



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Evaluación del proceso de post-desnitrificación tras
filtros percoladores a escala piloto

Evaluation of the post-desnitrification process after
tricking filter at pilot scale

Autor/es

Ángela Marco Salcedo

Director/es

Rosa Mosteo Abad
Itsaso Ilzarbe Senosiain

Grado en Ingeniería Química

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

2022

Evaluación del proceso de post-desnitrificación tras filtros percoladores a escala piloto

Resumen

Las actividades urbanas, agrícolas y de industria están ocasionando problemas de contaminación en el ámbito de las aguas. Uno de los principales factores es la alteración del ciclo global del nitrógeno debido a estas actividades antropogénicas.

A nivel legislativo en materia de contaminación por nutrientes, se establecen los límites de vertido de contaminantes de estos, además de caracterizarlas como zonas o no sensibles. Cada vez se tiene más en consideración estos contaminantes por lo que en un futuro los límites de vertidos de nutrientes pueden ser más exigentes poniendo de manifiesto la necesidad de analizar diversas opciones de tratamiento para poder implementar tecnologías enfocadas a reducir su concentración presente en las aguas y que sean flexibles en función de las necesidades de cada depuradora. Por lo tanto, cada vez va a ser más necesario implantar tratamientos más eficaces y económicos para reducir el impacto negativo que tiene en este caso el nitrógeno en los ecosistemas acuáticos.

Este TFG (Trabajo de Fin de Grado) tiene el objetivo principal de analizar el proceso de fangos activos para la eliminación de nitratos en una planta piloto que trata las aguas residuales de la salida de la EDAR (Estación Depuradora de Aguas Residuales) de Cintruénigo, Navarra, así como optimizar el funcionamiento de este proceso. Previamente, se analiza la influencia que tienen diversos factores ambientales y de operación que afectan a la eliminación biológica para conseguir una estabilidad en el proceso. Además, también se realiza una evaluación del presupuesto económico.

Como consecuencia de los resultados obtenidos en este trabajo, se diseñó un sistema eficaz de tratamiento biológico anóxico basado en un reactor de fangos activos para la eliminación de nitratos en aguas residuales. El tiempo de retención hidráulico final es de 1 hora y 36 minutos, eliminando $8,33 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$ de nitratos (N-NO_3) y con un caudal de entrada de $30 \text{ m}^3/\text{día}$, desnitrificando con altos rendimientos. Así mismo, se estima un coste del tratamiento, basado en el gasto eléctrico de las bombas y en reactivo, de $0,29 \text{ €/m}^3$.

El trabajo se realiza en NILSA (Navarra de Infraestructuras Locales, S.A.) en colaboración con el grupo de investigación "Agua y Salud ambiental" de la Universidad de Zaragoza, perteneciente al Instituto Universitario de Ciencias Ambientales de Aragón.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS POR COMPUESTOS NITROGENADOS.....	1
1.2.	PROBLEMAS AMBIENTALES POR COMPUESTOS NITROGENADOS EN EL AGUA.....	2
1.2.1	ACIDIFICACIÓN.....	2
1.2.2	EUTROFIZACIÓN	2
1.2.3	TOXICIDAD DE COMPUESTOS NITROGENADOS.....	3
1.2.4	EFFECTOS SOBRE LA SALUD HUMANA	4
1.3.	LEGISLACIÓN AMBIENTAL	4
1.3.1	LEGISLACIÓN ESTATAL EN EL ÁMBITO DE AGUAS RESIDUALES.....	4
1.3.2	LEGISLACIÓN AUTONÓMICA DE LA COMUNIDAD FORAL DE NAVARRA EN EL ÁMBITO DE LAS AGUAS RESIDUALES	5
1.4.	PROCESOS DE NITRIFICACIÓN-DESNITRIFICACIÓN	5
1.5.	TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE NITRATOS.....	7
2.	OBJETIVOS	8
3.	MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL	9
3.1.	ANTECEDENTES	9
3.1.1	DEPURADORA DE CINTRUENIGO	9
3.1.2	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DEL AGUA RESIDUAL.....	11
3.2.	DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA PILOTO	12
3.3.	EQUIPOS, INSTALACIÓN Y REACTIVOS	13
3.4.	CÁLCULO DE VARIABLES OPERACIONALES TEÓRICAS	15
3.5.	TOMA DE MUESTRAS.....	17
3.6.	PARÁMETROS ANALIZADOS Y MÉTODO ANALÍTICO	17
3.7.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	20
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
4.1.	PUESTA EN MARCHA	21
4.2.	PERIODOS ESTABLES DE TRATAMIENTO	23
4.3.	CONDICIONES FINALES DE OPERACIÓN	26
4.4.	ESTUDIO ECONÓMICO.....	27
4.5.	COMPARATIVA Y POSIBLES MEJORAS.....	27
5.	CONCLUSIONES.....	29
6.	BIBLIOGRAFÍA	30

ÍNDICE TABLAS

Tabla 1. Principales efectos adversos de la acidificación.....	2
Tabla 2. Principales efectos ecológicos y toxicológicos de la eutrofización cultural.....	3
Tabla 3. Requisitos para vertidos en zonas sensibles procedentes de instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas.....	5
Tabla 4. Análisis de parámetros pretratamiento EDAR Cintruénigo.	11
Tabla 5. Análisis de parámetros en la salida de EDAR Cintruénigo.	11
Tabla 6. Velocidades de desnitrificación para diferentes fuentes de carbono.	15
Tabla 7. Propiedades físico químicas del ácido acético al 80%	15
Tabla 8. Parámetros típicos en fangos activos.	15
Tabla 9. Parámetros para la obtención de los L/día de CH ₃ -COOH necesarios.	17
Tabla 10. Resultados variables teóricas operacionales.	17
Tabla 11. Parámetros de las condiciones finales de operación.....	26
Tabla 12. Parámetros de las bombas.....	27
Tabla 13. Datos para el coste del ácido acético.....	27
Tabla 14. Comparativa de parámetros teóricos y reales para un TRH de 1hora y 30minutos.....	28

ÍNDICE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Esquema básico de un proceso de fangos activos.....	8
Ilustración 2. Fotografía aérea de la EDAR de Cintruénigo junto al río Alhama.	10
Ilustración 3. Diagrama de proceso de la EDAR de Cintruénigo.....	11
Ilustración 4. Esquema planta piloto desnitrificación.	12
Ilustración 5. Planta piloto de estudio en Cintruénigo	13
Ilustración 6. Representación gráfica del análisis de nitratos a la entrada y salida de la planta piloto durante la puesta en marcha.....	21
Ilustración 7. Dosis de adición de acético con bomba en continuo.	22
Ilustración 8. Representación gráfica del rendimiento de eliminación de nitratos durante la puesta en marcha.	23
Ilustración 9. Concentración de ácido acético teórica y real con bomba programada.	23
Ilustración 10. Análisis de resultados estables de nitratos a la entrada y salida de la planta piloto de estudio.	24
Ilustración 11. Análisis de la eliminación de nitratos según la carga de entrada.	25
Ilustración 12. Análisis del rendimiento según la carga de nitratos a la entrada.	25
Ilustración 13. Evolución del redox.....	26

1. INTRODUCCIÓN

1.1. CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS POR COMPUESTOS NITROGENADOS

El Nitrógeno es un elemento químico que en condiciones normales forma un gas diatómico (N_2). Existe en la naturaleza en forma orgánica e inorgánica y constituye alrededor del 78% (v/v) de la atmósfera terrestre. El nitrógeno está presente en todos los organismos, principalmente en las proteínas y en los ácidos nucleicos (ADN Y ARN). Por ello, los seres vivos necesitan de nitrógeno para la síntesis de estas moléculas orgánicas.

Uno de los contaminantes más importantes del agua es el nitrógeno. En los ecosistemas acuáticos el nitrógeno se suele encontrar en formas iónicas como amonio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-) y nitrato (NO_3^-). Estos iones pueden estar presentes de manera natural en el medio acuático como consecuencia de la deposición atmosférica, escorrentías superficiales y subterráneas, disolución de depósitos geológicos ricos en nitrógeno y descomposición biológica de materia orgánica. Sin embargo, las actividades humanas han alterado el ciclo global del nitrógeno, aumentando su concentración en las aguas como consecuencia de las actividades antropogénicas. Estas emisiones pueden ser tóxicas para el medio ambiente y para los seres vivos (J.A. Camargo & A. Alonso, 2007).

Las principales fuentes antropogénicas de nitrógeno inorgánico en los ecosistemas acuáticos proceden de actividades agrícolas, industriales y urbanas. Estas actividades han aumentado casi al doble de la concentración de nitrógeno fijado anualmente en la biosfera.

En la actualidad, la contaminación por nitratos provenientes de la agricultura intensiva es uno de los principales factores contaminante en las aguas. El uso de fertilizantes nitrogenados es una de las fuentes más importantes de aporte de nitratos, dando lugar a un aumento de la concentración en el medio.

La producción mundial de fertilizantes nitrogenados crece constantemente. Los niveles de aplicación en cultivos son superiores en los países desarrollados (1200-550 kg N/Ha de suelo cultivable) comparando con los países en desarrollo (30 kg de N/Ha como promedio), esto es debido a un uso más intensivo en agricultura (Julia Pacheco Ávila & Armando Cabrera Sansores, 2003).

Asimismo, la contaminación de suelos y su impacto ambiental en zonas con alta concentración de ganado es otra causa esencial. En la propia granja se pueden producir las emisiones al medio ambiente generadas por una granja de porcino, o bien durante el almacenamiento, tratamiento o aplicación del purín. Las emisiones pueden ser directas al suelo, aguas subterráneas y superficiales, en forma de purín; o emisiones al aire, en forma de gases. Las emisiones más destacadas son las que tienen que ver especialmente con el nitrógeno (N) que fomentan especialmente los fenómenos de eutrofización o enriquecimiento de nutrientes en el agua y acidificación de suelos y aguas (Manuela Ramos, 2017).

El vertido de ciertas aguas residuales industriales sin un previo tratamiento adecuado es otro foco contaminante. Por ejemplo, el amoníaco (NH_3) se utiliza en el tratamiento de residuos y de aguas residuales, en la industria de celulosa y papel y en la elaboración de fármacos. También para la producción de materiales como plástico, nailon y resinas. Asimismo, existen otros compuestos orgánicos nitrogenados que se usan para la producción de colorantes, plaguicidas, disolventes y textiles.

Por otro lado, el nitrógeno de las aguas residuales urbanas procede principalmente del metabolismo de las proteínas en el cuerpo humano que se eliminan mediante la orina en forma de urea. La descomposición de la urea produce nitrógeno amoniacal compuesto presente en las aguas residuales. Esta descomposición da como productos amoníaco disuelto (NH_3) e ion amonio (NH_4^+). La hidrólisis es rápida, por lo que raramente la urea está presente en aguas residuales que no sean muy recientes (Esther Siles Fernández, 2008). También implica el uso de compuestos nitrogenados en gran variedad de productos de limpieza o el aumento de los valores de nitrógeno en la alimentación tanto por el uso generalizado de fertilizantes nitrogenados en frutas y verduras como por el mayor consumo de proteínas en la dieta.

1.2. PROBLEMAS AMBIENTALES POR COMPUESTOS NITROGENADOS EN EL AGUA

Los principales problemas ambientales generados por la presencia de compuestos nitrogenados en el medio acuático son el aumento de acidez, el desarrollo de eutrofización y el aumento de las concentraciones hasta niveles tóxicos tanto en aguas superficiales como subterráneas que limitan su uso principalmente como fuentes de agua para consumo humano o en acuicultura (J.A. Camargo & A. Alonso, 2007).

1.2.1 ACIDIFICACIÓN

Los óxidos de nitrógeno (NO , NO_2) son los principales contaminantes en el proceso de acidificación de lagos y ríos con baja o reducida alcalinidad. Estos gases, una vez emitidos a la atmósfera, pueden reaccionar con otras moléculas a nivel atmosférico llegando a formar ácido nítrico (HNO_3) y ácido nitroso (HNO_2) y como consecuencia la generación de lluvia ácida. En la tabla 1 se indican los principales efectos adversos de la acidificación.

Tabla 1. Principales efectos adversos de la acidificación.

Reducción de la fotosíntesis y la productividad en algas del plancton y bentos.
Bioacumulación y toxicidad del aluminio en macrófitos sumergidos y animales acuáticos.
Alteración de la respiración y la regulación iónica en animales acuáticos.
Reducción de la actividad o eficiencia alimentaria en animales acuáticos.
Alteración del desarrollo embrionario y la tasa de crecimiento en animales acuáticos.
Disminución de la diversidad de especies en las comunidades de animales acuáticos.

