



**Universitat Autònoma
de Barcelona**

Estudio de eliminación de nitrato del rio Foix mediante madera y acetato como DQO, y estimación económica de los reactores

Rafael Luis Valdés Arnal

MÁSTER EN INGENIERÍA BIOLÓGICA Y AMBIENTAL

Juan Antonio Baeza Labat

David Gabriel Buguña

24/01/2020

Title:

Estudio de eliminación de nitrato del río Foix mediante madera y acetato como DQO, y estimación económica de los reactores

Author names and affiliations:

Rafa Valdés Arnal, Juan Antonio Baeza Labat y David Gabriel Buguña

Escola d'enginyeria, carrer de les Sitges, 08193 Cerdanyola del Vallès

rafaelluis.valdes@e-campus.uab.cat

Corresponding author:

Rafa Valdés Arnal, Juan Antonio Baeza Labat y David Gabriel Buguña

Escola d'enginyeria, carrer de les Sitges, 08193 Cerdanyola del Vallès

+0034 688 595 478

rafaelluis.valdes@e-campus.uab.cat

Abstract:

La eliminación del exceso de nitratos en aguas fluviales evita la eutrofización de las mismas, que puede acabar con la vida acuática del medio. Este caso se centra en el río Foix y su pantano, situado en el municipio de Castellet y la Gornal. Este sufre una grave eutrofización debido principalmente al exceso de nitratos vertidos sobre los campos de cultivos, que acaban en el río. Se ha decidido hacer un estudio técnico con dos tipos de reactores para desnitrificar el agua del río. Creando un agua sintética con las características principales de concentraciones de nitrato del río (32.258 mg N-NO₃/L), se montan dos reactores. Uno con relleno de astillas de pino que hace de soporte y de aporte de DQO, y otro con relleno de espuma de poliuretano que se le añade acetato de sodio como aporte de DQO. Se ha observado que la velocidad volumétrica de eliminación de nitrato es mucho más elevada en el reactor con relleno de espuma (36 mg N-NO₃/(día·L)) que en el reactor con relleno de madera (25.14 mg N-NO₃/(día·L)), y, por lo tanto, el de más interés a escalar ya que el volumen de reactor es menor y, por lo tanto, más barato.

A partir de la evaluación económica realizada para los dos reactores, se ha observado que el más viable es el de relleno de madera, aun siendo de mayor tamaño, ya que el reactor con relleno de espuma tiene un relleno con un alto coste, que hace que el coste final sea mucho mayor.

Keywords:

Velocidad de eliminación de nitrato; evaluación económica; desnitrificación; reactor con relleno de astillas de madera; río Foix; reactor con relleno de espuma de poliuretano.

Parameters:

C	Caudal másico de nitrógeno eliminado
C _i	Concentración de nitrato en la entrada
C _e	Concentración de nitrato en la salida

C TOC botella	Concentración de TOC de la muestra de la botella que contiene acetato
C acetato botella	Concentración de acetato en la botella
TOC	Carbono orgánico total
TN	Nitrógeno total
IC	Carbono inorgánico
TC	Carbono total
DQO	Demanda química de oxígeno
HRT	Tiempo de residencia
V	Volumen total de la muestra
Ve	Volumen de espacios vacíos ocupados por el fluido
P	Porosidad
Q	Caudal de entrada al reactor
R	Velocidad volumétrica de eliminación de nitrato
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
kW	kilovatio
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index

1. Introducción

En el pantano del Foix, situado en el municipio catalán de Castellet i la Gornal, desde hace años se aprecia un proceso de eutrofización debido a las altas concentraciones de nitrato que descienden por el río Foix.



Figura 1. Ilustración del estado del pantano del Foix en mayo de 2019.

Desde diferentes organismos provinciales se han llevado a cabo estudios para analizar la calidad de las aguas del río Foix, de sus afluentes y del pantano. En el caso que corresponde a este estudio experimental, se han tenido en cuenta dos estudios para poder saber en qué estado se encuentra el sistema fluvial del Foix.

El primero, es un estudio de la Diputación de Barcelona (Diputació de Barcelona. Informe final 2008: Programa de seguiment dels sistemes aquàtics de l'embassament del Foix. (2008).) donde se determina, mediante análisis hechos en puntos de muestreo a lo largo del pantano, el nivel de eutrofización de este, siendo este caracterizado de medio hipertrófico.

El segundo estudio realizado por la Agència Catalana de l'Aigua (ACA) (Agencia Catalana del Agua) muestra las medidas realizadas entre 2006 y 2011 en diferentes estaciones de muestreo a lo largo del río, de sus afluentes y del pantano (Agència Catalana de l'Aigua. Planificació de l'espai fluvial a la conca del Foix. (2015).). Entre estos datos se encuentra la concentración de nitrato, fosfato, nitrito y amonio en cada punto de muestreo. De cada nutriente, el estudio llevado a cabo por la ACA reporta la media de concentración durante estos años que se han ido tomando las muestras, por tal de obtener un número que represente la concentración media en ese punto.

No obstante, los estudios son de hace más de 7 años, pero la oficina del parque natural del Foix, asegura que las condiciones en las que se encuentra el río y el pantano, siguen siendo las mismas.

El principal problema causante de la eutrofización del pantano según estos informes de la ACA y de la diputación de Barcelona son las altas concentraciones de nitrato en el río que desembocan en el pantano. Esta alta concentración de nitratos proviene mayormente del uso excesivo de purines en las zonas próximas al río y sus afluentes ya que el exceso de nitratos, se filtra y acaba en aguas que desembocan en el pantano. En las mediciones de nitrato hechas en los dos estudios mencionados, se obtienen concentraciones de nitrito que triplican el límite legal de vertido total de compuestos nitrogenados, favoreciendo el estado actual del pantano. Para evitar esto, se propone un proceso de desnitrificación en el río justo antes de que el agua llegue al pantano. Para ello se ha decidido hacer un estudio sobre un reactor desnitrificante con relleno orgánico como aporte de DQO y como superficie de crecimiento para los microorganismos.

En el estudio sobre reactores desnitrificantes con astillas de madera (W.D. Robertson, 2010), donde se trabaja con 4 reactores flujo pistón verticales con diferentes maderas como relleno en cada uno para poder llevar a cabo la desnitrificación ya que la madera también aporta DQO, en él se observa que la madera de pino es la que mejores resultados obtiene ya que es la que hace que la concentración de nitrato llegue a cero antes.

Dado que el pino es muy abundante en el clima mediterráneo y que es la madera que mejor ha funcionado en el artículo anteriormente explicado, se parte de esta base como posible solución a este problema de eutrofización.

A partir del problema de eutrofización existente, se ha decidido construir dos reactores para poder llevar a cabo la desnitrificación en ellos de una manera intensiva y evitar así el vertido de nitratos en el pantano. A partir de los resultados obtenidos se ha hecho un estudio preliminar tanto técnico como económico de posibles alternativas para reducir la descarga actual de nitratos en el pantano y de su viabilidad a la hora de llevar a cabo esta solución a escala real. Los reactores cuentan con relleno para poder aumentar la superficie en él, y así que las bacterias desnitrificantes puedan proliferar. El primer reactor cuenta con madera de pino como relleno y como DQO, mientras que el segundo cuenta con espuma de poliuretano y se le ha añadido acetato como DQO, siendo el objetivo que el reactor con relleno de madera sea capaz de desnitrificar la concentración de nitrato del río, ya que no haría falta un gran mantenimiento del reactor ni sería costoso ya que la madera se cambiaría cada seis meses para un óptimo funcionamiento (W.D. Robertson, 2010),

y que el de relleno de espuma sea el que marque la velocidad volumétrica máxima de desnitrificación para la misma concentración de nitrato.

2. Materiales y métodos

2.1. Montaje de los reactores

Para poder llevar a cabo se han montado dos reactores cilíndricos en vertical de 1.7 L de volumen cada uno, que han sido previamente rellenos, uno de ellos con espuma de poliuretano y el otro con astillas de madera. Cada reactor cuenta con 2 entradas disponibles en la parte inferior, y una salida en la parte superior, marcando así un flujo ascendente por él (Ilustración 1).



Figura 2. Montaje final del sistema de reactores desnitrificantes con relleno.

Se dispone de 4 recipientes donde 2 de ellos (de 15 L cada uno) han servido, uno para acumular el fluido de salida del reactor con relleno de madera, y el otro, el fluido de salida del reactor con relleno de espuma. Los otros dos restantes han servido, uno para suministrar el medio mineral (volumen 25 L), y el otro para suministrar el acetato al reactor de relleno de espuma (volumen de 2 L).

Para hacer que el líquido fluyese hacia el reactor y de él a los recipientes de recogida, se han montado una serie de conexiones mediante tubos de silicona. El montaje del reactor de relleno de madera constaba de una conexión en la parte inferior que proveía al reactor del agua sintética que se encontraba en el recipiente de 25 L mediante el bombeo. En la parte superior, el reactor tenía una salida que, mediante una conexión con un tubo de silicona, se guiaba al flujo hasta el recipiente de recogida de este reactor a medida que iba saliendo por la parte superior debido al

bombeo que se ejercía desde la parte inferior del reactor. En el caso del reactor de relleno de espuma de poliuretano, las conexiones de la parte superior funcionaban exactamente igual que en el otro reactor, pero ese no era el caso de las conexiones de la parte inferior. En la parte inferior, el tubo de silicona que proveía de agua sintética al reactor y el tubo que provenía de la microbureta que bombea el acetato, se unían mediante una conexión en forma de T, uniéndose así los flujos en uno. El tubo de silicona que salía de la T, se ha conectado a la parte inferior del reactor.

Para poder desplazar los fluidos a través de los tubos y los reactores, se han usado tres bombas: 2 bombas peristálticas y una microbureta. Para bombear el agua sintética del recipiente donde se encontraba hacia los reactores, se ha contado con dos bombas peristálticas, donde la primera de ellas bombeaba el agua sintética hacia el primer reactor, y la segunda, hacia el segundo, teniendo así una bomba por reactor para facilitar el estudio de cada uno de los dos reactores por separado. En el caso del acetato bombeado hasta la conexión en forma de T, que llevaba posteriormente al reactor de relleno de espuma, al estar muy concentrado, requería muy poca cantidad en volumen de la solución, es por esto que se ha usado una microbureta ya que una bomba peristáltica no puede bombear caudales tan pequeños.

