la simulación del ensayo PN-M-E5.....	244
Figura 7.8. Resultado de la simulación del ensayo PN-M-E6.....	245
Figura 7.9.Resultado de la simulación del ensayo PN-M-E7	246
Figura 7.10. (izquierda) Evolución experimental (cuadrados) y simulada en Matlab (línea) para el ensayo PN-M-E7 con un TRC de 3 días y (derecha) para el ensayo PN-M-E7 con un TRC de 20 días pero purga manual	247
Figura 7.11. Resultado de la validación con el ensayo PN-M-E8.....	249
Figura 7.12. Influencia de la concentración de oxígeno disuelto sobre la concentración de N-NO ₃	250
Figura 7.13. Influencia del TRC en el desplazamiento de las bacterias NOB	251
Figura 7.14. Influencia del pH en el desplazamiento de las bacterias NOB	252
Figura 8.1. Tamaño de la zeolita natural empleada en este capítulo	265
Figura 8.2. Resina Purolite SSTC60 empleada para la caracterización y esquema donde se indican las dos capas de la RC	266
Figura 8.3. Proceso de activación de las zeolitas con NaOH	268
Figura 8.4. Ajuste de los modelos PFO y PSO empleando Z-N	274
Figura 8.5. Ajuste de los modelos PFO y PSO empleando Purolite SSTC60.....	275
Figura 8.6. Evolución de los cationes principales durante el desarrollo de la cinética con Purolite SSTC60.....	276

Figura 8.7. Efecto de activación de las zeolitas. Los rombos representan los datos experimentales de Z-N y el triángulo de Z-Na. Las líneas continuas muestran el ajuste de los datos con el modelo de Langmuir y las discontinuas con Freundlich	277
Figura 8.8. Resultado experimental del ensayo de isoterma con E-grifo y E-PO ₄ , para comprobar el efecto del fosfato, junto con sus ajustes del modelo de Langmuir.....	281
Figura 8.9. Resultado experimental del ensayo de isoterma con E-grifo, E-Met y E-Glu, para ver el efecto de la materia orgánica, junto con sus ajustes del modelo de Langmuir	283
Figura 8.10. Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de E-0.5	284
Figura 8.11. Ensayo de isoterma de la zeolita activa empleando el permeado de UF (E-UF). En línea continua el ajuste con Langmuir y en discontinua con Freundlich.....	285
Figura 9.1. Montaje experimental de las columnas de adsorción.....	301
Figura 9.2. Evolución de la conductividad a lo largo del tiempo en los ensayos de cálculo de BV.....	307
Figura 9.3. Representación del comportamiento del amonio a lo largo del tiempo. Para A8	308
Figura 9.4. Capacidad de adsorción de cada ensayo cuando el amonio en el efluente es 0.5 mg N-NH ₄ /L, agrupado por la concentración de entrada	309
Figura 9.5. Capacidad de adsorción de amonio cada ensayo cuando el amonio en el efluente es 0.5 mg N-NH ₄ /L, agrupado por el caudal de trabajo.....	311
Figura 9.6. Evolución del N-NH ₄ en el efluente y la conductividad durante el ensayo de adsorción.....	314
Figura 9.7. Evolución del Na ⁺ en el efluente y la conductividad durante el ensayo de adsorción.....	314
Figura 9.8. Evolución de la concentración de N-NH ₄ en el efluente en los ensayos de regeneración según la concentración de NaOH.....	316
Figura 9.9. Concentración de N-NH ₄ en la corriente recogida en cada ensayo de regeneración según la concentración de NaOH y eficacia de uso del regenerante	316
Figura 9.10. Evolución de la concentración de N-NH ₄ en el efluente en los ensayos de regeneración según el caudal de regeneración	318
Figura 9.11. Evolución del Na ⁺ en el efluente y la conductividad durante el ensayo de adsorción.....	319
Figura 9.12 .Evolución del N-NH ₄ en el efluente y la conductividad durante el ensayo de regeneración antes de que la columna se regenere por completo.....	320
Figura 9.13. Evolución del N-NH ₄ en el efluente y la conductividad durante todo el ensayo de regeneración.....	321
Figura 9.14. Pendiente de la variación de la conductividad y el valor del N-NH ₄ en el efluente	321
Figura 9.15. Representación de los datos experimentales del ensayo A4 mediante el modelo de Thomas	322
Figura 9.16. Representación de los datos experimentales del ensayo A7 mediante el modelo de Thomas	323
Figura 9.17. Evolución del amonio en el efluente para diferentes caudales de trabajo y C ₀ = 27 mg N-NH ₄ /L.....	325