1.2.2 EUTROFIZACIÓN

La eutrofización es el aporte en exceso de nutrientes inorgánicos en el agua, principalmente nitrógeno y fósforo entre otros minerales, produciendo una proliferación descontrolada de algas y otras plantas verdes. La proliferación de las algas provoca un enturbiamiento del agua

que impide que la luz penetre hasta el fondo del ecosistema. A consecuencia de ello, la vegetación no puede realizar la fotosíntesis y por tanto la no producción de oxígeno libre y muere, generando que otros microorganismos, como bacterias, se alimenten de la materia muerta, consumiendo el oxígeno que necesitaban los peces y moluscos, y a la vez generar algas tóxicas y microorganismos patógenos. Algunas de las causas antropogénicas que aceleran este proceso son el uso de fertilizantes agrícolas, la descarga de residuos industriales y municipales o la quema de combustibles fósiles (Goretti et al., 2018). En la tabla 2 se indican los principales efectos ecológicos y toxicológicos de la eutrofización.

Tabla 2. Principales efectos ecológicos y toxicológicos de la eutrofización cultural.

Incremento de la biomasa de los productores primarios (proliferación de algas tóxicas).
Reducción de la transparencia y la disponibilidad de luz.
Aumento de la materia orgánica sedimentada.
Disminución de la concentración de oxígeno disuelto en las aguas del fondo y los sedimentos.
Formación de compuestos reducidos (H_2S) en las aguas del fondo y los sedimentos.
Cambios en la biomasa de los productores secundarios.
Disminución de la diversidad de especies en las comunidades de productores primarios y secundarios.

1.2.3 TOXICIDAD DE COMPUESTOS NITROGENADOS

Los animales acuáticos por lo general están mejor adaptados a niveles relativamente bajos de nitrógeno inorgánico. Por este motivo, concentraciones anormalmente elevadas de NH_4^+ , NO_2^- y NO_3^- pueden debilitar la habilidad de estos animales para sobrevivir, crecer y reproducirse, resultando en toxicidad directa de tales compuestos nitrogenados.

Amoníaco: El amoníaco ionizado (NH_4^+) y el no ionizado (NH_3) están relacionados a través del equilibrio. Las concentraciones relativas de ambos dependen del pH y la temperatura del agua. A medida que aumentan los valores de pH y temperatura, la concentración de NH_3 también aumenta, pero la concentración de NH_4^+ disminuye. El amoníaco no ionizado es muy tóxico para los animales acuáticos, en especial para los peces, mientras que el ion amonio es apreciablemente mucho menos tóxico.

Nitrito: tanto la forma ionizada (NO_2^-) como la no ionizada (HNO_2) son consideradas bastante tóxicas. Sin embargo, debido a que la concentración de nitrito suele ser mayor que la concentración de ácido nitroso en los ecosistemas acuáticos, los iones nitrito son considerados como los mayores responsables de la toxicidad en organismos acuáticos y animales. La acción tóxica de NO_2^- es debida fundamentalmente a la conversión de los pigmentos respiratorios (hemoglobina, hemocianina) en formas que son incapaces de transportar y liberar oxígeno (meta-hemoglobina, meta-hemocianina), lo cual puede causar asfixia y en último término la muerte.

Nitrato: la acción tóxica de NO_3^- es debida a la conversión de los pigmentos respiratorios en formas que son incapaces de transportar y liberar oxígeno. Para ello, el nitrato ha de convertirse previamente en nitrito bajo las condiciones internas del animal. Sin embargo, el nitrato presenta una menor toxicidad que el nitrito y el amoníaco como resultado de su baja

permeabilidad branquial, lo cual hace que su absorción a través de las branquias sea más limitada.

1.2.4 EFECTOS SOBRE LA SALUD HUMANA

La ingestión directa de nitritos y nitratos a través del agua ocasiona efectos adversos sobre la salud humana provocando hemoglobinemia. Esta patología se caracteriza por la pérdida de capacidad de transportar oxígeno en la sangre, los niños pequeños son los más susceptibles a este tipo de enfermedades. Además, también se pueden desarrollar procesos cancerígenos en el tracto digestivo por la formación de nitrosaminas. Los efectos indirectos son los trastornos fisiológicos, síndromes de intoxicación y enfermedades infecciosas.

1.3. LEGISLACIÓN AMBIENTAL

1.3.1 LEGISLACIÓN ESTATAL EN EL ÁMBITO DE AGUAS RESIDUALES

La Directiva 91/271/CEE, modificada por la Directiva 98/15/CE, define los sistemas de recogida, tratamiento y vertido de las aguas residuales urbanas estableciendo dos obligaciones principales; por un lado, las aglomeraciones urbanas deberán disponer, según los casos, de sistemas de colectores para la recogida y conducción de las aguas residuales y, en segundo lugar, existen diferentes tratamientos a los que deberán someterse dichas aguas antes de su vertido a las aguas continentales o marinas. Esta Directiva ha sido transpuesta a la normativa española por el R.D. Ley 11/1995, el R.D. 509/1996, que lo desarrolla.

En el Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas y que más tarde se desarrolló en el Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas complementando las normas sobre recogida, depuración y vertidos de dichas aguas.

Se establecen así una serie de parámetros que varían según si es “zona sensible” o “zona menos sensible” dispuesto en el artículo 7.3 del mismo Real Decreto-ley 11/1995 en el que las zonas sensibles deben de tener un mayor control sobre la contaminación y cumplir así con requisitos adicionales como el control de fósforo y nitrógeno amoniacal. En la tabla 3 se muestran los límites de vertido en zonas sensibles cuyas aguas sean eutróficas o tengan tendencia a serlo en un futuro próximo.

Tabla 3. Requisitos para vertidos en zonas sensibles procedentes de instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas

PARÁMETRO	% MÍNIMO DE REDUCCIÓN	CONCENTRACIÓN (mg/L)
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	70-90	25
DQO (mg/O ₂ /L)	75	125
SST (mg/L)	90	35
P(t) (mg/L P)	80	De 10.000 a 100.000 he ¹ 2 mg/L Más de 100.000 he 1 mg/L
N(t) (mg/L N)	70-80	De 10.000 a 100.000 he 15 mg/L Más de 100.000 he 10 mg/L

1.3.2 LEGISLACIÓN AUTONÓMICA DE LA COMUNIDAD FORAL DE NAVARRA EN EL ÁMBITO DE LAS AGUAS RESIDUALES

Respecto a la legislación de la Comunidad Foral de Navarra, se desarrolló la Ley Foral 10/1988, de 29 de diciembre, de saneamiento de las aguas residuales de Navarra en la que se pretende garantizar la defensa y restauración del medio ambiente de los cauces fluviales que discurren por el territorio de la Comunidad Foral, así como la efectiva implantación de los servicios de depuración de aguas residuales en cuanto infraestructura local a fin de completar la capacidad regeneradora de los ríos donde ésta no sea suficiente para asegurar los niveles de calidad exigibles.

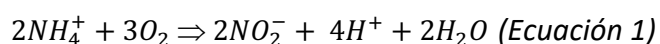
Transcurrido un tiempo y con nuevos conocimientos adquiridos se hacen modificaciones en el reglamento anteriormente citado dando lugar a la última modificación el 31 de diciembre de 2021.

Además, en la Orden Foral 128/2009, de 20 de marzo, de la Consejera de Desarrollo Rural y Medio Ambiente, por la que se revisan las zonas vulnerables a la contaminación de las aguas por nitratos de fuentes agrarias, se especifica como zona vulnerable el tramo aluvial del río Ebro entre Tudela y Alagón en el que está incluido Cintruénigo.

1.4. PROCESOS DE NITRIFICACIÓN-DESNITRIFICACIÓN

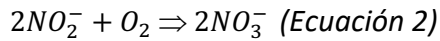
La nitrificación es el proceso biológico aerobio por el cual el nitrógeno amoniacal es transformado en nitratos a través de dos etapas mediatizadas por diferentes microorganismos nitrificantes (ecuación 1 y 2). (Michael H. Gerardi, 2002)

Oxidación de NH₄ a nitritos (NO₂⁻) (Ecuación 1):



Oxidación de nitritos (NO₂⁻) a nitratos (NO₃⁻) (Ecuación 2):

¹ He: Unidad de medida para establecer la carga contaminante residual bruta para vertidos de naturaleza humana. En la normativa queda definida como "carga orgánica biodegradable con una demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅), de 60 gramos de oxígeno por día", y sería el equivalente a la carga generada al día por una persona.

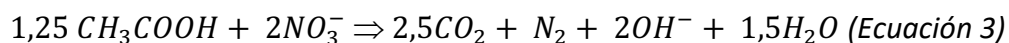


Para que este proceso tenga lugar es necesaria la intervención de bacterias: Nitrosomona y Nitrobacter, respectivamente. Ambos microorganismos se caracterizan por tener como fuente de energía: reacciones de oxidación-reducción inorgánicas, como fuente de carbono celular: carbono inorgánico y como aceptor de electrones el oxígeno, siendo estrictamente aerobias. Tanto el amonio como los nitratos pueden ser fuentes de nitrógeno para el crecimiento de algas, por lo que un efluente nitrificado puede ser todavía desfavorable si se descarga en un receptor propenso a eutrofizar por proliferación excesiva de algas regulada como zona sensible, por lo que se requiere llevar a cabo su desnitrificación.

La desnitrificación es un proceso biológico que tiene lugar en ausencia de oxígeno en el que el nitrato se transforma en nitrógeno gaseoso que se incorpora a la atmósfera. Se realiza mediante unos microorganismos facultativos heterótrofos bajo condiciones anóxicas. Como tales heterótrofos la fuente de energía y de carbono celular es materia orgánica y el aceptor de electrones son los nitratos. De este modo se produce la eliminación de materia orgánica empleando los nitratos en lugar de oxígeno. Las bacterias desnitrificantes tienen velocidades de crecimiento elevadas y edades de fango mínimas (Luis Larrea Urcola, 2022)

Para que la desnitrificación transcurra correctamente se requiere la presencia de materia orgánica y de nitratos que podrán aportarse por varias vías: mediante una fuente de carbono (por ejemplo, ácido acético) y utilizando la demanda biológica de oxígeno (DBO) carbonosa del agua residual como fuente carbono degradable mediante la recirculación de una gran cantidad de efluente nitrificado hacia la primera zona anóxica.

La oxidación de una fuente de carbono (en este TFG la fuente de carbono es ácido acético) sigue la ecuación 3:



Los factores que influyen en el proceso de desnitrificación son:

Temperatura: a medida que aumenta la temperatura la tasa de desnitrificación aumenta según la ecuación de Arrhenius, Ecuación 4:

$$r_{D,T1} = r_{D,T2} * \theta^{(T1-T2)} \text{ (Ecuación 4)}$$

$r_{D,Ti}$ = velocidad de desnitrificación a la temperatura T_i , (g N- NO_3^- /m³ día)

θ = factor de temperatura

Presencia de oxígeno disuelto: provoca la paralización de la reacción ya que la velocidad de respiración de nitratos es mucho más lenta que la velocidad de respiración aeróbica. Esto es debido a la competición por electrones, el oxígeno siendo un aceptor de electrones termodinámicamente más favorable que el nitrato. La velocidad de desnitrificación tiende a ser nula cuando la concentración de oxígeno disuelto alcanza 1mg/L.

Fuente donadora de electrones: existe una gran variedad de compuestos que pueden ser usados para llevar a cabo la desnitrificación en aguas residuales como son el etanol, ácido acético o la glucosa entre otros.

pH: el pH óptimo para la desnitrificación se encuentra entre 7 y 8. A valores por debajo de 6, se inhibe la enzima óxido nítrico reductasa y se acumula óxido nítrico muy tóxico para las bacterias.

1.5. TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE NITRATOS

Los tratamientos de aguas enfocados a desnitrificación se pueden realizar a partir de varios métodos: intercambio iónico, ósmosis inversa y procesos biológicos. El intercambio iónico está limitado porque no existen resinas con una alta y exclusiva selectividad por el nitrato y además por la dificultad que supone regenerar y remplazar las resinas utilizadas en el proceso. El condicionamiento de la ósmosis inversa es que no existen membranas con gran selectividad por el nitrato. Por lo tanto, el proceso habitual se basa en tratamientos biológicos. Según (Archana & Ranbir Chander Sobti, 2011), la desnitrificación biológica es más aceptable para la eliminación de nitratos que la ósmosis inversa y el intercambio iónico.