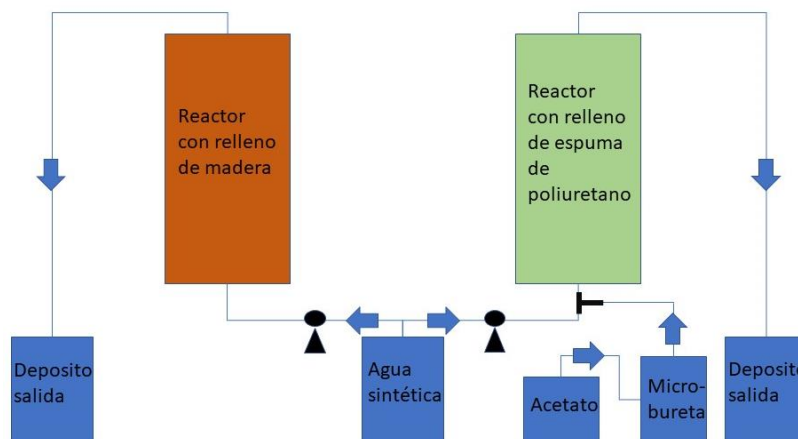


Figura 3. Esquema del montaje de los reactores.

Debido a que las bombas peristálticas siempre bombeaban el mismo caudal, y que este era de 10.6 L/día, se ha conseguido que estas trabajasen de manera intermitente para obtener así un caudal de 1.7 L/día. Para que esta intermitencia se llevase a cabo, las dos bombas peristálticas se enchufaban a un panel de corriente que era controlado mediante el software AddControl, que lo que este hace es controlar la circulación de corriente eléctrica a través de cada uno de los enchufes que posee. En el software se programa cuantos segundos se quiere a cada una de las dos bombas peristálticas en funcionamiento por cada minuto para obtener así el caudal deseado dejando circular la corriente a través del enchufe donde se encuentra conectada. En el caso de la microbureta, también se controlaba mediante el mismo software, lo que la programación de ella no era la misma que para las dos bombas anteriores. En este caso se indicaba en el programa cuantos pasos va a bombear por minuto, y sabiendo que cuatro pasos son un microlitro de la disolución de acetato, ya se podía obtener el número de pasos por minuto que hay que indicarle al programa.

En la figura 3 se puede observar un esquema del montaje de los dos reactores.

2.2. Preparación del medio

Como las concentraciones son muy variadas en función del punto de muestreo de donde se haya tomado, se ha decidido coger la concentración más alta que se haya registrado en los puntos de muestreo, es decir, 32.258 mg N-NO₃/L, usándola como concentración de nitrato de entrada a los reactores. Se ha hecho lo mismo con el fosfato y el amonio siendo estas de 1.149 mg P/L y 1.519 mg N-NH₄/L respectivamente (Tab. 1).

CURS	ESTACIÓ	PERÍODE	NUTRIENTS								
			Fosfats mg/l	Fòsfor mg/l	Amoni mg/l	Nitrats mg/l	Nitrits mg/l	DQO mg/l	Oxigen dissolt mg/l	Oxigen dissolt %	TOC mg/l
Riu Foix	080005000	2007-2011	1.058		2.394	42.9	1.152		8.6	85.8	8.9
	F45	2006-2010	3.524		1.956	142.8	1.614		7.6	77.6	8.9
	F52	2006-2010	3.077		0.294	112.3	0.725		9.1	98.5	9.0
	FO015J008	2002-2006	1.415	1.022	1.616	45.8	1.121	8.7	8.7	92.9	8.5
Riera de Llitrà	F54	2006-2010	1.014		1.174	90.3	0.893		9.4	93.3	7.5
	FO005	2003-2006	1.850	1.718	2.151	63.3	1.997		7.5	80.3	12.8

Tabla 1. Concentraciones medias de diferentes compuestos en diferentes tramos del río Foix. Los valores usados para este estudio han sido los obtenidos en la estación de muestreo F45.

Siguiendo las referencias del artículo mencionado anteriormente, el caudal de entrada de agua sintética de los reactores se ha marcado inicialmente a 1.7 L/día ya que en el artículo el estudio se hace con un caudal de entrada igual al volumen del reactor al día.

La preparación del medio ha constado de tres partes: el influente de agua sintética, la madera de pino de relleno y el influente que contiene una alta carga en DQO.

Para la preparación del agua sintética han sido considerados otros medios (Carlos Chan et al., 2017). El agua sintética, por cada 10 litros de agua destilada, consiste en: 420 mg de CaCl₂, 439 mg de MgSO₄, 300 mg de NaHCO₃, 50.49 mg de KH₂PO₄, 2328.46 mg de KNO₃ y 58 mg de NH₄Cl. En el caso del nitrato de potasio, cloruro de amonio y dihidrogenofosfato de potasio, las cantidades se han calculado para que, en 10 litros de agua destilada, simulen las concentraciones registradas en la estación de muestreo del río Foix con las concentraciones de nitrato más elevadas, que en este caso es la F45 (Planificació de l'espai fluvial a la conca del Foix. Annex 2.C. Diagnosi de l'estat ecològic de l'espai fluvial a la conca del Foix). A la disolución anterior, también se le ha añadido un medio micromineral que consiste en (g/L): 1.5 g de FeCl₃, 0.15 g de H₃BO₃, 0.03 g de CuSO₄·5H₂O, 0.18 g de KI, 0.12 g de MnCl₂·4H₂O, 0.06 g de Na₂MoO₄·4H₂O, 0.12 g de ZnSO₄·7H₂O, 0.15CoCl₂·6H₂O y 68.5 ml de una solución 0.5M de EDTA.

Las astillas de madera de pino han sido proporcionadas por de la EDAR de Manresa. Estas han sido tamizadas para tenerlas de un tamaño más o menos uniforme. A partir del tamizado, se ha conseguido que el tamaño sea de entre 3.15 mm y 7.1 mm asegurando así una gran superficie de contacto con el líquido influente, pero siendo suficientemente grandes para evitar un lavado del relleno del reactor.

El influente con una alta carga de DQO, se encuentra en una disolución de 5g de acetato de sodio disueltos en 1 litro de agua destilada. Esta ha sido la fuente de carbono y energía para el reactor de espuma de poliuretano. Se ha decidido que la concentración sea así de elevada por tal de evitar el crecimiento de microorganismos en él ya que se verían inhibidos por la alta concentración del sustrato.

2.3. Puesta en marcha de los equipos

Una vez instalados todos los equipos, se ha preparado el agua sintética y se ha iniciado el bombeo, mediante las bombas peristálticas, hacia el interior de los reactores, inundándolos, hasta observar que el agua fluye por el conducto de salida de cada reactor. Este proceso se ha mantenido durante 4 días para evitar que queden burbujas de aire en el reactor de la inundación precedente, ya que esto afectaría negativamente en el proceso de desnitrificación que se quiere llevar a cabo.

Al finalizar el paso anterior, se dispuso a inocular los dos reactores, mediante unos 8 litros de fangos activados que provenían de un reactor de eliminación de materia orgánica y fósforo, situado en el laboratorio de ingeniería ambiental. Estos fangos han sido depositados en un recipiente, donde los tubos de entrada y salida del agua sintética de cada reactor, han sido conectados a él. Las bombas peristálticas han sido activadas para que bombeen los fangos hacia el interior del reactor, haciendo una recirculación de la salida de fangos del reactor al recipiente de donde originalmente eran bombeados hacia el interior del reactor. Esta recirculación se ha mantenido durante 3 días para asegurar que la biomasa queda retenida en el relleno de cada reactor.

A continuación, se ha parado el bombeo, se ha retirado el recipiente donde se encuentran los fangos y se ha cambiado por el recipiente con el agua sintética pudiendo iniciar así el bombeo de acetato y de agua sintética para iniciar el proceso de desnitrificación. Después ya se han alimentado los reactores con el agua sintética y el acetato (en el caso del reactor con relleno de espuma) y, durante los siguientes 4 días, los reactores han continuado expulsando fangos que no se habían adherido al relleno de su interior. Durante los días subsiguientes se ha estado pendiente de los análisis de nitrato de salida para ver si había indicios de desnitrificación y saber así si ya había fango suficiente dentro de cada reactor o hacía falta aportar más cantidad, pero no hizo falta.

Finalmente se han observado diariamente los resultados de los análisis para ver si los reactores se han estabilizado, llegando así a un estado estacionario para las características deseadas de concentraciones y caudales de entrada.

A partir del día 22 de octubre se ha empezado con la toma de muestras diarias para analizar concentración de nitrito, nitrato y TOC, hasta el 20 de diciembre.

2.4. Toma de muestras y análisis

Para poder saber la concentración de nitrito, nitrato y TOC en los reactores, se han tomado diferentes muestras para analizar y tener un seguimiento. De los dos depósitos de salida de los reactores, se han tomado dos muestras de cada uno, una para analizar la concentración de nitrato y nitrito, y la otra para conocer el TOC de salida de cada reactor. Del depósito de agua sintética también se ha analizado la concentración de nitrato y nitrito y del TOC mediante la toma de 2 muestras. En el caso del acetato, se ha tomado una sola muestra para analizar el TOC solamente.

En el caso de los dos depósitos de salida, las muestras han sido tomadas diariamente, obteniendo la concentración media de las últimas 24 horas. En el caso del depósito de agua sintética, las muestras han sido tomadas cada vez que se añadía más volumen de agua sintética debido a que las concentraciones de sales podían variar mínimamente. El caso del recipiente de acetato, la toma de muestras funcionaba igual que el depósito de agua sintética, se tomaba cuando se le añadía más solución de acetato.

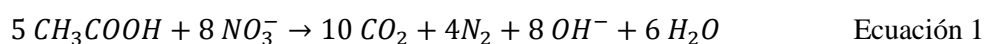
Todas las muestras tomadas, han sido filtradas con un filtro de 0.22 μm para evitar contaminaciones de microorganismos y un correcto funcionamiento de las máquinas de análisis. Posteriormente al filtrado, el líquido era vertido en un vial de 2 mL.