Figura 9.18. Representación de los datos experimentales del ensayo A4 mediante el modelo de Bohart-Adams. Datos experimentales del ensayo A4 hasta que el amonio en el efluente es superior a 15% del C_0	326
Figura 9.19. Valor de τ obtenido mediante el modelo de Thomas y Yoon-Nelson para $C_0=27$ mg N-NH ₄ /L.	328
Figura 9.20. Valor de τ obtenido mediante el modelo de Thomas y Yoon-Nelson para $C_0=54$ mg N-NH ₄ /L.	329
Figura 10.1. Esquema de tratamiento propuesto para la recuperación del nitrógeno del agua residual mediante intercambio catiónico y contactores de membrana. El recuadro en rojo indica los elementos que han sido incluidos en el análisis económico de este capítulo	348
Figura 10.2. Evolución de los costes acumulados según el caudal de trabajo	353
Figura 10.3. Evolución de los costes acumulados según el caudal de trabajo y con control de la duración de la fase de regeneración	355
Figura 11.1. Alternativa 0, EDAR actual	361
Figura 11.2. Alternativa 1: Integración del proceso de UF seguido del proceso de desnitrificación -nitrificación parcial.....	363
Figura 11.3. Alternativa 2: Integración del proceso de UF seguido del proceso de nitrificación parcial y Anammox	365
Figura 11.4. Alternativa 3: Integración del proceso de UF seguido de intercambio catiónico y contactores de membrana.....	367
Figura 11.5. Representación de los requisitos de superficie de las distintas alternativas propuestas.	377
Figura 11.6. Aportación al OPEX de cada elemento en las alternativas estudiadas	379
Figura 11.7. Aportación al CAPEX de cada elemento de las alternativas estudiadas para la construcción de una nueva EDAR.....	380
Figura 11.8. CTA de cada propuesta para la actualización de la alternativa base.....	382
Figura 11.9. CTA de cada alternativa propuesta para la construcción de una nueva EDAR	384
Figura 11.10. Número de papers publicados desde el año 2000 en ScienceDirect bajo la búsqueda “wastewater direct membrane filtration fouling” (azul) y “wastewater direct membrane filtration flux” (naranja).....	385
Figura 11.11. CTA de cada propuesta para la construcción de una nueva EDAR considerando las mejoras en el proceso de UF.....	387
Figura 11.12. Aportación al efecto invernadero en CO _{2eq} de los procesos considerados en cada alternativa estudiada.....	388

Índice figuras suplementarias

Figura S 6.1. Concentraciones de N-NH ₄ , N-NO ₂ y N-NO ₃ en el efluente en el ensayo PN-M-E1	225
Figura S 6.2. Concentraciones de N-NH ₄ , N-NO ₂ y N-NO ₃ en el efluente en el ensayo PN-M-E3	225
Figura S 6.3. Concentraciones de N-NH ₄ , N-NO ₂ y N-NO ₃ en el efluente en el ensayo PN-M-E4	226
Figura S 7.1. Porcentaje de área cubierta por las bacterias AOB respecto al total de bacterias, en un total de 23 recuentos para la muestra del 08/08/2022 (PN-M-E7). La línea en azul indica la media acumulada	259
Figura S 7.2. Código empleado para representar la curva de oxígeno dinámica. Donde en primer lugar se introducen los puntos de control de oxígeno (Ox) en función del número de ciclo (NO _x). Para cada dos puntos se calcula la pendiente de la recta que los une y se da un valor de oxígeno al resto de ciclos que no tienen asociado un dato experimental. Se genera una matriz con todos los datos del oxígeno calculados (OXIGENO). Cada ciclo acudirá a esta matriz para buscar la concentración de oxígeno respectiva.....	260
Figura S 7.3. Porcentaje de área cubierta por las bacterias AOB respecto al total de bacterias, en un total de 20 recuentos para el ensayo de validación del modelo, fecha de la muestra: 04/10/2022 (PN-M-E8). La línea en azul indica la media acumulada.....	261
Figura S 8.1. Detalle de la zeolita natural de 0.5-1.0 mm	296
Figura S 8.2. Detalle de la zeolita natural de 0.6-1.8 mm	296
Figura S 8.3. Detalle de la zeolita natural de 1.0-2.5 mm	297
Figura S 9.1. Curva de evolución del amonio para A1 y A2.....	335
Figura S 9.2. Curva de evolución del amonio para A3 y A4.....	335
Figura S 9.3. Curva de evolución del amonio para A5 y A6.....	336
Figura S 9.4. Curva de evolución del amonio para A7 y A8.....	336
Figura S 9.5. Curva de evolución del amonio para A9.....	337
Figura S 9.6. Variación de la diferencia de la conductividad de entrada y salida y del N-NH ₄ en el efluente durante la adsorción	337
Figura S 9.7. Ajuste del modelo de Thomas para el ensayo A4.....	338
Figura S 9.8. Ajuste del modelo de Thomas para el ensayo A7	338
Figura S 9.9. Evolución de los parámetros de ajuste para Thomas según el C ₀ , para Q= 8.7 BV/h	339
Figura S 9.10. Evolución de los parámetros de ajuste para Thomas según el Q de trabajo, para C ₀ = 54 mg N-NH ₄ /L	339
Figura S 9.11. Ajuste del modelo de Bohart-Adams para el ensayo A4	340
Figura S 9.12. Ajuste del modelo de Bohart-Adams para el ensayo A7	340
Figura S 9.13. Representación de los datos experimentales del ensayo A4 mediante el modelo de Bohart-Adams. Se ha empleado el conjunto completo de datos experimentales del ensayo A4	341
Figura S 9.14. Ajuste del modelo de Yoon-Nelson para el ensayo A4.....	341
Figura S 9.15. Ajuste del modelo de Yoon-Nelson para el ensayo A7	342

ANEXO

Figura S 10.1. Comparativa del VAN al aplicar el control de la duración de la fase de regeneración cuando el caudal de trabajo en adsorción es de 8.7 BV/h.....	357
Figura S 11.6.1. Relación del CTA en función de la vida útil del material adsorbente	395