Los tratamientos biológicos se basan en la utilización de microorganismos capaces de asimilar las sustancias en suspensión o disueltas presentes en el agua residual, a fin de incorporarlas al metabolismo celular y de obtener energía para sus funciones vitales. Con un control adecuado de las condiciones ambientales es posible conseguir el desarrollo de una biomasa capaz de depurar el agua residual hasta alcanzar el grado de tratamiento deseado. Existen diferentes procesos biológicos utilizados en el tratamiento de un agua residual y el estudiado en este trabajo para la eliminación de nitratos es el de fangos activos.

El proceso de fangos activos es el sistema de tratamiento biológico más habitual en el tratamiento de aguas residuales. Fue desarrollado en Inglaterra en 1914 por Arden y Lockett, quienes realizaron experimentos con un cultivo biológico en suspensión en un tanque aireado e introdujeron la idea de recircular la biomasa suspendida formada durante la aireación. Esta suspensión fue llamada fangos activos y correspondía a la biomasa activa responsable del proceso de depuración. Después de la publicación de su primer trabajo, comenzaron a desarrollarse instalaciones a gran escala en Inglaterra y en Estados Unidos.

Este proceso se utiliza habitualmente para el tratamiento de aguas residuales urbanas y consta en su forma convencional de un reactor y un decantador. El agua residual se introduce al reactor biológico, donde se mantiene el cultivo biológico en contacto con el agua residual. El cultivo biológico está formado por un gran número de microorganismos agrupados en flóculos junto con materia orgánica que es la fuente de carbono y energía para el crecimiento celular. Estos microorganismos transforman la materia orgánica mediante reacciones de oxidación biológica. La población de microorganismos debe mantenerse a una determinada concentración para llegar a un equilibrio entre la carga orgánica a eliminar y la cantidad de microorganismos necesarios para que se elimine esta carga. Esta fase del proceso requiere un sistema de agitación y aireación. Una vez la materia orgánica ha sido suficientemente oxidada, cosa que requiere un cierto tiempo de retención hidráulico, el licor mezcla pasará al decantador. Aquí el agua se deja reposar y, por lo tanto, los fangos floculados tienden a sedimentar, consiguiendo separar el agua clarificada de los fangos. El agua clarificada

constituye el efluente que se vierte al cauce, y parte de los fangos floculados son recirculados de nuevo al reactor biológico para mantener una concentración suficiente de microorganismos que asegure un tratamiento máximo del agua residual. Los fangos excedentes se extraen del sistema por la purga y se dirigen al tratamiento de fangos.

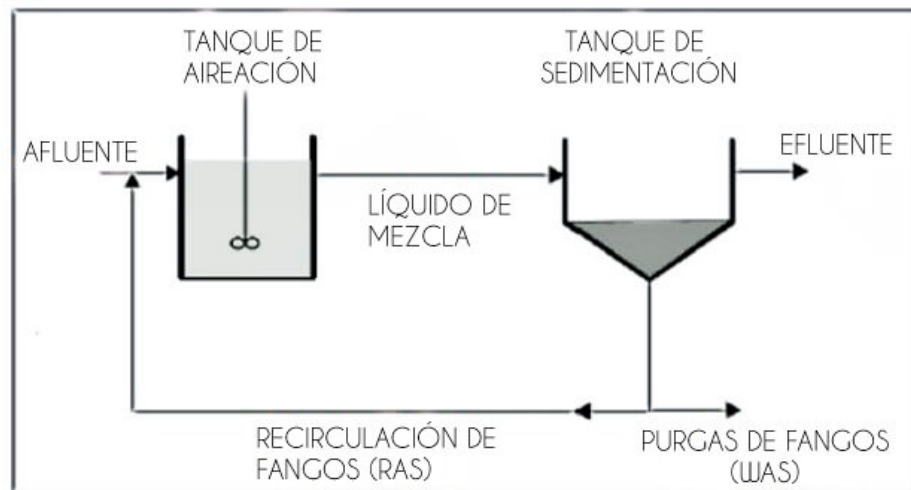


Ilustración 1. Esquema básico de un proceso de fangos activos.

En el estudio de este trabajo se utiliza el proceso de fangos activos aplicándolo como tratamiento terciario para la desnitrificación del agua procedente de un proceso biológico. Las condiciones de operación difieren un poco del uso habitual de fangos activos. En este caso, el agua residual depurada se introduce en el reactor en el cual el cultivo microbiano debe ser más específico para llevar a cabo la eliminación de los nitratos y las condiciones de oxígeno son también diferentes.

2. OBJETIVOS

El agua tratada de salida de la EDAR de Cintruénigo es vertida al río Alhama. Las concentraciones vertidas a este río se intensifican más debido al poco caudal circulante, por lo que más adelante se podría caracterizar como zona sensible.

En un futuro es viable que se imponga un límite de concentración de nitratos de vertido a los ríos sensibles para evitar los problemas ambientales por compuestos nitrogenados en el agua. Por ello, Navarra de Infraestructuras Locales, S.A. (NILSA) está anticipándose en investigar una solución a este problema que sea económica y sencilla. En 2016 NILSA realizó un estudio experimental a escala semi-industrial en la EDAR de Cintruénigo con una planta piloto comercial de desnitrificación en lecho fluidizado y se obtuvieron buenos rendimientos de eliminación. Sin embargo, en este trabajo se va a estudiar una tecnología convencional más simple y no sujeta a una empresa externa para así poder comparar cual es más eficaz y económica para una posible implantación en una depuradora real.

El objetivo principal de este trabajo de fin de grado es el estudio en una planta piloto de fangos activos convencional para llevar a cabo el proceso de desnitrificación, es decir, la

eliminación de nitratos transformándolos a nitrógeno gas que es eliminado a la atmósfera. Como objetivos específicos cabe destacar:

- 1) Cuantificar la influencia que tienen diversos factores ambientales y de operación sobre el rendimiento y la estabilidad del proceso.
- 2) Desarrollar un sistema de control que permita optimizar el funcionamiento.
- 3) Evaluación del presupuesto económico que implica esta alternativa.
- 4) Comparación con la opción estudiada anteriormente y un análisis de posibles mejoras en su funcionamiento.

3. MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1. ANTECEDENTES

3.1.1. DEPURADORA DE CINTRUENIGO

Una depuradora es una instalación donde el agua usada a partir del consumo humano en su mayor parte, es convertida en un efluente de mejores características de calidad y cantidad, tomando como base ciertos parámetros normalizados. Este proceso se realiza mediante procesos físico-químicos y/o biológicos para eliminar materia en suspensión y sustancias disueltas. Una vez realizado este procedimiento las masas de agua se pueden verter sin provocar un perjuicio para las mismas. Además, a lo largo de este proceso se pueden generar varios subproductos como son los fangos (Universidad de Zaragoza, 2021)

Cintruénigo se encuentra en la zona sur de la provincia de Navarra, es una población asentada en la margen derecha del río Alhama con 8051 habitantes censados en 2021 (Instituto Nacional de Estadística, 2022) La población cuenta con un cierto número de industrias entre las que destacan las bodegas vinícolas. La Estación depuradora de la localidad se ubica un kilómetro al Norte y aguas arriba del río Alhama con un caudal de entrada de 1511,50 m³/día. En la ilustración 2 se muestra una fotografía aérea de la ubicación.



Ilustración 2. Fotografía aérea de la EDAR de Cintruénigo junto al río Alhama.

La línea de tratamiento adoptada en Cintruénigo es la doble filtración biológica (filtros percoladores), que resulta adecuado cuando se prevén influentes de alta concentración y fuertes puntas de aguas pluviales. El proceso cuenta con un pretratamiento para eliminar del agua materiales sólidos más gruesos a través de un tamizado y seguido de este un desarenador. A continuación, el agua es conducida al decantador primario en el que se reducen los sólidos en suspensión mediante su sedimentación. Cuenta con un rascador de fondo para conducir los fangos y un elemento recogedor de grasas y flotantes que son conducidas a una arqueta que se limpia cuando se realiza la purga de fangos. El agua decantada discurre por el canal hasta una arqueta que los envía al primer filtro percolador o filtro biológico de alta carga con relleno. Estos filtros tienen un sistema de aireación por convección natural para asegurar la correcta circulación de oxígeno para la actividad bacteriana. Son muy estables, no requieren recirculación de fango y el gasto energético y los costes de instalación son bajos, sin embargo, no se puede realizar la desnitrificación debido a que son sistemas aerobios. En esta etapa se espera alcanzar una reducción de la contaminación orgánica en forma de DBO_5 del 70%. Seguidamente el agua es bombeada al decantador intermedio de similar funcionamiento al anterior. El caudal procedente del decantador intermedio es recibido en el bombeo al filtro percolador de baja carga y por último al decantador final.

Por otro lado, y de forma paralela al proceso de tratamiento de las aguas está la línea de fangos. Los fangos tanto de los decantadores como de los filtros son recogidos mediante bombeo a un espesador de fangos para su posterior gestión (Juan García Ganuza, 1994).

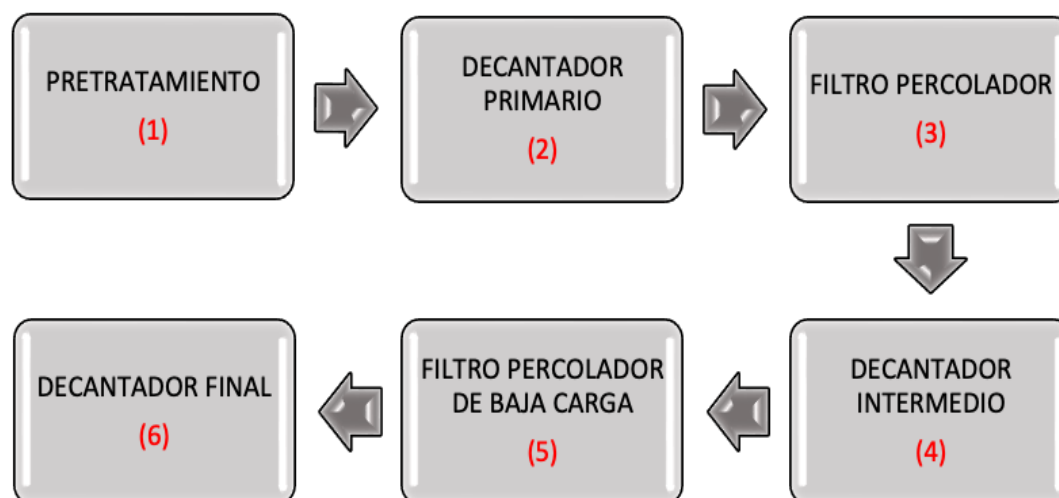


Ilustración 3. Diagrama de proceso de la EDAR de Cintruénigo.

3.1.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DEL AGUA RESIDUAL

Las aguas que llegan a la primera etapa de la EDAR de Cintruénigo poseen altos valores de turbidez y grandes cantidades de materia orgánica. Las concentraciones de amonio (N-NH_3) son altas respecto a los límites de vertido, sin embargo, los nitratos que pueden considerarse despreciables. En la tabla 4 se muestran los parámetros medios en 2021 a la entrada de la EDAR de Cintruénigo.

Tabla 4. Análisis de parámetros pretratamiento EDAR Cintruénigo.

DQO (mg/L)	DQO _f (mg/L)	SS (mg/L)	N-NH ₃ (mg/L)	N total (mg/L)	Hab eq
1035	470	391	45,9	69	14088

Respecto al fósforo las concentraciones varían entre 5-12,5 mg P/l debido a fertilizantes arrastrados, lixiviado o por contaminación orgánica. Los metales analizados (Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb y P) presentan unas concentraciones muy bajas, aunque pueden incrementar de forma puntual debido a vertidos de origen industrial o lixiviado de vertederos.

Tras finalizar la línea de tratamiento, el agua de salida de la EDAR antes de verterla al río Alhama debe cumplir con los parámetros adecuados especificados en la autorización de vertido, en la tabla 5 se muestran valores promedio de dichos parámetros.

Tabla 5. Análisis de parámetros en la salida de EDAR Cintruénigo.

DQO (mg/L)	SS (mg/L)	N-NH ₃ (mg/L)	NO ₂ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	N ₂ total (mg/L)
63	21	3,3	0,39	25,25	22

Como se observa en la tabla hay una notable disminución de los valores de DQO (Demanda Química de Oxígeno) y SS (Sólidos Suspendidos) respecto a la entrada. Además, ahora el amonio tiene una concentración baja al contrario que los nitratos, es decir, se ha realizado el proceso de nitrificación debido a la aireación en los sistemas biológicos basados en filtros percoladores y la disponibilidad de bacterias nitrificantes que permite que el amonio pueda oxidarse a nitritos y nitratos. Los metales analizados a la salida son prácticamente despreciables.