Para analizar las concentraciones de nitrato y nitrito, se han analizado las muestras mediante el sistema de cromatografía iónica ICIS-2000 de DIONEX, obteniendo los resultados en unidades de nitrógeno total (mg N / L). Para el análisis del TOC, se han analizado las muestras mediante el analizador Multi N/C 2100S de AnalytikJena, obteniendo resultados de TOC, IC, TC y TN (nitrógeno total) en concentraciones de nitrógeno o carbono (mg N o C / L).

2.5. Cálculos previos

Para poder conocer las necesidades de acetato necesarias para la concentración de nitrato en el reactor de espuma, se han calculado mediante la relación estequiométrica, siendo una relación de 5 moles de acetato por cada 8 moles de nitrato (Ecuación 1). Más adelante se ha decidido aumentar esta relación de g DQO/g N de 3.15 a 5 debido a problemas de transferencia de materia.

La reacción de desnitrificación a partir de acetato como DQO llevada a cabo es la siguiente:



Como ya se ha comentado anteriormente, las bombas peristálticas bombean un caudal constante, y para obtener el caudal diario deseado, se programan. Se ha medido el caudal de cada bomba, siendo este de 7.4 ml/min en las dos bombas. Entonces, para obtener el caudal deseado de 1.7 L/día, la bomba se ha programado para encenderse durante 10 segundos por cada minuto.

Con la microbureta, el mecanismo es distinto. Ella bombea por pasos, siendo el equivalente a un paso, 0.25 µL. Dado que la solución de acetato era de 5g/L, el caudal de la microbureta estequiométricamente obtenido es de 96 pasos/min, es decir, 24 µL/min porque es necesaria una concentración en el reactor de 95 mg acetato/L para cumplir la estequiometría. Más adelante, en el cambio de relación de g DQO/g N, este caudal ha pasado a ser de 143 pasos/min, es decir, 36 µL /min, obteniendo así una concentración en el reactor de 151 mg acetato/L. Esta conversión de gramos de acetato a gramos de DQO se hace mediante un factor de conversión que se expresa como 1.0667 g DQO/g acetato. Este cambio se lleva a cabo el día 14, donde dos días después se estabiliza el sistema del reactor con relleno de espuma.

Una vez programadas las tres bombas, durante el experimento se han llevado a cabo una serie de cambios de caudales.

En el caso del reactor de espuma, a la bomba del agua sintética, se le han hecho dos cambios. Cuando el sistema inicial ya se ha estabilizado, se ha decidido triplicar el caudal de agua sintética, aumentando así el tiempo de bombeo de 10 a 30 segundos. Más tarde, cuando de esta segunda etapa se han obtenido resultados estables, se ha decidido duplicar el caudal de entrada del agua sintética respecto al inicial, pasando así de un tiempo de bombeo de 30 a 20 segundos.

En el caso del reactor de madera, debido a la gran cantidad de tiempo necesario para estabilizarse inicialmente, solamente se ha hecho un cambio sobre el caudal de agua sintética, que ha sido reducir el caudal a la mitad, disminuyendo el tiempo de bombeo de 10 a 5 segundos.

Todos estos cambios a lo largo del tiempo, se pueden observar de manera resumida en la tabla 2 en el caso del reactor con relleno de espuma de poliuretano, y en la tabla 3 en el caso del reactor con relleno de madera.

Día	Caudal (L/s)	Concentración entrada N-NO3 (mg/L)	HRT (días)	Concentración entrada acetato (mg/L)	Relación mg DQO/ mg N
0	1.7	31.5	0.96	95	3.15
14	1.7	31.4	0.96	151	5
23	5.1	31.7	0.32	151	5
55	3.4	31.6	0.48	151	5

Tabla 2. Cambios de condiciones de operación a lo largo del estudio del reactor con relleno de espuma de poliuretano.

Día	Caudal (L/s)	Concentración entrada N-NO3 (mg/L)	HRT (días)
0	1.7	31.2	0.49
19	1.7	31.43	0.49
55	0.85	31.63	0.98

Tabla 3. Cambios de condiciones de operación a lo largo del estudio del reactor con relleno de madera.

3. Resultados y discusión

3.1. Porosidad de los reactores

En función los rellenos usados en cada reactor, las porosidades han variado de un reactor a otro. En el caso del reactor con relleno de astillas de madera, se ha calculado la porosidad a partir de rellenar el reactor de astillas previamente tamizadas, tal y como se ha explicado anteriormente, e inundarlo, con un posterior vaciado para observar el volumen ocupado por el agua, que es el restante del ocupado por las astillas.

El mismo proceso se ha llevado a cabo con el reactor de espuma, pero llenándolo cuidadosamente ya que tiende a acumular muchas burbujas de aire en su interior. Para evitar esto, se ha dejado en recirculación unas horas para que vaya expulsando la gran mayoría ese aire retenido para ser finalmente vaciado.

Una vez conocidos los volúmenes de agua que puede almacenar cada reactor con su respectivo relleno, se ha calculado la porosidad de cada uno, siendo de 0.49 y de 0.97, el de madera y el de espuma respectivamente, en unidades de tanto por uno (Tab. 4). Estas porosidades han sido usadas más adelante para el cálculo de la velocidad volumétrica de eliminación, ya que se ha tenido en cuenta el volumen útil del reactor y no el total para calcular el tiempo de residencia.

El cálculo de la porosidad se muestra a continuación:

$$P = \frac{V_e}{V} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde V es el volumen total de la muestra (L), V_e es el volumen de espacios vacíos ocupados por el fluido (L) y P es la porosidad.

	Volumen sin relleno (L)	Volumen con relleno (L)	Porosidad
Madera	1.7	0.83	0.49
Espuma	1.7	1.64	0.97

Tabla 4. Cálculo de las porosidades de los diferentes rellenos, a partir de los volúmenes ocupados por el agua en cada caso.

3.2. Análisis de la eliminación del nitrato

3.2.1. Reactor con relleno de madera

Mediante el muestreo diario de las entradas y salidas del reactor, se han analizado las concentraciones de nitrato de entrada y salida. A partir de las concentraciones de salida obtenidas, se ha podido observar que hay un período inicial del día 0 al día 19 que las concentraciones obtenidas no se mantienen constantes a lo largo de los días (Fig. 4). En la figura 4 se puede observar que las concentraciones de salida van aumentando, iniciándose en cero y finalizando en 19 mg N-NO₃/L. Esto se puede deber a que el propio fango contiene una gran cantidad de DQO en él y al principio se consume rápidamente, haciendo que la concentración de nitrato sea baja, pero a medida que esta DQO proveniente de los propios fangos se agota, la concentración de salida va aumentando hasta llegar al día 20 donde ya se estabiliza porque toda la DQO usada, proviene de la madera y esta DQO será constante durante todo el experimento. Aun así, hay dos puntos que muestran concentraciones de salida que son iguales a las de entrada. El primero puede tener sentido y que en el primer día no haya habido desnitrificación porque no se ha dado tiempo suficiente para que el proceso se active, pero el segundo punto no tiene sentido ya que en el día anterior y en el siguiente se observa que se está llevando a cabo el proceso de desnitrificación, por lo tanto, la obtención de este valor puede ser debido a errores en la toma de muestra o del análisis ya que no tiene sentido por sí solo. Esta dispersión concentraciones al inicio del proceso también pueden ser debido a posibles problemas en las concentraciones de entrada de nitrato ya que no se tomaron muestras de la entrada durante ese período o también puede ser debido a que la madera tenga cierta capacidad de adsorción de nitrato ya que en el estudio de (Mizuta et al., 2004) se observa que el carbón vegetal tiene una alta capacidad de adsorción, luego la madera seca también podría. También hay que tener en cuenta que este período es parte de la puesta en marcha y estabilización del sistema, y los valores que se obtienen podrían ser a causa de esto.

Pasado este período, ya se han mantenido aproximadamente constantes dado que el sistema ya se ha estabilizado. Esta estabilización durante el primer período de estudio, se mantiene del día 20 al día 55 (que corresponde al Run 1) ya que el caudal de entrada se mantiene constante con las mismas concentraciones de entrada (Tab. 5).

A partir del día 56 al 59 (que corresponde al Run 2), se ha llevado a cabo el segundo período de estudio donde se ha apreciado un cambio de concentraciones de salida debido al cambio de caudal de entrada de agua sintética (Tab. 5).

Del primer período al segundo, el caudal de entrada se ha reducido a la mitad, aumentando así el tiempo de residencia, es por ello que se ha obtenido una concentración más baja de salida y por lo tanto un porcentaje de eliminación mayor, siendo el del caudal inicial de 39.4% (Run 1) y el del segundo caudal, del 77.5% (Run 2) (Tab. 5).

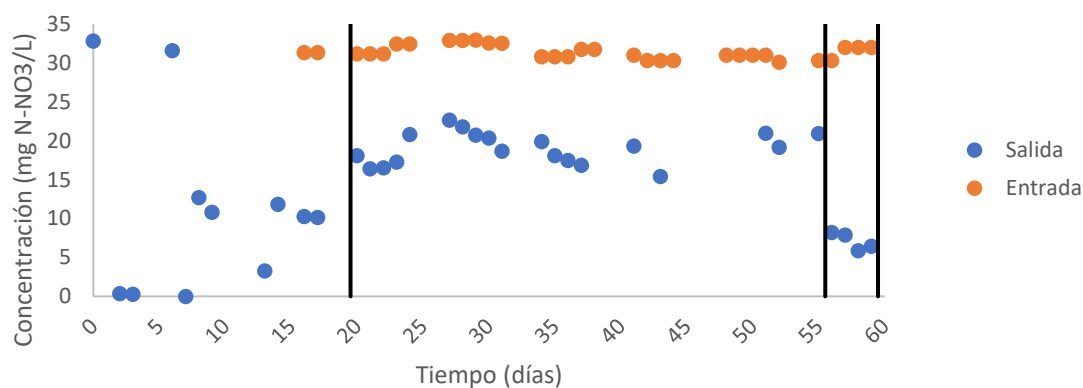


Figura 4. Concentraciones de N-NO₃ de la entrada y la salida en función del tiempo en el reactor con relleno de madera.

A partir de los datos obtenidos, se ha calculado la velocidad volumétrica de eliminación de nitrato (Ecuación 3) para cada uno de los dos caudales de entrada con los que se trabaja a partir de la media de las concentraciones del influente, del efluente y del tiempo de residencia.