Por otro lado, las aguas de salida de la EDAR cumplen las especificaciones del Real Decreto-509/1996, del 15 de marzo, mencionado anteriormente en el apartado 1.3.1 de este trabajo.

3.2.DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA PILOTO

La planta está situada dentro de las instalaciones de la EDAR de Cintruénigo en un espacio localizado al lado del decantador final. El diseño de la planta consta de tres elementos principales (descritos en el apartado 3.3); un tanque GRG (Gran Recipiente para mercancías a Granel), un reactor biológico para la eliminación de nitratos y un decantador. En la ilustración 4 y 5 se presenta un esquema de la planta piloto de estudio y una fotografía real respectivamente.

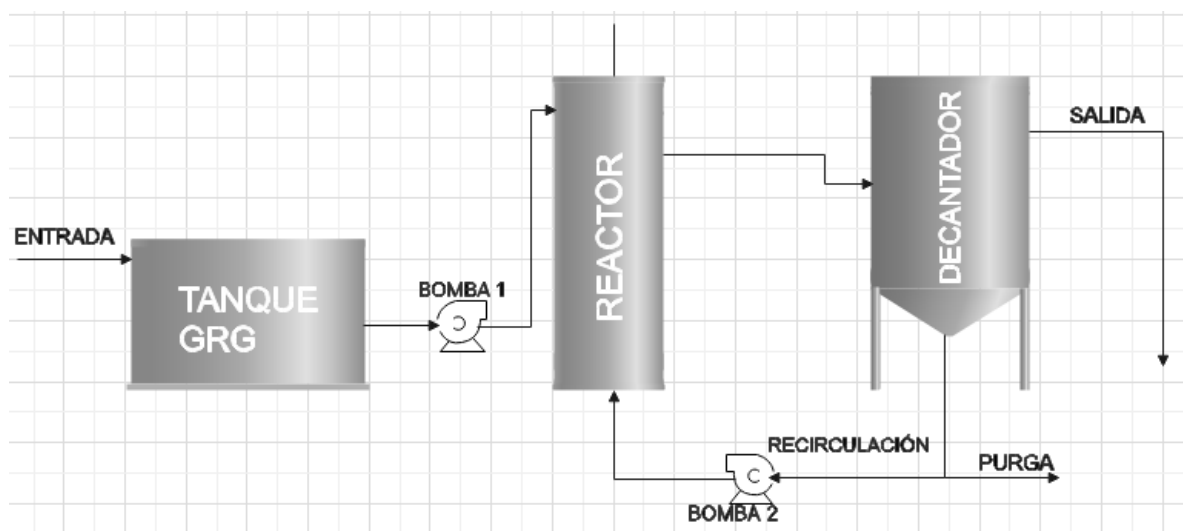


Ilustración 4. Esquema planta piloto desnitrificación.

El agua de salida de la última etapa de la depuradora de Cintruénigo tras filtros percoladores es bombeada a la entrada del tanque GRG (gran recipiente para mercancías granel) de la planta piloto. A continuación, esta agua pasa al reactor (a través de la bomba 1) en el que se adicionó inóculo de otra EDAR ubicada en Monteagudo, Navarra. Esta depuradora tiene como tratamiento biológico, procesos de fangos activos con condiciones anaerobias y anóxicas para eliminar fósforo y nitratos, respectivamente y, por lo tanto, unas características desnitrificantes iguales a las que se necesitan en la planta piloto. Las bacterias necesitan como agente oxidante el O_2 de los nitratos, no de la atmósfera y una fuente de carbono como alimento para desnitrificar que en este caso es el ácido acético. Además, en el reactor hay una sonda redox para controlar que la instalación trabaja en las condiciones deseadas.

Finalmente, sucede la desnitrificación y se emite N_2 gas del reactor a la atmósfera. El agua desnitrificada que sale del reactor al decantador por gravedad donde se separa el agua residual tratada del fango. Parte de esta biomasa generada se recircula al reactor con la bomba 2 para mantener la concentración deseada de esta, y la otra parte se retira como desecho a través de la purga.



Ilustración 5. Planta piloto de estudio en Cintruénigo

3.3. EQUIPOS, INSTALACIÓN Y REACTIVOS

TANQUE GRAN RECIPIENTE PARA MERCANCÍAS GRANEL (GRG): El GRG es un embalaje transportable rígido y flexible de plástico de capacidad $1m^3$. En este se bombea continuamente el agua de salida de la depuradora y tiene una tubería de rebose para que se renueve el agua continuamente.

REACTOR: El reactor tiene una altura de 2,6m, un diámetro de 1m y una capacidad de $2m^3$, (ver Anexo A). En su interior hay un agitador y una sonda redox para controlar la adición de acético y comprobar que está siempre en las condiciones deseadas y así poder obtener datos de redox y temperaturas. En este equipo tiene lugar la desnitrificación.

DECANTADOR DE FANGOS: El decantador tiene una capacidad de $2m^3$ y en él se separa el agua residual tratada del fango. Una parte se recircula y otra se purga para mantener siempre una cantidad de sólidos suspendidos en el reactor.

BOMBAS: La línea de esta planta contiene 4 bombas tras filtros percoladores. La primera es para bombear el agua de salida de la planta depuradora de Cintruénigo tras filtros percoladores al tanque GRG y no tiene variador. A continuación, tenemos dos bombas que sirven para conducir el agua del tanque GRG al reactor biológico y para la recirculación respectivamente, ambas con variador. La última bomba es para la agitación del reactor.

CUADRO ELÉCTRICO: El cuadro eléctrico permite controlar el caudal que queremos bombear a cada equipo y la velocidad del agitador según los diferentes tiempos de retención hidráulicos, introduciendo la frecuencia correspondiente. Se puede usar de forma manual o

automática. Tanto las bombas como el agitador tienen variador por lo que se puede cambiar la frecuencia.

SONDA REDOX: La sonda mide el potencial de oxidación-reducción (redox) y la temperatura del agua con la máxima precisión y fiabilidad. El rango de medición es de -1500mV a +1500mV y de 0 a 80°C, respectivamente. En este trabajo las condiciones estables en el reactor son anóxicas por lo que los valores redox tienen que estar entre 50 y -200mV, aproximadamente. Si estuviera fuera de este rango, la planta estaría operando mal ya sea porque hay oxígeno, un pH bajo o no hay nitratos. Se utiliza una sonda redox en vez de una de nitratos porque es mucho más asequible económicamente. Es necesario realizar una limpieza semanal de la sonda redox.

BOMBA DOSIFICADORA: esta bomba se utiliza para la adición de ácido acético con caudal constante, dispone de control de nivel y regulación de la frecuencia de impulsos de 0-100% con divisor (1-10) del número de inyecciones.

SONDA DE pH: La sonda de pH es un instrumento utilizado para medir la acidez o la alcalinidad en una escala de 0 a 14. Se mide a la entrada y salida de la planta piloto para comprobar que mantenemos siempre el pH y no alcanza valores muy ácidos ($\text{pH} < 7$) o básicos ($\text{pH} > 7$).

CONTROLADOR: El controlador permite la lectura de las sondas conectadas. Se pueden poner tantas sondas como se necesiten. En este caso hay conectada una sonda redox para controlar el proceso de desnitrificación. Además, se puede conectar la bomba dosificadora para adicionar ácido acético en función del valor redox. Conocido el voltaje del reactor, se sabe si trabaja en condiciones oxidantes o reductoras y su evolución. Si hay condiciones anóxicas tiene lugar el proceso de desnitrificación y si hubiera otras condiciones es que se está usando oxígeno de la atmósfera en vez del de los nitratos.

ÁCIDO ACÉTICO ($\text{CH}_3\text{-COOH}$): Para ayudar a realizar el proceso de desnitrificación en este caso es necesaria la adición de una fuente de carbono orgánico externa debido a que la materia orgánica presente a la entrada de la planta piloto es muy baja. La elección de esta fuente de carbono puede hacerse siguiendo varios criterios. En la tabla 6 se presentan los rangos de velocidades de desnitrificación con diferentes fuentes de carbono para sistemas de fangos activos. En segundo lugar, se debe considerar el coste de la fuente externa y su disponibilidad. Si la fuente es un compuesto químico (etanol, metanol, ácido acético) tendrá un coste de mercado.

(Ver Anexo B)

Tabla 6. Velocidades de desnitrificación para diferentes fuentes de carbono.

FUENTE DE CARBONO	SISTEMA	VELOCIDAD DE DESNITRIFICACIÓN (kg N/ (kg SSV.día))
Ácido acético	Fangos activos desnitrificantes	0,29-0,67
Etanol	Fangos activos desnitrificantes	0,22-0,64
Metanol	Fangos activos desnitrificantes	0,17-0,55

En este estudio se escoge ácido acético al 80% porque es la fuente que dispone NILSA en sus instalaciones, además de que es la fuente orgánica que puede alcanzar mayores velocidades de desnitrificación. El metanol al ser combustible no parecía óptimo para tenerlo almacenado en las instalaciones de Cintruénigo.

Tabla 7. Propiedades físico químicas del ácido acético al 80%

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS	VALOR	PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS	VALOR
Color	incolore	Punto de ebullición	118°C
Estado físico	líquido	Punto de inflamación	43°C
Olor	punzante	Densidad	1,05 g/cm ³
Presión de vapor	1,54 KPa (20°C)	Solubilidad en agua	Soluble (20°C)

3.4. CÁLCULO DE VARIABLES OPERACIONALES TEÓRICAS

Previamente al análisis experimental se hizo un estudio de las variables operacionales teóricas que tendría que tener la planta piloto para un buen funcionamiento. Se buscó información acerca de los valores más comunes de diferentes parámetros en procesos de fangos activos para desnitrificar (Metcalf & Eddy, 1995), los cuales se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Parámetros típicos en fangos activos.

PARÁMETRO	VALOR
SSVLM (sólidos en suspensión volátiles en licor mezcla, mg/L)	1700
θ (edad del fango, días)	3
r (relación de recirculación)	2
SSV (sólidos en suspensión, mg/L)	10.000

Una vez establecidos estos datos se pretende mantenerlos durante la experimentación y calcular los caudales de entrada, recirculación y salida teóricos. Además de obtener volumen (L) de adicción de ácido acético como materia orgánica.

Suponiendo un tiempo de retención hidráulico (TRH) de 1,5h y conocido el volumen del reactor, 2m³. Se obtiene el caudal de entrada (Q_f) despejando de la ecuación 5:

$$TRH (h) = \frac{V_{REACTOR}(m^3)}{Q_f(\frac{m^3}{h})} \text{ (Ecuación 5)}$$

El caudal purgado (Q_w) se obtiene despejando a partir del tiempo de retención celular o edad del fango (θ), ecuación 6, que es la relación entre la cantidad de biomasa que existe y la eliminada:

$$\theta = \frac{X \cdot V}{Q_w \cdot X_r + Q_e \cdot X_e} \text{ (Ecuación 6)}$$

Dónde:

X = sólidos en suspensión volátiles en licor mezcla (SSVLM), 1700 mg/L.

V =volumen del reactor (m^3).

θ = 3 días

X_e = sólidos en suspensión volátiles en la entrada, se desprecian.

X_r = sólidos en suspensión volátiles en la recirculación, 10.000 mg/L

El caudal de recirculación (Q_r) se calcula a partir de la relación de recirculación (r) y del caudal de entrada (Q_f) obtenido anteriormente.

$$r = \frac{Q_r}{Q_f} \text{ (Ecuación 7)}$$

El caudal de salida (Q_e) se halla de la siguiente forma:

$$Q_e = Q_f - Q_w \text{ (Ecuación 8)}$$

La velocidad ascensional es la relación de caudal de fluido entre la superficie del depósito de sedimentación, se obtiene de la siguiente forma:

$$\text{Velocidad ascensional} \left(\frac{m}{día} \right) = \frac{Q(\frac{m^3}{día})}{S(m^2)} \text{ (Ecuación 9)}$$

Finalmente, la cantidad de ácido acético para desnitrificar se obtiene a partir de la carga de nitratos:

$$\text{Carga entrada (g)} = Q_f \left(\frac{m^3}{día} \right) \cdot \text{Concentración de } N - NO_3 \text{ entrada} \left(\frac{mg}{L} \right) \text{ (Ecuación 10)}$$

Dónde, la concentración de nitratos es un valor promedio del análisis químico de este a la salida del decantador final de la depuradora de Cintruénigo lo que es lo mismo que la entrada a la planta piloto, 30 mg/L.