En el primer caudal de trabajo (Run 1), se ha obtenido una velocidad volumétrica de eliminación de 25.27 mg N-NO₃/(L·día) y en el segundo caudal (Run 2), de 25.01 mg N-NO₃/(L·día), como se puede observar en la tabla 2.

El valor obtenido de velocidades volumétricas en los dos Runs, son prácticamente idénticos. Eso es debido a que las velocidades están función del tiempo de residencia y de la concentración de salida de nitrato y que estos tienen un comportamiento opuesto, ya que, si la concentración de salida es alta, el tiempo de residencia es bajo, y si la concentración de salida es baja, el tiempo de residencia es alto. Teniendo en cuenta que la concentración de entrada es siempre la misma, las dos variables restantes, varían de una manera opuesta, manteniendo siempre la misma velocidad volumétrica de eliminación.

También se ha podido extraer de estos datos que la concentración de salida del Run 2 (Tab. 5) es más baja que la del Run 1, pero suficientemente alta como para no presentar problemas de transferencia de materia ya que eso se vería reflejado en la velocidad volumétrica de eliminación, con un descenso de la misma respecto a la del Run 1. En este caso, como la velocidad de eliminación es prácticamente la misma aun teniendo concentraciones de salida muy distintas, significa que la velocidad volumétrica de eliminación está limitada por la propia velocidad de reacción.

	Influente	Efluente	Caudal	HRT	Velocidad volumétrica de eliminación	Caudal másico eliminado	Rendimiento de eliminación
	mg N-NO ₃ /L	mg N-NO ₃ /L	L/día	días	mg N-NO ₃ /(L·día)	mg N-NO ₃ /día	%
Run 1	31.43±0.92	19.05±2.04	1.70	0.49	25.27±6.25	21.3±3.13	39.4±10
Run 2	31.63±0.84	7.12±1.12	0.85	0.98	25.01±1.83	20.83±1.52	77.5±4

Tabla 5. Cálculo para la obtención de la velocidad volumétrica de eliminación de nitrato y el rendimiento de eliminación del reactor con relleno de madera.

El caudal másico, ha tenido un comportamiento similar a la velocidad volumétrica de eliminación. A partir de su cálculo (Ecuación 4) se ha observado que este depende de las concentraciones de entrada, de salida y del caudal. Dado que las concentraciones de entrada son iguales en los dos Runs, las dos variables distintas son la concentración de salida y el caudal.

Aquí también se ha podido observar que hay un comportamiento opuesto, pero esta vez entre la concentración de nitrato eliminada y el caudal. Cuando el caudal es menor, la concentración eliminada es mayor, y viceversa. Esto hace que se mantenga aproximadamente constante el caudal másico.

En este caso también se vería si hay problemas de transferencia de materia ya que el caudal másico descendería porque la cantidad de nitrato eliminado sería menor de la que debería.

El cálculo del caudal másico se muestra a continuación:

$$C = (C_i - C_e) \cdot Q \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde C es el caudal másico de nitrato eliminado (mg N-NO₃/día), C_i y C_e son las concentraciones de nitrato de entrada y salida respectivamente (mg N-NO₃/L) y Q es el caudal de entrada (L/d).

El cálculo de la velocidad volumétrica de eliminación de nitrato se muestra a continuación:

$$R = \frac{C_i - C_e}{HRT} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde R es la velocidad volumétrica de eliminación de nitrato (mg N-NO₃/(L·día)), C_i y C_e son las concentraciones de nitrato de entrada y salida respectivamente (mg N-NO₃/L) y HRT es el tiempo de residencia en el reactor (días).

Si se comparan estos resultados con los obtenidos en (W.D. Robertson, 2010), las velocidades obtenidas en este reactor con relleno de madera concuerdan con las obtenidas en el artículo. En él, trabaja a diferentes concentraciones de entrada con madera de pino como relleno en el reactor. Una concentración de entrada en la que trabaja es de 23.7 mg N-NO₃/L donde obtiene una velocidad de desnitrificación de 20.7 mg N-NO₃/(L·día), y otra concentración de entrada a la que trabaja es de 48.8 mg N-NO₃/L donde obtiene una velocidad de desnitrificación de 26 mg N-NO₃/(L·día). Estos resultados demuestran que la velocidad volumétrica obtenida en este experimento con una concentración de entrada de aproximadamente 31 mg N-NO₃/L, es viable ya que se encuentra dentro del rango de velocidades obtenidas en el artículo donde la concentración de entrada de este experimento también se encuentra dentro del rango de concentraciones de entrada de 20.7 mg N-NO₃/(L·día) y 26 mg N-NO₃/(L·día).

3.2.2. Reactor con relleno de espuma de poliuretano

Mediante el muestreo diario de las entradas y salidas del reactor, se han analizado las concentraciones de nitrato de entrada y salida. A partir de las concentraciones de salida obtenidas, se ha podido observar que hay un período inicial del día 0 al día 15 que las concentraciones obtenidas no se mantienen aproximadamente constantes a lo largo de los días (Fig. 5). Las causas de ese comportamiento pueden ser las mismas que se explican en el experimento del reactor con relleno de madera.

Pasado este período, ya se han mantenido aproximadamente constantes dado que el sistema ya se ha estabilizado. Esta estabilización durante el primer período de estudio (Run 1), se mantiene del día 16 al día 23 ya que el caudal de entrada se mantiene constante con las mismas concentraciones de entrada (Tab. 6).

El segundo período de estudio (Run 2) se lleva a cabo del 24 al 55, donde el caudal de entrada se ha triplicado respecto al del primer período de estudio (Tab 6).

A partir del día 56 al 59, se lleva a cabo el tercer período de estudio (Run 3), donde el caudal de entrada se ha duplicado respecto al caudal del primer período de estudio (Tab. 6).

Del primer período de estudio al segundo, el caudal de entrada se ha triplicado, aumentando así el tiempo de residencia, es por ello que se ha obtenido una concentración más alta de salida y por lo tanto un porcentaje de eliminación menor, siendo el del caudal inicial de 94.61% (Run 1) y el del segundo caudal, del 35.93% (Run 2) (Tab. 6).

Del segundo período de estudio al tercero, el caudal de entrada se ha duplicado respecto al Run 1, aumentando así el tiempo de residencia respecto al Run 2 ya que el caudal de entrada es menor. Es por ello que se ha obtenido una concentración más baja de salida respecto al Run 2 y por lo tanto un porcentaje de eliminación mayor, siendo el del segundo caudal de 35.93% (Run 2) y el del segundo caudal, del 55.57% (Run 3) (Tab. 6).

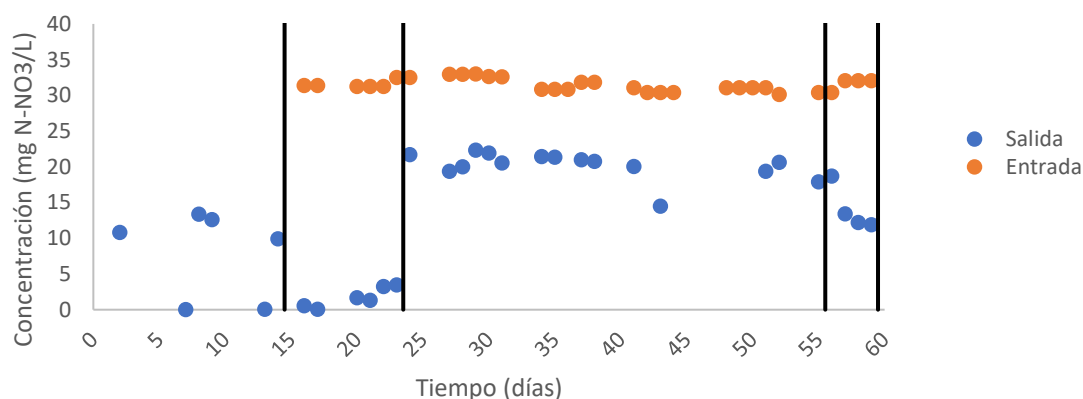


Figura 5. Concentraciones de $N-NO_3$ de la entrada y la salida en función del tiempo en el reactor con relleno de espuma de poliuretano.

A partir de los datos obtenidos, se ha calculado la velocidad volumétrica de eliminación de nitrato (Ecuación 4) para cada uno de los dos caudales de entrada con los que se trabaja a partir de la media de las concentraciones del influente, del efluente y del tiempo de residencia.

En el primer caudal de trabajo (Run 1), se ha obtenido una velocidad volumétrica de eliminación de 30.87 mg $N-NO_3$ /(L·día), en el segundo caudal (Run 2) de 35.18 mg $N-NO_3$ /(L·día), y en el tercer caudal (Run 3) de 36.44 mg $N-NO_3$ /(L·día), como se puede observar en la tabla 6.

El valor obtenido en las velocidades volumétricas de los dos segundos Runs, son prácticamente idénticos. Este caso, el comportamiento observado de las velocidades volumétricas de eliminación es similar al que se ha visto anteriormente en el caso de las velocidades volumétricas obtenidas en el reactor con relleno de madera.

También se ha podido extraer de estos datos que la concentración de salida del Run 3 (Tab. 6) es más baja que la del Run 2, pero suficientemente alta como para no presentar problemas de transferencia de materia ya que eso se vería reflejado en la velocidad volumétrica de eliminación, con un descenso de la misma respecto a la del Run 2.

En el caso del Run 1, sí que se ha visto un descenso en la velocidad volumétrica de eliminación respecto al Run 2 y 3. Esto puede ser debido a que la concentración de salida del reactor en el Run 1 es muy baja, y esto hace que surjan problemas de transferencia de materia. En los otros dos casos, la concentración de salida era distinta, pero la velocidad volumétrica de eliminación era la prácticamente la misma, de ahí podemos deducir que lo que limitaba la velocidad volumétrica de eliminación, era la propia velocidad de reacción ya que, con diferentes

concentraciones de salida, la concentración seguía siendo suficientemente alta para que, aun habiendo problemas de transferencia de materia, el nitrato estuviese en una concentración excesiva.

En el caso del Run 1, la concentración de salida es muy pequeña y la velocidad volumétrica de eliminación no es igual a la de los otros dos Runs. De ahí ha podido deducir que el problema en este caso es que lo que limita la velocidad volumétrica de eliminación es la transferencia de materia ya que la velocidad desciende, y eso es debido a que la concentración en el interior de la célula es menor que la concentración a la cual trabaja a velocidad de los otros dos casos.