Una vez hallada la carga de nitratos y conocidos los parámetros de la tabla 9, se calcula la adición teórica de ácido acético (al 80%) necesaria para desnitrificar.

$$CH_3 - COOH (L) \text{ al } 100\% = \left[\frac{\text{Carga entrada (g)} \cdot 4,77}{1,07} \right] \cdot \frac{1}{\rho} \text{ (Ecuación 11)}$$

$$CH_3.COOH (L) \text{ al } 80\% = \frac{CH_3-COOH (L) \text{ al } 100\%}{0,8} \text{ (Ecuación 12)}$$

Tabla 9. Parámetros para la obtención de los L/día de CH₃-COOH necesarios.

Relación g DQO/N-NO ₃ a desnitrificar	4,77
Relación g DQO/g CH ₃ -COOH	1,07
Densidad, ρ (g/cm ³)	1,05

En este estudio, se obtienen los siguientes resultados de las variables operacionales teóricas:

Tabla 10. Resultados variables teóricas operacionales.

PARÁMETRO	VALOR
Q _f (caudal entrada, m ³ /día)	32
Q _r (caudal recirculación, m ³ /día)	64
Q _w (caudal purga, m ³ /día)	0,11
Q _e (caudal salida, m ³ /día)	31,88
CH ₃ -COOH (L) al 80%	5,09
Velocidad ascensional (m/día)	16

3.5. TOMA DE MUESTRAS

Con el objetivo de realizar los ensayos que hacen posible esta investigación las muestras recogidas son: el agua de entrada y salida de la planta piloto directamente desde la tubería, del reactor y la purga con un grifo. Estas muestras se cogen de forma manual 2 o 3 veces por semana durante el periodo de investigación experimental que duró de abril a septiembre. Se han analizado en el laboratorio de NILSA, ubicado en la EDAR de Tudela el mismo día de recogida de la muestra.

Al principio de la experimentación se pusieron dos tomamuestras portátiles automáticos durante 24 horas para caracterizar el agua de entrada y salida de la planta piloto. La recogida de muestras se realiza de forma automática en periodos de una hora. Cada muestra es aproximadamente de 1L. Se observó que la planta piloto había desnitrificado, ya que no se encontraron apenas nitratos en la salida. Sin embargo, esto puede ser debido a que la analítica se realizó al día siguiente y en el recipiente puede haber materia orgánica y bacterias que propicien la desnitrificación una vez recogida la muestra. En cuanto a los SST y las DQO se vieron variaciones horarias propias de una EDAR urbana debido a las cargas fecales e industrias más abundantes a medio día o últimas horas de la tarde.

3.6. PARÁMETROS ANALIZADOS Y MÉTODO ANALÍTICO

En el proceso de desnitrificación intervienen un gran número de factores que requieren un seguimiento semanal de estos. Para ello se han empleado distintos métodos y equipos a lo largo de la experimentación. La mayoría de los métodos analíticos empleados siguen los procedimientos descritos en el libro de instrucciones "Serie HI833XX, de Hanna Instruments" del fotómetro multiparamétrico. Para todos los parámetros a analizar vienen sus respectivos

reactivos en kits. Dado que un control completo de la desnitrificación es difícil de conseguir, es necesario hacer los siguientes controles semanalmente:

- Análisis de los sólidos (SST, SSV).
- Temperatura y pH del proceso.
- Comparación de los nitratos de entrada y salida a la planta (N-NO_3).
- Conseguir la adecuada adicción de materia orgánica al reactor (DQO , DQO_f , frecuencia de la bomba de adicción de acético).
- Frecuencia de las bombas (TRH).
- Verificar que se trabaja en condiciones anóxicas (medición de O_2 , potencial redox, limpieza de la sonda).
- Verificar la correcta entrada de agua al tanque GRG

A continuación, se adjunta una breve descripción de los parámetros analizados y su influencia en el proceso.

Demanda química de oxígeno (DQO) y demanda química de oxígeno filtrada (DQO_f): Es un parámetro que mide la cantidad de sustancias susceptibles de ser oxidadas por medios químicos que hay disueltas o en suspensión en una muestra líquida, en este caso esas sustancias son generadas por la adicción de ácido acético e inóculo. Para la obtención de la DQO_f se utiliza un filtro de poro de 47mm. Este parámetro permite conocer la concentración de materia orgánica soluble. En este caso como estamos en la fase final de la línea de depuración las DQO suelen ser bajas, pero se observan ciertos aumentos en el reactor debido a la adicción de ácido acético.

Para analizar la DQO y DQO_f , se utiliza el método adaptado 410.4 aprobado por la USEPA para la determinación de la DQO en aguas superficiales y residuales según el rango de las concentraciones media (0-1500 mg/L) o alta (0-15000 mg/L). Para ello, se añaden 2mL de la muestra de agua al vial y se mezcla invirtiendo 10 veces. Se realiza la digestión durante 2 horas a una temperatura de 150°C. Tras su enfriamiento la lectura se realiza por comparación con el blanco. El procedimiento para la DQO_f es el mismo solo que la muestra de 2mL de agua tiene que estar previamente filtrada.

Nitratos (N-NO_3): El análisis de los nitratos se realiza mediante el método del ácido cromotrópico. El rango medido va desde 0-30 mg/L. Para su determinación se añade 1mL de agua de muestra en el vial, se invierte 10 veces para su mezcla y se introduce en el fotómetro multiparamétrico con el fin de establecer el blanco. A continuación, se añade el sobre que contiene el reactivo invirtiendo de nuevo el vial otras 10 veces y se realiza su lectura en el fotómetro. De esta forma se comprueba que desnitrifica la planta piloto habiendo más nitratos a la entrada que a la salida de esta y considerando una elevada reducción de estos.

N-NH_4 : El análisis del amoníaco nos indica una degradación incompleta de la materia orgánica. Su determinación se realiza por el método adaptado de Nessler D1426, del ASTM Manual of

Water and Environmental Technology. Para ello se añade 1 mL de agua de muestra en el vial de rango alto, se mezcla invirtiendo varias veces y se establece el blanco de la muestra. Se añaden 4 gotas del reactivo Nessler y finalmente se realiza su lectura.

Sólidos suspendidos totales y volátiles (SST y SSV): Los sólidos suspendidos totales son los que se mantienen en suspensión en las corrientes de agua residual. A menor cantidad de sólidos, menor tendencia a la desnitrificación existe porque habrá materia orgánica y nitratos en exceso que no se puedan usar.

El análisis de los SST se realiza mediante pesado en relojes de vidrio de un volumen determinado de muestra filtrada y a continuación secado a 105°C mediante una estufa. Para los sólidos SSV se coge un volumen determinado de muestra en un crisol se pesa, se secan a 105°C y posteriormente su volatilización a 550°C en una mufla de laboratorio.

$$SST = \frac{P_{105^{\circ}C} - P_{filtro+reloj}}{Volumen} \text{ (Ecuación 13)}$$

$$SSV = \frac{P_{105^{\circ}C} - P_{550^{\circ}C}}{Volumen} \text{ (Ecuación 14)}$$

O₂ disuelto en el agua: A partir de una sonda portátil de oxígeno se comprueba que hay condiciones anóxicas a la entrada a la planta piloto con un valor de 0,25 mg/L.

Siguiendo este procedimiento, para el análisis de los datos obtenidos durante todo el periodo experimental y consecución de los parámetros de puesta en marcha de la planta piloto se realizaron una serie de operaciones:

Eliminación de N-NO₃ (g/m³*h): Es la relación de gramos de nitrato eliminados por el sistema cada hora por metro cúbico de agua aportada.

$$E\left(\frac{g}{m^3 \cdot h}\right) = \frac{NO_3 \text{ entrada}\left(\frac{mg}{L}\right) - NO_3 \text{ salida}\left(\frac{mg}{L}\right)}{TRH(h)} \text{ (Ecuación 15)}$$

Carga de N-NO₃ (g/m³*h): Es la relación de gramos de nitrato introducidos al sistema cada hora por metro cúbico de agua aportada.

$$C\left(\frac{g}{m^3 \cdot h}\right) = \frac{NO_3 \text{ entrada}\left(\frac{mg}{L}\right)}{TRH(h)} \text{ (Ecuación 16)}$$

Rendimiento (%):

$$Rendimiento(\%) = \frac{NO_3 \text{ entrada}\left(\frac{mg}{L}\right) - NO_3 \text{ salida}\left(\frac{mg}{L}\right)}{NO_3 \text{ entrada}\left(\frac{mg}{L}\right)} \cdot 100 \text{ (Ecuación 17)}$$

Ecuación de Monod: es un modelo matemático para el crecimiento de microorganismos. Relaciona las tasas de crecimiento microbiano en un ambiente acuoso con la concentración de nutrientes limitante.

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S} \text{ (Ecuación 18)}$$

Donde:

μ = velocidad de crecimiento de las bacterias desnitrificantes

μ_{max} = tasa de crecimiento máxima para las bacterias desnitrificantes

S = sustrato N-NO₃ (g N-NO₃/m³ h)

K_s = constante de afinamiento de Monod o constante de saturación del sustrato, representada como la concentración de sustrato que produce la mitad de la tasa de crecimiento máxima

Velocidad ascensional: es un parámetro característico de la sedimentación de las partículas en el decantador. Se obtiene a partir de la ecuación 9.

3.7. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental seguido en este trabajo fue considerar inicialmente las variables operacionales teóricas calculadas previamente (tabla 10), para comenzar con la puesta en marcha de la planta piloto. Así se iban realizando las correspondientes analíticas para analizar los parámetros físico-químicos y seleccionar los factores de operación y ambientales más significativos.

Por otro lado, se realizó la calibración de las bombas tanto la de la entrada al reactor, como la de la recirculación con el fin de conocer el caudal circulante de agua según las frecuencias de las bombas. Además, también se calibró la bomba de adicción de acético, (ver anexo C).

Desde entonces y tras el análisis de la información obtenida en el laboratorio a lo largo de la puesta en marcha se procedió a desarrollar un sistema de control para mantener estable un tiempo de retención hidráulico (TRH), los sólidos, la fuente de materia orgánica, temperatura y pH. Sin dejar de lado el valor que da la sonda redox; valores redox positivos indicaría que existen condiciones no deseables en el reactor como, por ejemplo: pH bajo, ausencia de nitratos o presencia de oxígeno.

En primer lugar, se realizó un estudio del proceso de desnitrificación variando los caudales de entrada al reactor y recirculación y de esta forma el TRH. Como objetivo se quiere conseguir el TRH mínimo posible para que se puedan tratar los máximos metros cúbicos de agua.

Los sólidos suspendidos totales y volátiles se analizan semanalmente para ver la cantidad en mg/L. De esta forma se tiene controlado la cantidad de bacterias que hay en la planta piloto de estudio. A mayor cantidad de sólidos, mayor capacidad tienen estas bacterias de desnitrificar si tienen los correspondientes nitratos y materia orgánica como alimentación. A menor cantidad más escasa es la capacidad de convertir los nitratos en nitrógeno gas. Se empleó como inóculo biomasa procedente de la EDAR de Monteagudo, Navarra.

La temperatura tiene una gran influencia sobre la velocidad de desnitrificación, aunque esta influencia varía en función de las condiciones de operación del sistema biológico y de las características del agua residual tratada. Así que se ha considerado este factor a lo largo de la experimentación ya que, a mayor temperatura, las bacterias tienen mayor actividad y desnitrifican mejor como indica la ecuación de Arrhenius. Cuando la temperatura disminuye el proceso es más lento por lo que hay que aumentar el TRH.

En cuanto a la dosis de ácido acético hay que tener un control riguroso realizando las correspondientes analíticas de DQO y análisis de pH fundamentalmente. Si hay unos valores de DQO muy elevados a la salida de la planta piloto respecto a la entrada significa que hay

exceso de ácido acético, por lo que el pH adquirirá un carácter ácido y no habrá desnitrificación.

Teniendo en cuenta estos aspectos en el procedimiento de análisis de la planta piloto para cada día de experimentación, se obtienen unos resultados que se muestran en el siguiente apartado.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. PUESTA EN MARCHA

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos del estudio del proceso de desnitrificación llevado a cabo en la planta piloto ubicada en Cintruénigo durante el periodo de puesta en marcha.