	Influente	Efluente	Caudal	HRT	Velocidad volumétrica de eliminación	Caudal másico eliminado	Rendimiento de eliminación
	mg N-NO ₃ /L	mg N-NO ₃ /L	L/día	días	mg N-NO ₃ /(L·día)	mg N-NO ₃ /día	%
Run 1	31.48±0.49	1.70±1.38	1.7	0.96	30.87±1.24	50.63±2.03	94.61±4.33
Run 2	31.74±1.02	20.17±1.95	5.1	0.32	35.18±5.38	58.54±8.83	35.93±5.65
Run 3	31.63±0.84	14.05±3.17	3.4	0.48	36.44±8.27	59.76±13.57	55.57±11.47

Tabla 6. Cálculo para la obtención de la velocidad volumétrica de eliminación y el rendimiento de eliminación del reactor con relleno de espuma de poliuretano.

El caudal másico, ha tenido un comportamiento similar a la velocidad volumétrica de eliminación. A partir de su cálculo (Ecuación 3) se ha observado que este depende de las concentraciones de entrada, de salida y del caudal. Dado que las concentraciones de entrada del Run 1, 2 y 3 son iguales, las dos variables distintas son la concentración de salida y el caudal.

Aquí también se ha podido observar que hay un comportamiento opuesto, pero esta vez entre la concentración de nitrato eliminada y el caudal. Cuando el caudal es menor, la concentración eliminada es mayor, y viceversa. Esto hace que se mantenga aproximadamente constante el caudal másico en el Run 2 y 3 ya que la velocidad volumétrica se mantiene sin descender.

En este caso, también se vería si hay problemas de transferencia de materia ya que el caudal másico descendería porque la cantidad de nitrato eliminado sería menor de la que debería. Este es el caso del Run 1, donde se aprecia este descenso del caudal másico eliminado.

3.3. Análisis de la eliminación del nitrito

3.3.1. Reactor con relleno de madera

Igual que con el análisis del nitrato, se ha podido observar que, hasta el día 20, los resultados obtenidos de concentración de nitrito, no siguen ninguna tendencia. A partir de ese punto, las concentraciones de entrada y de salida son prácticamente idénticas hasta llegar a puntos donde son exactamente las mismas. La obtención de estos valores, puede ser debido a los problemas mencionados anteriormente en el caso de la concentración de nitrato durante los primeros días de funcionamiento del reactor con relleno de madera. A lo largo de todo el experimento, también puede haber una posible entrada de nitrato disuelto en el agua que se usa para preparar el medio de agua sintética, justificando así, las concentraciones detectadas.

En relación al nitrito que se encuentra en la entrada, no se le ha encontrado un sentido a no ser que haya error de medición por parte de la cromatografía iónica, un error en la toma de muestra

o que la cromatografía iónica detecte como nitrito otro tipo de molécula, ya que en ningún momento se añade ninguna sal de nitrito a el agua sintética.

En la salida puede ser factible encontrar restos de nitrito ya que se genera en el proceso de desnitrificación, pero es extraño encontrarlo ya que se consume rápidamente si está presente en el medio, por eso se encuentra en pequeñas concentraciones cercanas al cero en la salida, obteniendo así una correcta desnitrificación (al menos desde el punto de vista del análisis del nitrito). No obstante, se tiene que considerar que, así como las concentraciones de nitrito de la entrada han podido ser errores tal y como se ha explicado anteriormente, las concentraciones de salida errores también, pudiéndose haber llevado a cabo en el análisis de las concentraciones de salida, dando la misma credibilidad a las concentraciones de salida.

En relación a los dos caudales de entrada con los que se trabaja a lo largo del experimento, se ha observado que no afecta a la concentración de salida del nitrito ya que esta, o es cero, o se mueve siempre alrededor de 5 mg N-NO₂/(L·día) (Fig. 6). La misma deducción se puede llevar a cabo con las concentraciones de entrada de nitrito ya que se encuentran el límite de detección y que no se añade ninguna sal de nitrito en el agua sintética.

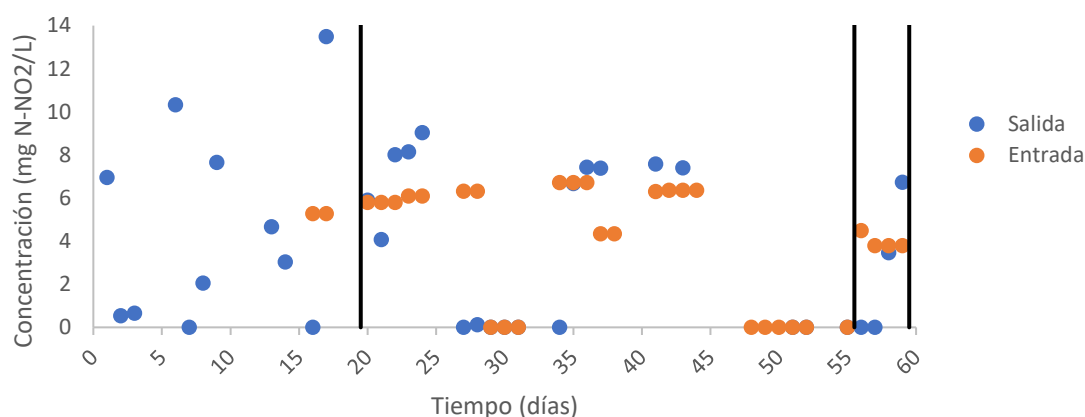


Figura 6. Concentraciones de N-NO₂ de la entrada y la salida en función del tiempo en el reactor con relleno de madera.

3.3.2. Reactor con relleno de espuma de poliuretano

Igual que con el análisis del nitrato, se ha podido observar que, hasta el día 16, los resultados obtenidos de concentración de nitrito, no siguen una tendencia. A partir de ese punto, las concentraciones de entrada y de salida son prácticamente idénticas. Estos valores tendrían la misma justificación que en el caso de las concentraciones de nitrito obtenidas los primeros días de funcionamiento del reactor con relleno de madera.

Sucede algo similar al caso del reactor de relleno de madera, se han obtenido concentraciones de nitrito en la entrada que solo pueden ser debido a un error en el muestreo, a un error de análisis de la cromatografía iónica o que la cromatografía iónica detecte como nitrito otro tipo de molécula, ya que en el agua sintética no hay ninguna sal que contenga nitrito.

En el caso de la detección de bajas concentraciones de nitrito en la salida, es factible dado que este se produce como un compuesto intermedio y puede no consumirse el 100% del nitrito producido, pero es extraño encontrarlo ya que se consume rápidamente si está presente en el medio. También puede ser debido a errores de muestreo o del análisis mediante el cromatógrafo iónico.

Dado que las concentraciones de salida de nitrito son muy bajas, se puede deducir que hay un buen proceso de desnitrificación, al menos desde el punto de vista del análisis del nitrito (Fig. 7).

No obstante, se ha observado que los tres cambios de caudal con los que se trabaja a lo largo del experimento, no se ven reflejados con variaciones de concentración en la salida. Por lo tanto, esto da más peso a la hipótesis de que la detección de nitrito en la entrada y en la salida sea debido a errores de muestreo o de análisis y no a una buena desnitrificación (en el caso de las concentraciones de salida).

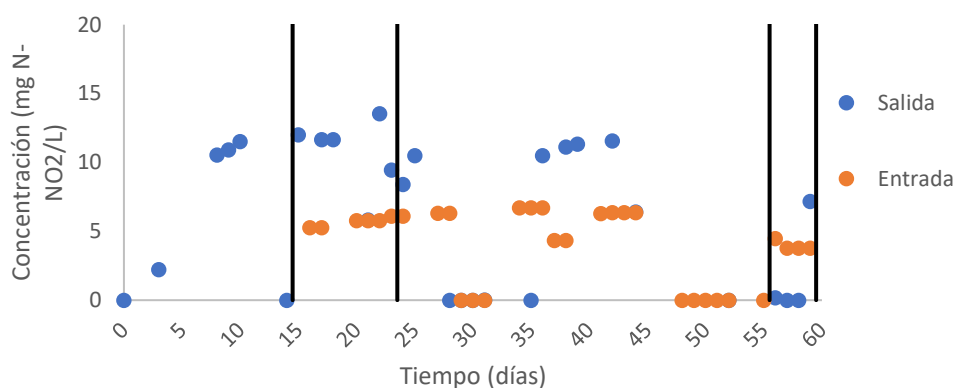


Figura 7. Concentraciones de N-NO₂ de la entrada y la salida en función del tiempo en el reactor con relleno de espuma de poliuretano.

3.4. Análisis TOC

A partir de los análisis del TOC (carbono orgánico total) del agua sintética, de las corrientes de salida de cada reactor y del acetato de entrada se ha podido comparar el TOC que se encuentra en la salida del reactor, con el TOC que se tendría que encontrar en la salida si se sigue la estequiometría de la reacción.

Para obtener la cantidad de acetato que se tiene que consumir estequiométricamente, primero se ha calculado la concentración molar de nitrato que hay en el agua sintética a partir de la concentración obtenida por cromatografía iónica en mg/L. Luego, a partir de la relación estequiométrica, por cada 8 moles de nitrato, se consumen 5 moles de acetato (Ecuación 1). Finalmente se ha pasado de concentración molar de acetato a concentración en mg/L.

Una vez sabida la cantidad de acetato que será consumida, se resta a la concentración de entrada de acetato y se ha obtenido la concentración de salida según la estequiometría de la reacción. Para facilitararlo, se han cambiado las unidades de mg de acetato a mg de TOC. Este factor de conversión es explicado seguidamente.

Para saber la concentración de TOC proveniente del acetato en el reactor, se ha analizado una muestra del recipiente que contenía una solución de acetato de 5 g/L y se ha calculado la relación mg TOC/mg acetato (Tab. 4) tal y como se muestra a continuación:

$$\text{Relación } \frac{\text{mg TOC}}{\text{mg acetato}} = \frac{C_{\text{TOC botella}}}{C_{\text{acetato botella}}} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde $C_{\text{TOC botella}}$ es la concentración de TOC de la muestra tomada de la botella que contiene el acetato (mg TOC / L), y $C_{\text{acetato botella}}$ es la concentración de acetato en la botella (mg acetato / L).

Una vez encontrada la relación, se ha usado este factor de conversión para multiplicarlo por la concentración de acetato en el reactor (Tab 1), obteniendo así la concentración de acetato en mg TOC/L.

	TOC (mg/L)	IC (mg/L)	TC (mg/L)	TN (mg/L)	Relación mg TOC /mg Acetato
Botella (1)	1194.703	4.160	1198.863	0.704	0.239
Botella (2)	1428.411	8.768	1437.178	0	0.286
Botella (3)	1441.640	3.762	1445.402	0.028	0.288

Tabla 7. Cálculo de la relación de miligramos de TOC por miligramo de acetato.

Una vez hecho esto, se obtiene una comparación del acetato en la salida del reactor de espuma y el acetato que tendría que salir según la estequiometría de la reacción (Ecuación. 1). Solo se compara el acetato de salida en el reactor de espuma (Fig. 8), ya que en el de madera, la DQO es la propia madera y se desconoce la estequiometría de la reacción del nitrato con la madera.

En la figura 8 se puede apreciar que la concentración de salida del reactor con relleno de espuma (acetato de salida experimental) es menor que la concentración de acetato de salida calculada a partir de la estequiometría de reacción suponiendo que se consumiese todo el nitrato que entra en el reactor (acetato de salida teórica). Eso es debido a que en el reactor hay un crecimiento celular y este también consume el acetato como fuente de carbono para el propio crecimiento.

El acetato consumido estequiométricamente se ha calculado mediante la resta del acetato de entrada con el de la salida estequiométrica.

También se ha podido observar que el medio mineral de entrada (agua sintética) tiene un valor de TOC que no debería ya que no se le añade ningún compuesto orgánico. Pero dentro de este medio, hay una alta concentración de EDTA, proveniente del medio micromineral, que contiene una gran cantidad de carbono ya que de su peso molecular (292.24 g/mol), 120 g son de carbono. Esto puede hacer que, en el análisis del TOC, detecte al carbono del EDTA (o al menos a parte de él) como TOC.

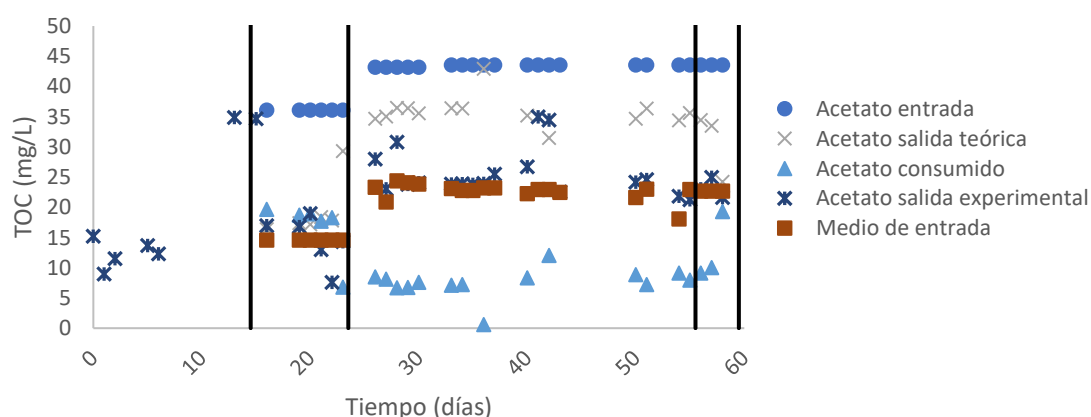


Figura 8. Comparación entre las concentraciones de TOC obtenidas de las entradas y salidas, y las estequiométricamente calculadas.

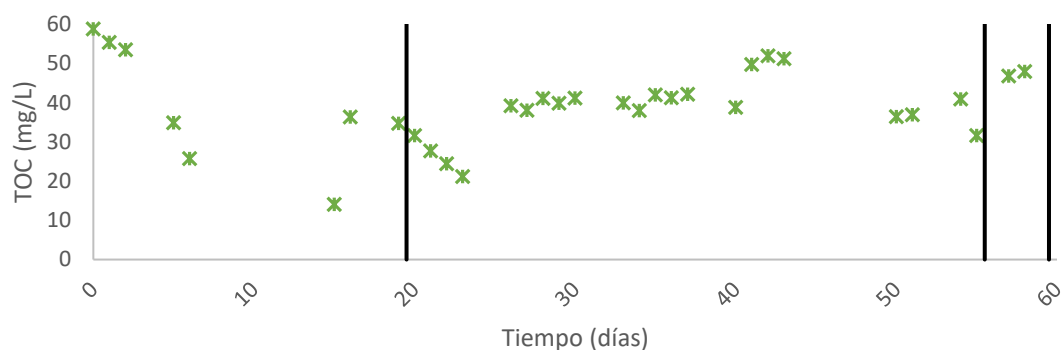


Figura 9. TOC de la concentración de la salida del reactor con relleno de madera.

En la figura 9 se observa el TOC de salida del reactor con relleno de madera. Se puede observar que este tiene una concentración de TOC mucho más alta que el reactor con relleno de espuma de poliuretano aún trabajando a concentraciones de salida similares tal y como se puede apreciar en las tablas 2 y 3. Esto es debido a que gran parte de la madera que se disuelve en el agua, no es degradada por los microorganismos desnitrificantes pero al ser materia orgánica, es detectada como TOC. Esto es un hecho que se puede ver a simple vista en el color de la salida del reactor con relleno de madera (Ilustración 2).



Figura 10. Muestras del efluente del reactor con relleno de madera (izquierda) y del efluente del reactor con relleno de espuma de poliuretano (derecha).

3.5. Análisis TN

A partir del análisis del TN (nitrógeno total), se ha podido corroborar mediante este segundo análisis que los cambios de caudal llevados a cabo en los dos reactores han afectado en la cantidad de nitrógeno detectado en la salida de cada uno de ellos.

En el caso del reactor con relleno de madera, se ha podido apreciar que a partir del día 27 ya se mantiene la concentración de nitrógeno total estable hasta el día 56, que es cuando ya le afecta el cambio de caudal producido el día 55. A partir del día 56 se observa una reducción de la concentración de TN y una rápida estabilización de ella (Fig. 11).

En el caso del caudal inicial de agua sintética de entrada (Run 1a), se observa, del día 27 al 55, una concentración media de entrada de 26.09 mg/L de TN (Tab. 8). Una vez hecho el primer cambio de caudal (Run 2a) del día 56 al 59, este tiene una concentración de TN menor al período tratado con el caudal inicial, siendo este de 15.99 mg/L de TN (Tab. 8). Eso es debido a que, al reducir el caudal a la mitad, el tiempo de residencia aumenta en el reactor, aumentando así el rendimiento de eliminación del nitrato tal y como se muestra previamente, y obteniendo una concentración de TN menor en la salida.

En el caso del reactor con relleno de espuma de poliuretano, se han podido observar los tres caudales con los que se trabaja a lo largo del experimento. El primero, que es el inicial (Run 1b), va del día 17 al 23; el segundo (Run 2b), va del día 24 al 55 y el tercero (Run 3b) va del día 56 al 59, tal y como se puede observar en la figura 11.

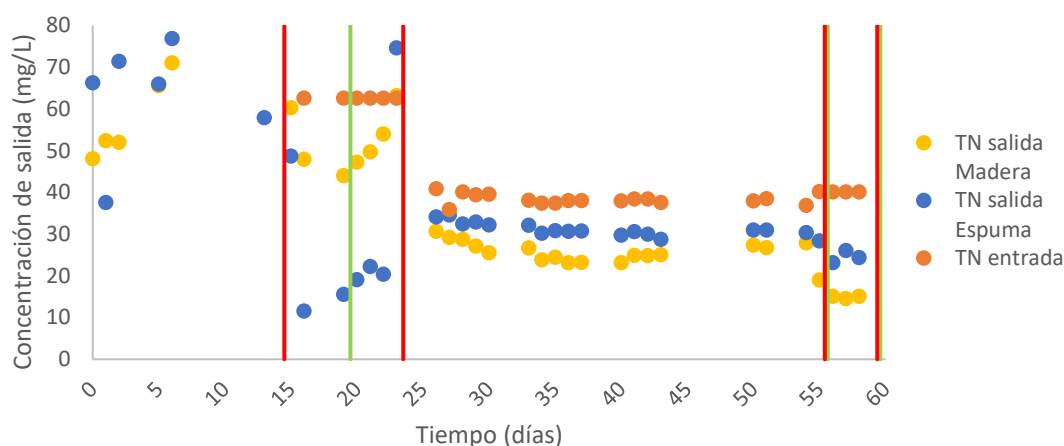


Figura 11. Concentración de nitrógeno total del agua sintética de entrada y de las salidas de los reactores a lo largo del tiempo. Los tiempos entre las franjas rojas representan los períodos de experimentación del reactor con relleno de espuma de poliuretano, los tiempos entre las verdes, los del reactor con relleno de madera.

En el caudal del Run 1b, la media de TN es de 17.81 mg/L (Tab. 8). En el caudal del Run 2b, la concentración de TN aumenta, obteniendo una media de 31.36 mg/L, ya que el caudal se ha triplicado respecto al precedente, y esto ha hecho que el tiempo de residencia sea menor, reduciendo el porcentaje de eliminación de nitrato en el medio, tal y como se muestra previamente. Finalmente, en el Run 3b, este caudal se ha reducido hasta ser el doble del inicial, haciendo que la concentración media de TN, que es de 25.53 mg /L, se mantenga entre las dos concentraciones medias de los dos caudales anteriores. Este cambio ha hecho que el tiempo de residencia aumente respecto al caso precedente, pero sea mayor que el inicial, obteniendo así un porcentaje de eliminación que se encuentra entre los valores de los dos casos precedentes.

El TN se calcula a partir, principalmente, de nitrato y amonio, pero al ser la concentración de nitrato 21 veces mayor que la del amonio, se puede considerar que la mayor parte del nitrato detectado es nitrato. Es por eso que se hace referencia a los porcentajes de eliminación cuando esos están calculados a partir del nitrato exclusivamente.