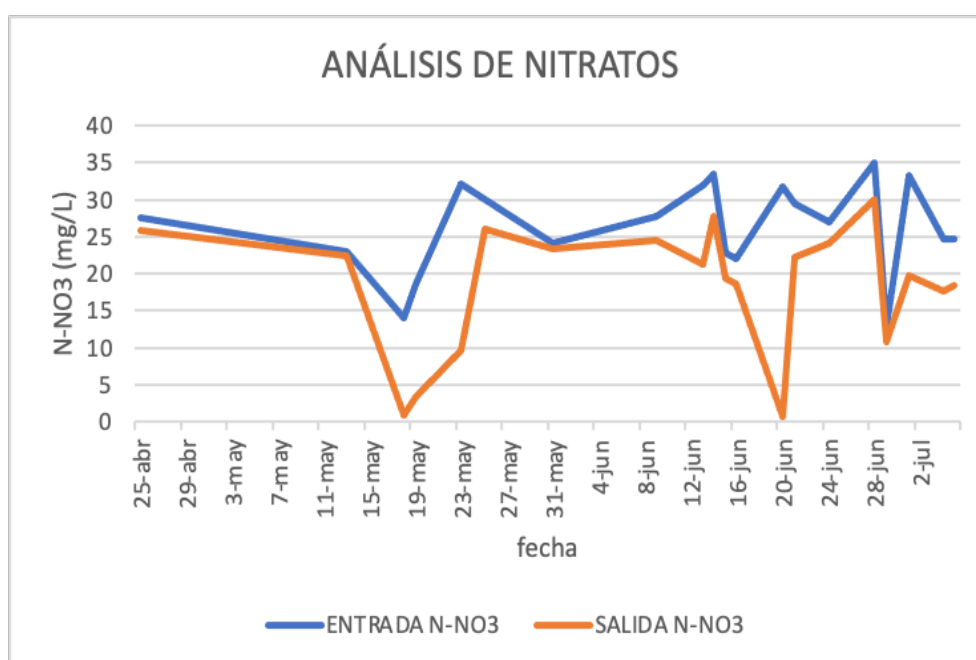


Ilustración 6. Representación gráfica del análisis de nitratos a la entrada y salida de la planta piloto durante la puesta en marcha.

En relación a la ilustración 6 se muestra como la concentración de nitratos durante las tres primeras semanas era muy similar incluso concentraciones iguales de nitratos tanto a la entrada como a la salida de la planta porque se estaba comenzando a adecuar la planta piloto con un TRH de 55 min y agitación del reactor baja. Una vez visto que no desnitrificaba con estos parámetros se aumentó el TRH y la agitación. Todo esto con una adicción de acético constante del 20% como primera opción. Se comprueba que tras este cambio de parámetros desnitrificó por lo que efectivamente era necesario subir el tiempo de retención para que a las bacterias les diera tiempo captar el O_2 de los nitratos del agua residual con ayuda de la adición de ácido acético como alimento.

Sin embargo, este periodo de desnitrificación de la planta piloto fue muy breve por lo que se comenzó a plantear cuáles podrían ser los problemas a tener en cuenta con reactores biológicos. En primer lugar, los análisis de sólidos suspendidos totales disminuyeron con lo que no había suficientes bacterias para la cantidad de materia orgánica y nitratos existentes. Por lo que surgió el fenómeno de desnitrificación incontrolada dónde parte de los nitratos junto con el acético y las bacterias pasaron al decantador y desnitrificaron en este formando unas burbujas en la superficie. Una vez detectado este problema se procedió a adicionar más inóculo de Monteagudo y aumentar el TRH para volver a poner en marcha la planta piloto de estudio.

En segundo lugar, hubo un día que la bomba de entrada al tanque GRG con el agua de salida de la depuradora de Cintruénigo no funcionó debido a que no estaba bien amarrada y hubo que asegurarla con unas bridas para que siempre le llegara el agua y poder bombearla.

Además, se decidió automatizar las bombas para trabajar con el mínimo caudal posible y relativamente constante aumentando un poco el TRH. Se dejaron las bombas funcionando 30 segundos si, 30 segundos no, durante todos los días variando de vez en cuando las frecuencias de las bombas según necesitáramos aumentar más o no el caudal de recirculación (bomba 2). (Ver anexo D).

El problema principal que se observó fue que adicionando una cantidad baja de dosis de ácido acético de forma inicial para ver como afectaba a la planta, en los análisis de laboratorio salía que las DQO eran elevadas, que no desnitrificaba siempre y que el pH pasaba a tener un carácter ácido, el cual, no se podía verter e inhibía la desnitrificación. La Ilustración 7 muestra como al principio de la puesta en marcha con 20% de adición en continuo, se añadían 11,8 L/día, cuando lo necesario teóricamente eran entre 3-6 L/día aproximadamente en función de la carga de entrada a la planta piloto dejando así un agua de salida con carácter muy ácido. (Ver anexo E). Como primera solución se decidió bajar la adición al mínimo en continuo (10%), pero aún seguía añadiendo exceso por lo que finalmente se incorporó un temporizador en el controlador para añadir con la mínima frecuencia que puede adicionar la bomba de ácido acético, menos cantidad, durante unos intervalos de tiempo determinados. De esta forma la bomba funciona 12 segundos ON y 42 segundo OFF, añadiendo 1,6 L/día.

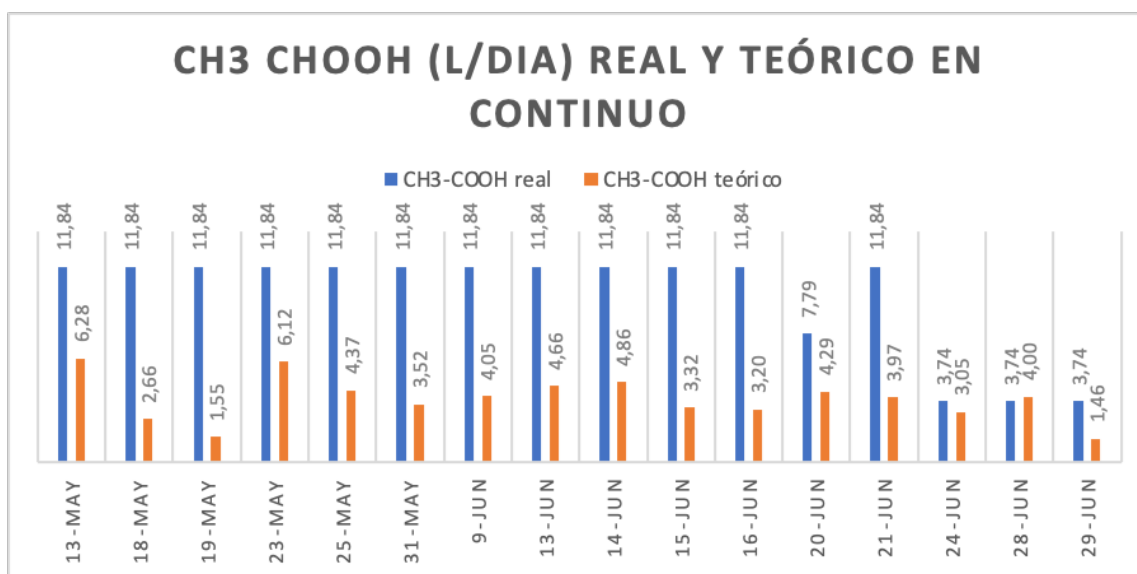


Ilustración 7. Dosis de adición de acético con bomba en continuo.

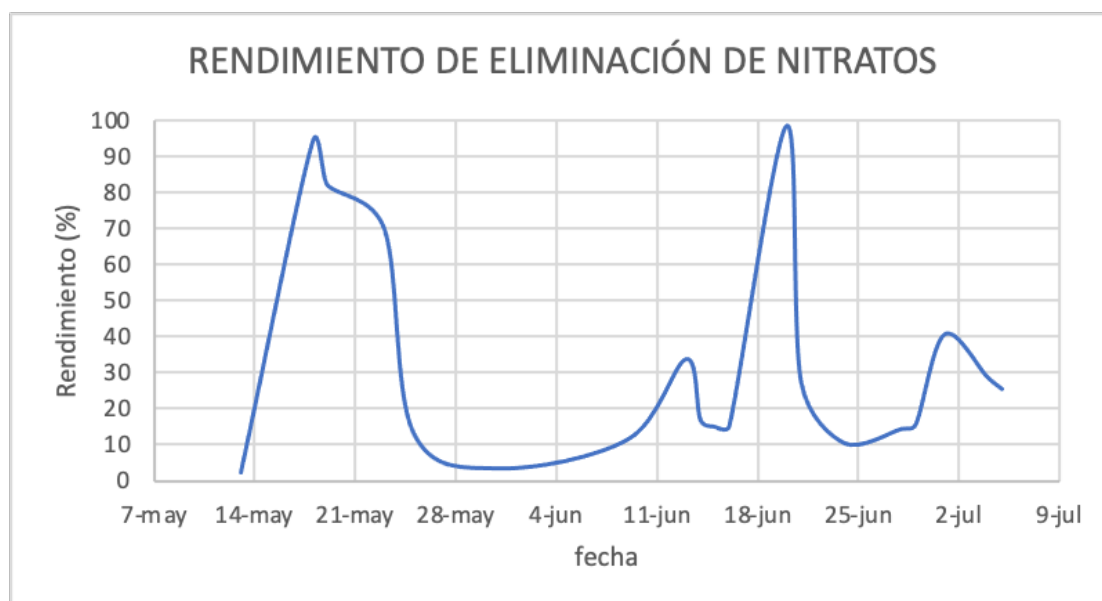


Ilustración 8. Representación gráfica del rendimiento de eliminación de nitratos durante la puesta en marcha.

En la Ilustración 8, se observa como el rendimiento de la planta no se mantuvo estable constantemente al igual que se puede ver en la Ilustración 6. Se puede observar cómo destacan dos picos de desnitrificación uno a mediados de mayo y otro en junio, el resto de los días no funcionó el proceso por los problemas comentados anteriormente.

4.2.PERIODOS ESTABLES DE TRATAMIENTO

Tras la puesta en marcha de la planta piloto se obtuvieron unos periodos estables de funcionamiento.

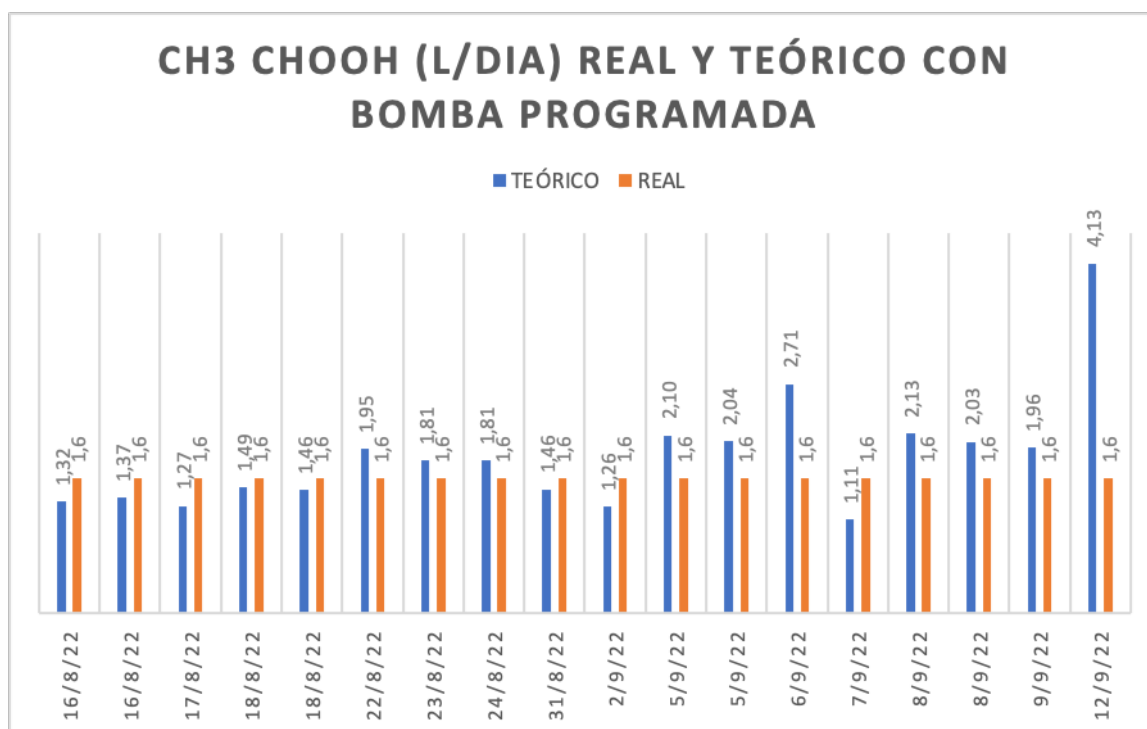


Ilustración 9. Concentración de ácido acético teórica y real con bomba programada.

Como se ha indicado previamente en el apartado 4.1, tras el problema de la adición de acético con la bomba en continuo, se puso un temporizador en el controlador para añadir con la mínima frecuencia posible, menos cantidad, automatizando la bomba de adición de acético. Para ello, se programó que funcionará 12 segundos ON y 42 segundos OFF, añadiendo 1,6 L/día. De esta forma se comprueba en la Ilustración 9 que programando la bomba se adiciona prácticamente el acético que necesitamos consiguiendo un pH de salida óptimo entre 6,5-7.

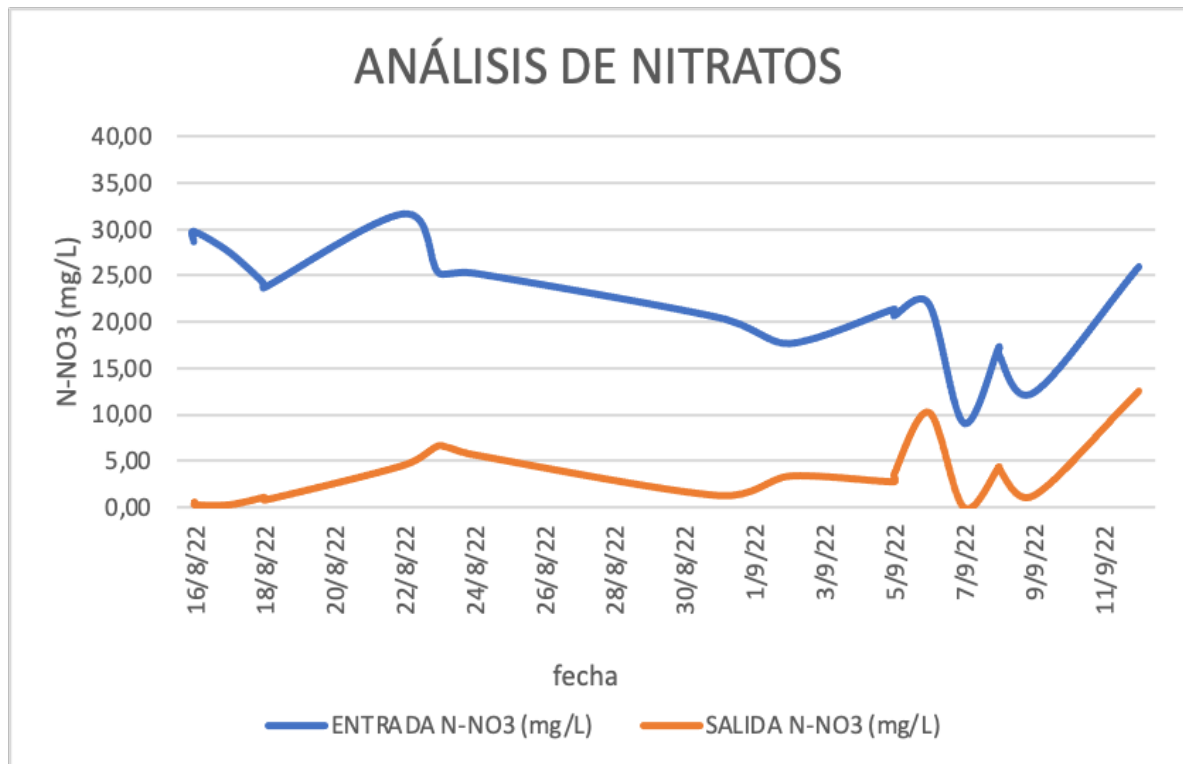


Ilustración 10. Análisis de resultados estables de nitratos a la entrada y salida de la planta piloto de estudio.

Los análisis de nitratos realizados en este periodo de tiempo se asemejan a lo que conlleva el proceso de desnitrificación, mayor concentración a la entrada que a la salida de nitratos. Con unos máximos de entrada de 31 mg/L y unos mínimos a la salida de 0,3 mg/L como se muestra en la Ilustración 10. En este periodo de estudio se trabajó con tiempos de retención desde 5 horas 30 minutos hasta 1 hora 30 minutos.

En la Ilustración 11 se muestran los nitratos eliminados respecto la carga de entrada de estos; a mayor carga de entrada se eliminan más nitratos en un rango de 4,5 a 8,31 g/m³ h. La cinética de la desnitrificación se puede representar por el modelo de Monod. En esta gráfica, se puede observar el primer tramo de esta ecuación, es decir sigue una proporción lineal que relaciona las tasas de crecimiento microbiano en un ambiente acuoso con la concentración de un nutriente limitante. El segundo tramo de esta ecuación tiende a hacerse constante es decir se alcanza la máxima tasa de eliminación. En este estudio no ha dado tiempo a comprobarlo, pero se espera que hiciera eso en el momento de máxima optimización.

Por otro lado, en la Ilustración 12 se observa que, a mayor carga de entrada, por lo tanto, mayor caudal, el rendimiento disminuye variando del 100% hasta el 50% respectivamente.

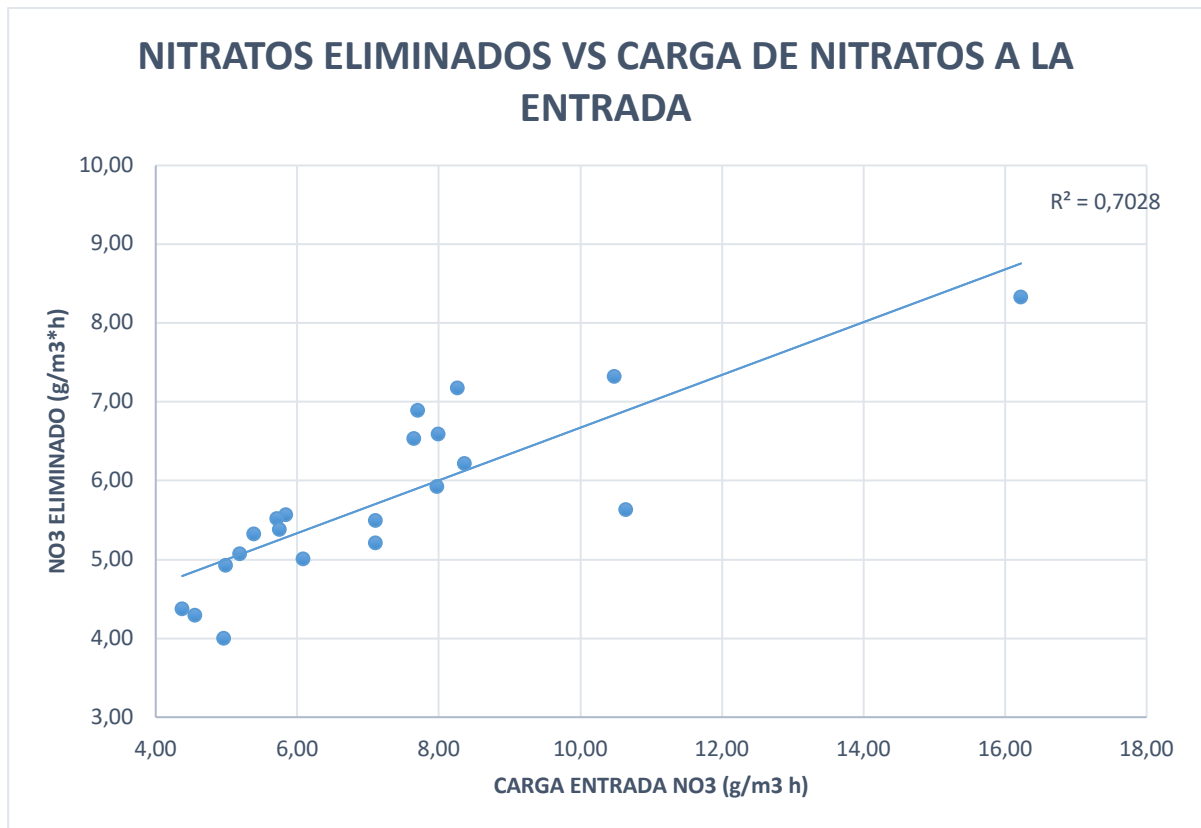


Ilustración 11. Análisis de la eliminación de nitratos según la carga de entrada.

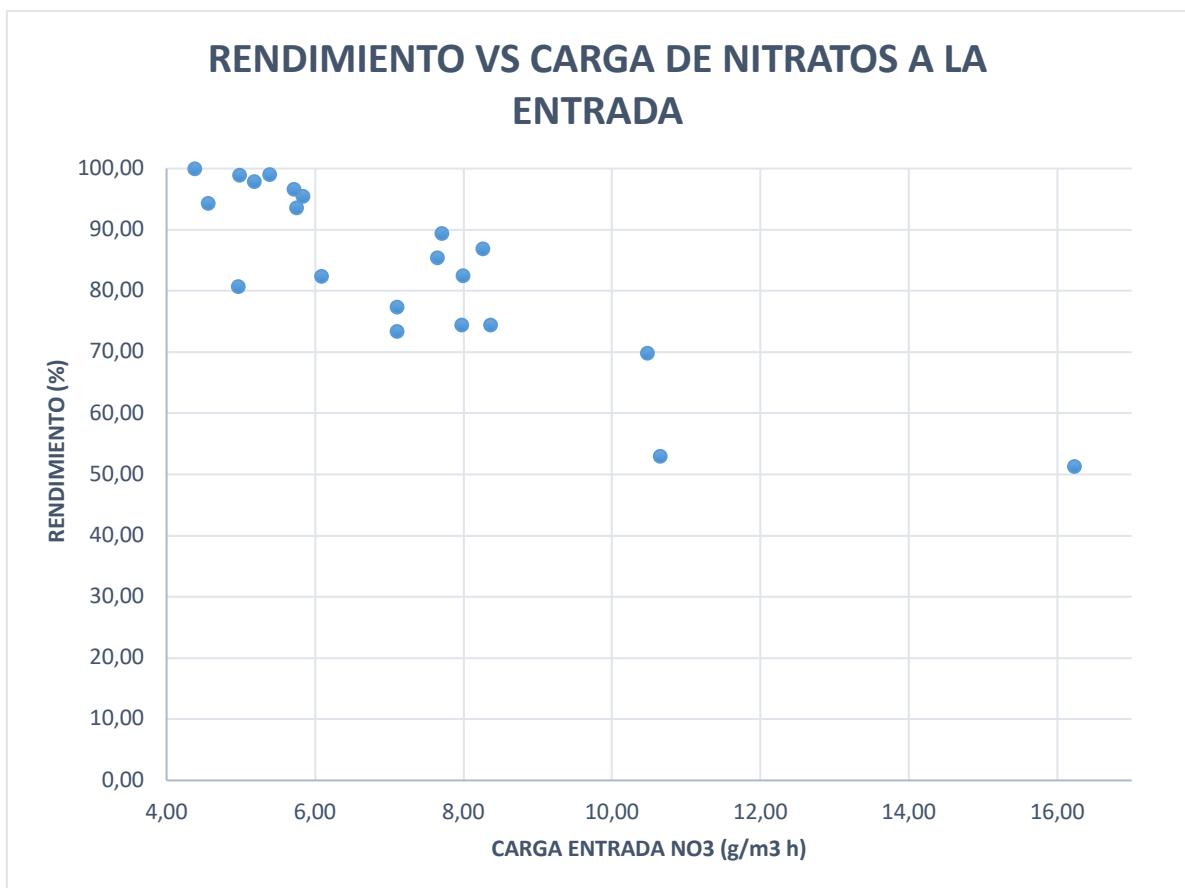


Ilustración 12. Análisis del rendimiento según la carga de nitratos a la entrada.