	TN (mg/L)		TN (mg/L)
Run 1a	26.09±2.27	Run 1b	17.81±4.23
Run 2a	15.99±2.08	Run 2b	31.36±1.55
		Run 3b	25.53±2.26

Tabla 8. Concentraciones medias de nitrógeno total obtenidas en cada caudal que se ha trabajado. Los caudales "a" son los del reactor con relleno de madera y los caudales "b" son los del reactor con relleno de espuma de poliuretano.

El comportamiento inicial de los dos reactores puede ser debido a las causas comentadas anteriormente como problemas en la alimentación, falta de control del sistema, capacidad de adsorción de la madera, aun se encuentra en el período de puesta en marcha y estabilización del sistema, etc.

3.6. Evaluación económica

3.6.1. Reactor con relleno de madera

A partir de las velocidades volumétricas de eliminación obtenidas anteriormente en el reactor con relleno de madera, se ha obtenido un volumen total de reactor para que, en la salida, la concentración de nitrato sea de 7.12 mgN-NO₃/L a partir de la concentración del influente (rio Foix) que ha sido simulada durante todo el experimento. Sumando la concentración de amonio que ya se encuentra en el rio, esta concentración no supera los 10 mg N/L, que es lo marcado por la legislación.

Sabiendo que el caudal medio del rio es de 280 L/s, partir de ello y la velocidad volumétrica de eliminación media del Run 1 y Run 2 de la tabla 2, de las cuales se ha hecho una media, se itera con el tiempo de residencia hasta encontrar una concentración de nitrato aceptable (Tab. 9). Entonces se obtiene un volumen total de reactor de 24192 m³.

Influente	Efluente	Caudal	HRT	Velocidad volumétrica de eliminación	Volumen total reactor
mg N-NO ₃ /L	mg N-NO ₃ /L	L/día	Días	mg N-NO ₃ /(L·día)	(m ³)
32.26	7.12	24192000	1	25.14	24192

Tabla 9. Cálculo del volumen total de reactor necesario para tratar la concentración de NO₃ del influente y poder obtener la concentración deseada en el efluente.

Una vez conocido el caudal del rio, se ha procedido a la estimación económica de las bombas mediante el método de correlaciones de Sinnott-Towler (Sinnott & Towler, 2007):

$$C_e = \alpha + b \cdot S^n \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

C_e: es el coste del equipo en dólares americanos

b, α y n: son constantes que dependen del tipo de equipo

S: es el parámetro característico del equipo, que se encuentra entre unos máximos y unos mínimos para poder usar la correlación.

El material de las bombas es de acero inoxidable AISI 304, cosa que incrementa con un factor de 1.3 el precio de los equipos (Tab. 10).

Para calcular el coste de los reactores, debido a que el volumen total del reactor será de 24192 m³, se deberán construir 5 reactores de 4840 m³, haciendo que el volumen final construido sea de 24197 m³. A partir de las dimensiones de cada reactor, se ha calculado la superficie de cada reactor y se ha multiplicado por un factor de coste por unidad de m² (Sánchez Martínez, P., 2011), obteniendo así el coste total de los reactores construidos con hormigón. Estos constan de una base y una pared cilíndrica cada uno, además están abiertos a la atmósfera, es decir, sin techo.

Reactor de madera		Bombas	
Altura (m)	3	Unidades	4
Radio (m)	22.66	α	6900
Volumen por reactor (m ³)	4839.39	b	206
Superficie por reactor (m ²)	2040.26	n	0.6
Número total de reactores	5	S (L/s)	126
Volumen total de reactor (m ³)	24196.97	Factor de corrección por el material	
Superficie total de reactor (m ²)	10201.31	Acero inoxidable AISI 304	1.3
Coste unitario (€/m ²)	57	Coste (\$)	55382.617
Coste total €	581474.70	CEPCI 2018	603.1
CEPCI 2018	603.1	CEPCI 2007	509.7
CEPCI 2011	585.7	Conversión de \$ a €	0.9
Coste final €	598749.18	Coste actual (€)	58978.0864

Tabla 10. Cálculo del coste de los equipos principales para el tratamiento de desnitrificación del río.

Una vez obtenido el coste de cada equipo, ha habido que actualizarlo ya que el valor obtenido correspondería al año 2011 en el caso del reactor, y al año 2007 en el caso de las bombas. Así que con el CEPCI (Chemical Engineering Plant Cost Index) del 2007, del 2011 y el del 2018, se ha actualizado al precio de mercado actual (Chemical Engineering Essentials For The CPI Professional, diciembre 2019) y finalmente convertido a euros.

Seguidamente a partir del coste total de los equipos, se ha usado el método Vian (Vian, 1991) para calcular los costes de las diferentes partidas para la construcción del complejo (Tab. 11).

Para el coste de la compra del terreno, terreno se ha buscado el precio de un solar por metro cuadrado por el municipio de Castellet y la Gornal para tener una referencia del precio de un solar de grandes dimensiones. Este precio ha sido de 48 €/m² (Habitacalia, enero 2020), y siendo el terreno necesario de solar de 9000 m², se obtiene un coste final de 432000 €.

Método Vian (Miles de €)	
Coste total de equipos	640.45
Instalación	224.16
Tuberías y válvulas	384.27
Instrumentación	64.05
Instalación eléctrica	96.07
Terreno	432
Instalaciones auxiliares	160.11
Proyecto, dirección de montaje y dirección de obra	272.13
Contratista	81.64
Gastos no previstos	163.28
Coste total	1877.71

Tabla 11. Cálculo de los costes del proyecto según el método Vian para el reactor con relleno de madera.

Se ha obtenido un coste final de construcción e instalación de unos 1.9 millones de euros aproximadamente.

La puesta en marcha se considera que tiene un coste de aproximadamente un 5% del coste total del método Vian, es decir, 93885 €.

Finalmente, una vez se lleva a cabo la puesta en marcha, quedan por calcular los costes generados anualmente. Estos son la remuneración de los empleados, los servicios utilizados por el complejo y las astillas de madera de pino.

En el caso de la remuneración de los empleados del complejo, se ha obtenido un coste total anual de 205000 € (Tab. 12), teniendo en cuenta el coste asociado a la seguridad social (Seguridad Social, enero 2020).

	Número	Sueldo neto anual individual (€)	Retención por la SS (€)	Coste anual (€)	Coste total anual (€)
Coordinador	1	53480	16520	70000	205000
Operario	3	34380	10620	135000	

Tabla 12. Cálculo del salario anual de los empleados del complejo.

En el caso de las astillas de madera, para no perder efectividad en los reactores, se tendrían que renovar totalmente cada 4 años. Lo que se ha decidido hacer es ir renovando cada año el 25% en volumen del reactor con un añadido de astillas nuevo. Sabido el volumen total de reactor, se ha obtenido una cantidad total anual de unas 2600 toneladas (Tab. 13).

Volumen total de reactor (m ³)	Densidad astillas (kg/m ³)	Cantidad anual de astillas (kg)	Precio (€/kg)	Precio total anual (€)
24200	424.6	2568830	0.048	123303.84

Tabla 13. Cálculo de la cantidad anual total de astillas de madera necesarias para llevar a cabo el proceso de desnitrificación.

Para saber el coste de esta cantidad de madera astillada, se ha buscado el precio de mercado y se ha optado por el más pesimista que es de 0.048 €/kg de madera de pino seca (Milanuncios, enero 2020). A partir de aquí se ha obtenido un coste anual de 123304 € (Tab. 13).

Finalmente, por lo que correspondería a los servicios utilizados en el complejo, el mayormente usado es la electricidad para las bombas. Conociendo las tarifas de Endesa para empresas, se ha hecho una estimación de lo que costaría suministro anual (Tab. 14). Para saber kW de potencia de cada bomba, se ha ido a un catálogo de bombas y se ha buscado una bomba centrífuga que bombee el mismo caudal que estas, pudiendo obtener así una potencia cercana a la real con la que hacer la aproximación (Torres Servicios Técnicos, enero 2020).

Se ha elegido la tarifa de >100 kW de Endesa (ENDESA, enero 2020) ya que solo las bombas consumen unos 90 kW y con el resto de la instalación se podría llegar a los 100 kW o más.

kW	Unidades	kW totales	kWh	Precio (€/kWh)	Coste anual (€)
22	4	88	192720	0.102336	19722.19

Tabla 14. Cálculo del coste asociado al consumo eléctrico.

Con toda esta estimación económica, se han obtenido los costes iniciales de construcción e instalación del complejo donde se incluye la puesta en marcha, y los costes anuales provenientes de la compra de astillas, los empleados y los servicios (Tab. 15).

Coste inicial total (€)	Coste anual total (€)
2464806.69	348026.034

Tabla 15. Coste final para llevar a cabo el proyecto y coste anual total para el mantenimiento y buen funcionamiento del complejo.

Toda esta estimación económica de los reactores con relleno de madera tiene muchos puntos que hacen difícil su viabilidad económica. Que el relleno sea de madera, encarece mucho el proyecto ya que el volumen a rellenar es demasiado grande, haciendo necesaria una gran cantidad de madera que no se podría asumir fácilmente como coste si el proyecto se llevase a cabo. Aun así, para reducir el coste, se ha decidido reducir la frecuencia de cambio de relleno de cada 6 meses que iba a ser inicialmente a cada 4 años, pero aun así el coste sigue siendo demasiado elevado como para poder asumirlo.

Por lo tanto, se puede deducir que el proyecto llevado a cabo con los reactores con relleno de madera es prácticamente inviable debido a el coste anual que suponen y que aun siendo el mantenimiento menor ya que no habría que añadir ningún componente orgánico diariamente, tiene una viabilidad económica dudosa.

3.6.2. Reactor con relleno de espuma de poliuretano

En este caso se han calculado los costes relacionados con la construcción y mantenimiento de un complejo de desnitrificación, pero con varios reactores con relleno de espuma de poliuretano a partir de los datos obtenidos en el estudio experimental.

Los costes asociados al personal, a las bombas y a los servicios se mantiene igual, lo único que varía es el coste de los reactores y de su relleno.

Primero se ha calculado el volumen total de reactor que haría falta para obtener una concentración de salida similar a la del reactor con relleno de madera, dejando margen para otros compuestos nitrogenados como el nitrito y el amonio que, sumándolos a la concentración de nitrato de salida, no lleguen a superar el límite legal de 10 mg N-NO₃/L (Tab. 16).