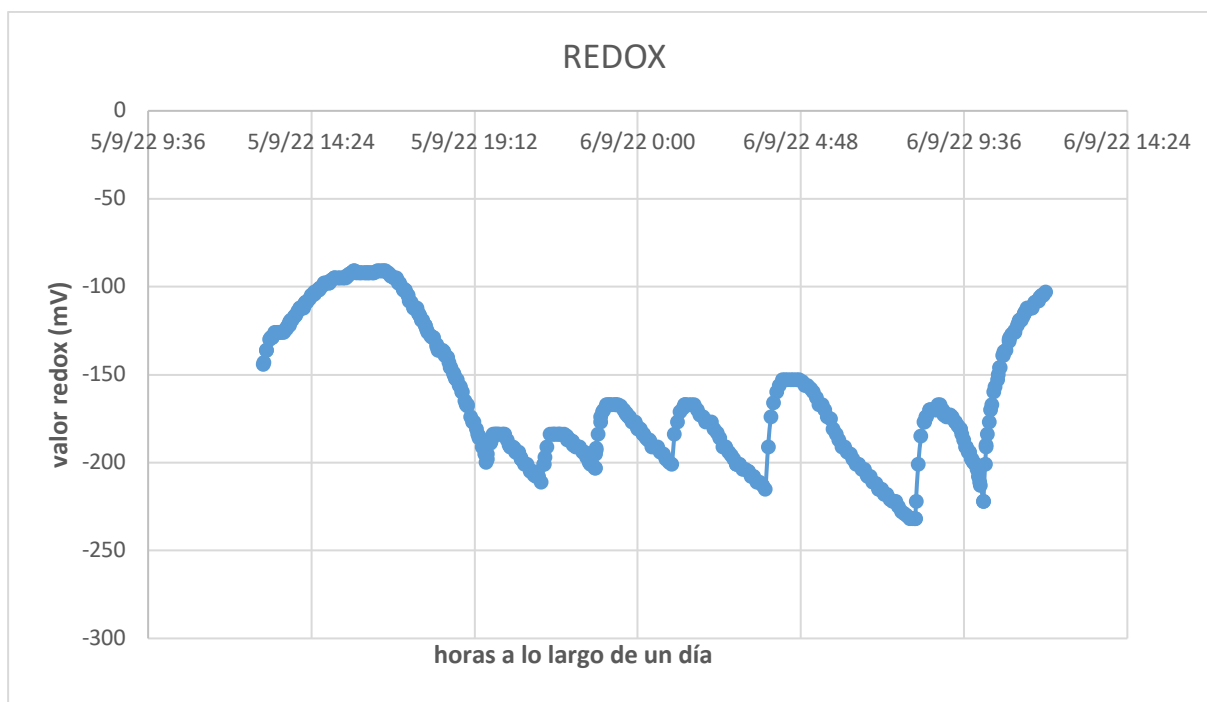


Ilustración 13. Evolución del redox.

En la ilustración 13 se muestra la evolución de la gráfica redox para el día 5-6 de septiembre. El potencial redox desciende a causa del agotamiento progresivo de los aceptores de electrones disponibles en el licor mezcla del reactor, es decir, está desnitrificando. Sin embargo, cuando sube es porque aumenta la carga de nitratos.

4.3. CONDICIONES FINALES DE OPERACIÓN

Las condiciones finales de operación seleccionadas para la planta piloto son las mostradas en la tabla 11. Tras un periodo estable de un mes de funcionamiento de la planta se opta por un tiempo de retención de 1 hora y 36 minutos con una eliminación de 8,33 ($\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$). Es el menor tiempo de retención hidráulico óptimo conseguido para poder tratar los máximos metros cúbicos de agua residual durante el periodo de tiempo que se ha tenido para realizar este trabajo de fin de grado. Este TRH no se baja más porque habría que aumentar el caudal de recirculación y este como consecuencia aumentaría la velocidad ascensional empeorando la decantación de los sólidos y por lo tanto perdiendo biomasa del reactor. Estas condiciones finales son con una frecuencia de 50Hz de la bomba 1 y 23Hz para la bomba 2.

Tabla 11. Parámetros de las condiciones finales de operación.

PARÁMETRO	VALOR NUMÉRICO
TRH (h:min)	1:36
Rendimiento (%)	51,35
Q_{entrada} ($\text{m}^3/\text{día}$)	30,07
NO_3 eliminado ($\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$)	8,33
$\text{CH}_3\text{-COOH}$ real ($\text{L}/\text{día}$)	1,6
$\text{CH}_3\text{-COOH}$ teórico ($\text{L}/\text{día}$)	4,13

4.4. ESTUDIO ECONÓMICO

Finalmente se hace un estudio económico del proyecto. En primer lugar, con un amperímetro se miden los valores de intensidad para cada frecuencia y cada bomba. A continuación, se calcula el coste diario (€) de cada una de las bombas. A partir de la ecuación 19 se obtiene la potencia que multiplicada por el precio del €/kWh se obtiene el coste diario, ecuación 20.

$$P (Wh) = 230 \cdot \text{horas} \cdot I (A) \text{ (Ecuación 19)}$$

$$\text{Coste diario} = P(kWh) \cdot 0,246 \text{ (Ecuación 20)}$$

Tabla 12. Parámetros de las bombas.

	HORAS/DÍA	f (Hz)	I (A)	P (Wh)	P (kWh)	COSTE DIARIO (€)
BOMBA 1	12	50	2,6	7176	7,176	1,76
BOMBA 2	12	23	1,43	3936,86	3,93	0,97
BOMBA 3	24	45	1,7	9384	9,384	2,31

Por otro lado, se calcula el coste del ácido acético a partir de los datos de la tabla 13 y las ecuaciones siguientes:

Tabla 13. Datos para el coste del ácido acético.

Densidad CH ₃ -COOH (g/m ³)	1,05
L/día CH ₃ -COOH	1,6
€/kg CH ₃ -COOH	2,25
Q entrada al reactor (m ³ /día)	30,07

$$\frac{\text{€}}{\text{L}} \text{ de } CH_3 - COOH = 2,25 \cdot 1,05 = 2,36 \frac{\text{€}}{\text{L}} \text{ (Ecuación 21)}$$

$$\frac{\text{€}}{\text{m}^3} = \frac{2,36}{Q} \cdot 1,6 = 0,13 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} \text{ (Ecuación 22)}$$

Finalmente, el coste final del tratamiento (€/m³) es igual a la suma del coste diario total de cada bomba entre el caudal de entrada a la planta piloto con el TRH óptimo más el coste del ácido acético por metro cúbico.

$$\frac{\text{€}}{\text{m}^3} = \frac{\text{coste diario total de las 3 bombas (€)}}{Q \left(\frac{\text{m}^3}{\text{día}} \right)} + \frac{\text{€}}{\text{m}^3} CH_3 - COOH = \frac{5,04}{30,07} \cdot 0,13 = 0,29 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} \text{ (Ecuación 23)}$$

Cabe destacar que cuánto más bajo es el caudal de entrada sube el precio del tratamiento por m³.

4.5. COMPARATIVA Y POSIBLES MEJORAS

En este apartado se ha realizado una comparativa con el trabajo realizado por (Alba Dúcar Ariza, 2016) en la EDAR de Cintruenigo en una planta piloto a escala semi-industrial de

desnitrificación en lecho fluidizado, en esta se eliminaron de media $14,47 \text{ g/m}^3 \text{ h}$ y se obtuvieron unos rendimientos del 57%. Por otro lado, en la planta piloto de este trabajo se ha conseguido una eliminación de N-NO_3 ($\text{g/m}^3 \text{ h}$) y rendimiento (%) de 8,33 y 51,35 respectivamente. Ambas tecnologías tienen unos rendimientos similares y estables y probablemente si hubiera dado tiempo a disminuir más el TRH en este TFG, hubiera aumentado más la carga de entrada por lo que hubiera disminuido el rendimiento también. Cabe destacar que esta tecnología objeto de estudio de este trabajo es más económica porque no está sujeta a una empresa externa y es más simple. Además, según una investigación de desnitrificación en flujo continuo con metanol como fuente de carbono, se eliminó una carga de nitratos de $4,35 \text{ g NO}_3/\text{m}^3 \text{ h}$ (Lucija Foglar & Felicita Briski, 2002) Una eliminación menor por m^3 que en este estudio con ácido acético.

El coste de tratamiento de $0,29 \text{ €/m}^3$ resulta algo elevado teniendo en cuenta que el coste de depurar un m^3 de agua en la EDAR de Cintruénigo es de $0,27 \text{ €/m}^3$. Cabe destacar que el coste del ácido acético supone un 50% del precio del tratamiento en la planta piloto. Para abaratar costes se plantea estudiar la utilización de rebose de una centrífuga como fuente de carbono. De esta forma se fomentaría la economía circular aprovechando un recurso de la depuradora y disminuiría el coste económico ya que no haría falta comprar una fuente de carbono externa. Por otra parte, el coste del gasto energético a escala real se reduciría ya que las bombas en esta planta piloto están algo sobredimensionadas.

De cara a una instalación a escala real sería conveniente utilizar una sonda de nitratos en vez de una redox para regular la adición de ácido acético o la fuente de carbono que se escoja en función de la carga de nitratos, de esta manera se optimizaría la dosis en cada momento y el rendimiento de eliminación podría ser mayor.

En el apartado 3.4 se obtienen los cálculos de las variables operacionales teóricas a partir de los valores óptimos para trabajar con fangos activos de la tabla 8. En el estudio llevado a cabo en este TFG, se ha llegado al TRH de 1 hora 30 minutos al igual que en el caso teórico, por lo que se puede considerar que se ha llegado a operar de forma estable para un tiempo óptimo. En la tabla 14 se muestra la comparativa de diferentes parámetros para el caso real y el teórico con un mismo TRH.

Tabla 14. Comparativa de parámetros teóricos y reales para un TRH de 1 hora y 30 minutos.

PARÁMETRO	VALOR TEÓRICO	VALOR REAL
SSVLM (mg/L)	1700	50
Relación de recirculación	2	2
Caudal de entrada ($\text{m}^3/\text{día}$)	32	30,07
Adición de $\text{CH}_3\text{-COOH}$ al 80% (L)	5,09	1,96
Caudal de purga ($\text{m}^3/\text{día}$)	0,11	0

La planta piloto de estudio tiene muchos menos sólidos que los que tendría que haber teóricamente pero no es un inconveniente ya que si adicionáramos más se morirían las bacterias al no haber más nitrato que desnitrificar. Además, el caudal purgado diario es tan pequeño que se ha visto que con los sólidos que se escapan del decantador no ha sido necesario purgar las últimas semanas en condiciones estables.

5. CONCLUSIONES

Tras el estudio del proceso de post-desnitrificación tras filtros percoladores a escala piloto se puede concluir que tras varias semanas de experimentación se ha conseguido:

- Un funcionamiento estable de la planta piloto con rendimientos elevados.
- Se ha cuantificado la influencia de los factores operacionales y como consecuencia se ha trabajado variando estos hasta optimizar lo máximo que se ha permitido el TRH.
- En el caso de que en un futuro se llegara a implantar la planta piloto de estudio se ha realizado una estimación del presupuesto económico.
- Se ha comparado la eliminación de N-NO_3 ($\text{g/m}^3 \text{ h}$) y el rendimiento con el estudio anterior que se realizó en NILSA de desnitrificación en lecho fluidizado a escala semi-industrial y un análisis de posibles mejoras.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Alba Dúcar Ariza. (2016). Estudio experimental en planta piloto a escala semi-industrial de desnitrificación en lecho fluidizado. Master en Sanidad Ambiental.
- Archana, S. K. S., & Ranbir Chander Sobti. (2011). Nitrate Removal from Ground Water: A review. E-Journal of Chemistry.
- Esther Siles Fernández. (2008). Eliminación del nitrógeno amoniacal en aguas residuales sanitarias. *Tecnica Industrial*, 44–49.
- Goretti, F., Miranda, G., & Rosales, V. M. (2018). Eutrofización, una amenaza para el recurso hídrico.
- Instituto Nacional de Estadística. (2022). Navarra: Población por municipios y sexo. (2884). <https://www.ine.es/jaxiT3/Datos.htm?t=2884>
- J.A. Camargo, & A. Alonso. (2007, May). Contaminación por nitrógeno inorgánico en los ecosistemas acuáticos: problemas medioambientales, criterios de calidad del agua, e implicaciones del cambio climático.
- Juan García Ganuza. (1994). Proyecto tratamiento de aguas residuales Cintruénigo.
- Julia Pacheco Ávila, & Armando Cabrera Sansores. (2003). Fuentes principales de nitrógeno de nitratos en aguas subterráneas. 47–54. <https://www.revista.ingenieria.uady.mx/volumen7/fuentes.pdf>
- Lucija Foglar, & Felicita Briski. (2002). Wastewater denitrification process-the influence of methanol and kinetic analysis.
- Luis Larrea Urcola. (2022). Fundamentos de eliminación de nitrógenos y fósforo en procesos de fangos activos. In CEIT Y TECNUN (Universidad de Navarra).
- Manuela Ramos, V. (2017). Vida científica Colaboraciones en ciencias de la naturaleza purines. Su impacto medioambiental en España. 10, 101–105.
- Metcalf, & Eddy. (1995). Ingeniería de aguas residuales tratamiento, vertido y reutilización (3rd ed.).
- Michael H. Gerardi. (2002). Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process.
- Universidad de Zaragoza. (2021). Tecnologías de tratamientos de aguas.