Influyente	Efluente	Caudal	HRT	Velocidad volumétrica de eliminación	Volumen total reactor
mg N-NO ₃ /L	mg N-NO ₃ /L	L/año	días	mg N-NO ₃ /(L·día)	(m ³)
32.258	7.193	24192000	0.73	34.335	17660.16

Tabla 16. Cálculo del volumen total de reactor necesario para obtener la concentración de nitratos de salida deseada.

Para calcular el coste de los reactores se han seguido los mismos pasos que para el cálculo de los reactores con relleno de madera, trabajando con volúmenes típicos y calculando su coste a partir de la superficie de cada reactor (Tab. 17).

Reactor de espuma	
Altura (m)	3
Radio (m)	19.36
Volumen por reactor (m ³)	3532.50
Superficie por reactor (m ²)	1542.43
Número total de reactores	5
Volumen total de reactor (m ³)	17662.49
Superficie total de reactor (m ²)	7712.13
Coste unitario (€/m ²)	57
Coste total €	439591.55
CEPCI 2018	603.1
CEPCI 2011	585.7
Coste final €	452650.95

Tabla 17. Costes asociados a la construcción de los reactores con relleno de espuma.

A partir del coste de los reactores y de las 4 bombas, se han calculado, con el método Vian (Tab 18), los costes de las diferentes partidas para la construcción del complejo (Vian, 1991). El coste de las bombas y del terreno es el mismo que en el caso de los reactores con relleno de madera.

Para calcular el coste de terreno, se ha usado el mismo coste por metro cuadrado que en el caso anterior, pero la superficie es menor ya que los reactores son de menor volumen. La superficie total del terreno en este caso ha sido de 6500 m², debido a una menor superficie ocupada por los reactores, con un coste de 312000 €.

Método Vian (Miles de €)	
Coste total de equipos	498.57
Instalación	174.5
Tuberías y válvulas	299.14
Instrumentación	49.86
Instalación eléctrica	74.79
Terreno	312
Instalaciones auxiliares	124.64
Proyecto, dirección de montaje y dirección de obra	206.99
Contratista	62.1
Gastos no previstos	124.2
Coste total	1428.2

Tabla 18. Cálculo de los costes del proyecto según el método Vian para el reactor con relleno de espuma de poliuretano.

Se ha obtenido un coste final de construcción e instalación de unos 1.43 millones de euros.

A continuación, se ha calculado el coste del relleno, es decir, de la espuma de poliuretano a partir del su precio de mercado que es de unos 300 €/m³. A diferencia de la madera como relleno, la espuma no tendría una vida útil muy alta, unos 20 años, así que no se verá reflejado su coste en el coste total anual sino en el coste inicial total (Tab. 19).

Volumen total de reactor (m ³)	Porosidad espuma	Volumen de espuma (m ³)	Coste (€/m ³)	Coste final (€)
17680	0.965	17056	300	5116800

Tabla 19. Coste total de la espuma de poliuretano.

Por otra parte, también hay que tener en cuenta el coste del acetato de sodio que hay que añadir anualmente para poder llevar a cabo la desnitrificación (Tab. 20) a partir de la concentración necesaria que se ha obtenido en la fase experimental del estudio. En este caso se ha cogido un valor medio del coste de acetato ya que su coste oscila alrededor de 0.6 €/kg (Made-in-China, enero 2020).

Caudal anual (L/año)	Concentración acetato necesaria (mg/L)	Kg de acetato anuales	Coste acetato (€/kg)	Coste total anual €
24192000	151.16	3656.93	0.6	2194.15646

Tabla 20. Coste anual del acetato de sodio.

Finalmente, obtenidos todos los costes asociados a los reactores con relleno de espuma de poliuretano, se ha podido calcular el coste inicial total y el coste anual total en relación a estos (Tab. 21).

Coste inicial total (€)	Coste anual total (€)
6616407.73	226916.35

Tabla 21. Coste inicial total y anual total respecto a los reactores con relleno de espuma de poliuretano.

El coste inicial total obtenido se puede observar que es mucho mayor que el de los reactores de madera. Eso es principalmente debido a que la espuma de poliuretano es muy cara, ya que 5 millones solo son en concepto de espuma de poliuretano. También hay que mencionar que esta espuma tiene una vida de más de 20 años, pero aun así sigue siendo más barato llevar a cabo el proyecto ya que la espuma tendría que tener una vida de más de 34 años para que, a partir de entonces, pasase a ser más viable económicamente el proyecto de los reactores con relleno de espuma de poliuretano.

El acetato también se podría conseguir de la bolsa de subproductos de la Generalitat de Catalunya a coste prácticamente 0, pero, aun así, en el coste de los reactores con relleno de espuma no se apreciaría un gran cambio.

4. Conclusión

En el estudio, las velocidades volumétricas de eliminación del reactor con relleno de madera, han sido prácticamente las mismas dado que la concentración de nitrato de entrada en los dos Runs es la misma y que las concentraciones de salida no han sido lo suficientemente pequeñas como para mostrar problemas de transferencia de materia. En el caso del reactor con relleno de espuma de poliuretano, las velocidades en el Run 2 y 3 han sido las mismas ya que la concentración de nitrato de entrada es la misma y la concentración de salida no es lo suficientemente baja como para mostrar problemas de transferencia de materia, cosa que cambia en el Run 1 ya que la concentración de salida de nitrato es lo suficientemente baja como para mostrar problemas de transferencia de materia que se refleja en el descenso de la velocidad volumétrica de 3 eliminación.

Al comparar las velocidades volumétricas de eliminación de nitrato de los dos reactores, se ha podido observar que son muy distintas entre ellas, obteniendo una velocidad mucho más alta en el reactor con acetato como DQO. Esta diferencia de velocidades, ha repercutido directamente en el volumen total de reactor necesario par desnitrificar el rio Foix, que se ve en la evaluación económica.

Respecto a los porcentajes de eliminación de nitrato, se ha observado que cuanto mayor sea el tiempo de residencia, mayor es el porcentaje de eliminación.

Con el análisis del TOC se ha podido demostrar que hay un crecimiento de biomasa en el reactor ya que la concentración de acetato de salida es menor a la concentración estequiométrica

de salida debido al acetato consumido por los microorganismos desnitrificantes como fuente de carbono para su crecimiento.

En la evaluación económica se ha observado que, dado la baja velocidad volumétrica de eliminación de nitrato en el reactor con relleno de madera, el volumen necesario para obtener una desnitrificación con una concentración de nitrato de salida aceptable es excesivamente grande. Aun así, el proyecto se podría llevar a cabo, con un coste inicial de construcción e instalación del complejo, donde se incluye la puesta en marcha, de unos 2.5 millones de euros, y un coste anual proveniente de la compra de astillas, de los empleados y de los servicios de unos 348000 €.

Respecto al proyecto de reactores con relleno de espuma de poliuretano, se ha visto que el coste inicial (6.6 millones de euros) es mucho más alto que la otra alternativa, y que aun que la espuma no se cambie en más de 20 años, es demasiado cara para que pueda competir por precio con la madera como relleno, y tendría que tener una vida superior a 34 años para poder ser mejor económicamente este proyecto que el de los reactores con relleno de madera, aun teniendo un coste anual proveniente de la compra de acetato de sodio, de los empleados y de los servicios menor (227000 euros).

No obstante, la mejor opción siempre sería actuar en el foco de contaminación, es decir, que la industria de la agricultura no vertiese tantos purines para que no hubiese tanto exceso que acabasen en pantano generando la actual eutrofización.

5. Referencias

Robertson, W.D., 2010. Nitrate removal rates in woodchip media of varying age. *Ecological Engineering* 36, 1581-1587.

Mizuta, K., Matsumoto, T., Hatate, Y., Nishihara, K., Nakanishi, T., 2004. Removal of nitrite-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. *Bioresource Technology* 95, 255-257.

Sinnot, R. K., & Towler, G. (Eds.). (2007). *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. London, LDN: Butterworth-Heinemann.

Vian, A. (Ed.). (1991). *El pronóstico económico en química industrial*, Madrid, MAD: Eudema.

Sánchez Martínez, P. (2011). *Diseño de una estación depuradora de aguas residuales en zona costera contratamiento terciario para riego de campo de golf (Tesis de grado)*. Universidad de Cádiz, Cádiz, España.

Agència Catalana de l'Aigua. (2015). *Planificació de l'espai fluvial a la conca del Foix. Apèndix 02.C. Diagnosi de l'estat ecològic de l'espai fluvial a la conca del Foix*. Recuperado de: http://aca-web.gencat.cat/aca/documents/ca/publicacions/espais_fluvials/estudis/070P0001/aca_pef2015l_02C_diag_ambiental_v2.pdf

Diputació de Barcelona. (2008). *Informe final 2008: Programa de seguiment dels sistemes aquàtics de l'embassament del Foix. Cicle anual 2008*.

ENDESA, (2020, enero). *Tarifa Open Empresas*. Recuperado de: <https://www.endesaclientes.com/terminos-tarifa-open.pdf>

Torres Servicios Técnicos, (2020, enero). *Guía bombas de agua*. Recuperado de: <https://www.tstservicios.com/fichastecnicas/Bombas/Guia.pdf>

Habitaclia, (2020, enero). Solar industrial en carretera barcelona bien situado en Castellet i la Gornal. Recuperado de:

https://www.habitaclia.com/comprar-industrial-bien_situado_barcelona_15-castellet_i_la_gornal-i4670003469436.htm?f=&geo=p&from=list&lo=55

Chemical Engineering Essentials For The CPI Professional, (2019, diciembre). Chemical Engineering Plant Cost Index. Recuperado de:

<https://www.chemengonline.com/pci-home>

Made-in-China, (2020, enero). Acetato de sodio. Recuperado de:

https://es.made-in-china.com/category23_Chemicals/Acetate_uhisussss_1.html

Milanuncios, (2020, enero). Astilla ecológica para calderas. Recuperado de:

<https://www.milanuncios.com/tuning/astilla-ecologica-para-calderas-326792728.htm>

Seguridad Social, (2020, enero). Cotización / Recaudación de Trabajadores. Recuperado de:

<http://www.seg-social.es/wps/portal/wss/internet/Trabajadores/CotizacionRecaudacionTrabajadores>