



Desarrollo de prototipo de membrana para la captación de gas amoníaco en la atmósfera de granjas

María Soto-Herranz¹, Mercedes Sánchez-Báscones¹, Diego Conde-Cid¹ Juan Manuel Antolín¹

¹ E.T.S.I.A. Universidad de Valladolid, Avenida de Madrid, 44. Palencia, 34004, España;
m.soto16@gmail.com

Resumen: El sector agroganadero es responsable de multitud de gases emitidos a la atmósfera, como el amoniaco, producido en la descomposición de la urea y el ácido úrico contenidos en las excretas. Este gas sigue rebasando su techo de emisión de 365,0 Gg año tras año. Entre otros problemas, el NH₃ es capaz de formar aerosoles, que afectan al sistema respiratorio de las personas. Por ello, es importante reducir su concentración en el aire. Este trabajo, plantea la reducción de la concentración de NH₃ en la atmósfera de una granja de porcino mediante una tecnología de membranas hidrófobas de ePTFE. Se compara con la reducción obtenida a escala de laboratorio. A lo largo de 77 días de funcionamiento continuo en granja, se ha alcanzado una recuperación máxima de NH₃ de 7730,03 mg/L. En laboratorio, trabajando en discontinuo, se alcanza un máximo de emisión en 63 días, con un valor de recuperación de 3905,83 mg/L. El dispositivo propuesto funciona adecuadamente retirando NH₃ del aire y recuperándolo en forma de sal de amonio. La conductividad eléctrica (CE) ha demostrado ser un parámetro útil para la medida indirecta de la concentración de amonio en solución ácida.

Palabras clave: recuperación de amoniaco, purín porcino, membrana e-PTFE, membrana permeable al gas, sulfato de amonio.

1. Introducción

La Unión Europea mediante la Directiva de Techos 2001/81/CE (EU, 2001) [1], fija unos límites máximos para las emisiones de gases a todos Estados miembros a partir de 2010 con el objetivo de atenuar la contaminación atmosférica. En este sentido, se ha realizado una revisión del protocolo de Gotemburgo de 2012 y de la Directiva de Techos, implantando unos niveles límite para los años 2020 y 2030. En el caso del amoniaco, se han alcanzado valores de 378,7 y 375,3 Gg en 2005 y 2012 respectivamente, con una previsión para 2020 de 396,3, siendo el techo establecido por la UE de 365,0 Gg para 2020 y de 393,7 Gg para 2030. El sector agroganadero es uno de los mayores contribuyentes a las emisiones de amoniaco (NH₃) [2] debido a la mala gestión de los residuos. En España, según el Inventario Nacional de Emisiones (1990-2015), las actividades agrícolas fueron responsables del 96% de las emisiones de amoniaco [3]. La Directiva 2016/2284/ UE [4] exige a España reducir un 3% el techo de emisión de amoniaco para 2020-2029 y un 16% para el año 2030. El problema del amoniaco radica en que puede dar lugar a la formación de partículas (PM 2.5) que atacan al sistema cardiovascular de las personas [5], acidifican suelos, contaminan con nitratos las aguas subterráneas y superficiales [6] y causan eutrofización [7].

Así mismo, en el ámbito agrícola interesa conservar y recuperar el N debido al alto coste de los fertilizantes comerciales nitrogenados [8]. Por ello, es imprescindible la aplicación de las Mejores Técnicas Disponibles con objeto de reducir las emisiones de amoniaco a la atmósfera, al

X CONGRESO IBÉRICO DE AGROINGENIERÍA
X CONGRESSO IBÉRICO DE AGROENGENHARIA
3 – 6 septiembre 2019, Huesca - España

mismo tiempo que contribuyan a recuperar el N de los residuos ganaderos por medio de la gestión del estiércol, estrategias de alimentación del ganado y sistemas de estabulación.

Entre las diversas técnicas empleadas para capturar el amoniaco, la aplicación de membranas permeables a los gases (GPM) se ha convertido en una de las más óptimas, ya que permite alcanzar ese doble objetivo planteado sin necesidad de añadir aditivos [9] y empleando poca energía [10]. Especialmente, se utilizan membranas de politetrafluoroetileno expandido (ePTFE), debido a que poseen una menor resistencia de transferencia, hidrofobicidad, resistencia orgánica y estabilidad química con soluciones ácidas [11, 12]. Este tipo de tecnología ha sido ampliamente utilizada en el tratamiento directo de la fase líquida de purines [8, 13, 14] mientras que, los estudios sobre su aplicación para el tratamiento de amoniaco en fase gaseosa han sido muy escasos [15, 16] quedando aún mucho por abordar. El sistema consiste en el flujo de gas amoniaco por difusión a través de la membrana, que al reaccionar con los protones libres del ácido sulfúrico que circula por su interior, forma iones de amonio no volátiles que se conservan en forma de sal de amonio líquida, la cual puede emplearse como fertilizante. El ácido sulfúrico se usa generalmente para capturar amoniaco debido a su coste más bajo entre los ácidos inorgánicos. Sin embargo, el proceso también es efectivo utilizando otros ácidos inorgánicos (nítricos, fosfóricos), ácidos orgánicos (cítricos, lácticos) y sus precursores [17]. En este sentido, el objetivo que se persigue con este trabajo es recuperar el amoniaco presente en la atmósfera de una granja de porcino a escala de granja y laboratorio mediante el uso de la tecnología de membranas permeables a los gases.

2. Materiales y métodos

2.1. Composición del prototipo de captura de amoniaco a escala piloto y experimental

El prototipo a escala piloto consiste en un contenedor metálico (3211 mm longitud x 1115 mm alto x 734 mm ancho) rectangular y cerrado. En su interior, se disponen 32 paneles metálicos (750 mm alto x 495 mm ancho x 50 mm de grosor) de forma vertical. Sobre cada uno de ellos, se sitúan aproximadamente 16 m de membrana tubular de ePTFE hidrófoba microporosa permeable al gas, en cuyo interior se atrapa el amoniaco. Teniendo en cuenta que se usaron aproximadamente 512 metros de membrana, con un diámetro externo de 4 mm, el área superficial total estimada en uso fue de 6,434 m². El dispositivo cuenta con un depósito que contiene 150 litros de ácido sulfúrico 1N, el cual se recircula por el interior de las membranas, reaccionando con el amoniaco para formar sulfato amónico. El dispositivo de granja estuvo en funcionamiento durante 77 días de forma continua en el interior de la nave donde se encontraban los animales y, al renovarse continuamente las excretas, provocaban una variación en la concentración de nitrógeno en el purín y, por tanto, en la cantidad de amoniaco emitido.

En las experiencias de laboratorio se empleó un recipiente herméticamente cerrado de dimensiones 40 x 25 x 15 cm, en cuyo interior se depositó 1 L de purín porcino como solución emisora. En este caso, se empleó 1 m lineal del mismo tipo de membrana de ePTFE utilizada en granja, con una superficie útil de 125,66 cm². El depósito de ácido sulfúrico 1N era de 1 litro de capacidad. El experimento de laboratorio tuvo una duración de 77 días en el que el purín no se renovó y, por tanto, todo el nitrógeno captado procedía del que inicialmente contenía.

2.2 Caracterización inicial del purín porcino.

Antes de iniciar los experimentos de granja y laboratorio, se tomó una muestra *in situ* de purín porcino en la nave de madres de gestación vieja de la explotación de San Pedro de Cansoles en Guardo (Palencia), donde iba a evaluarse el funcionamiento del prototipo piloto. Se trasportó a laboratorio en nevera portátil, manteniendo la muestra a 4°C. Se realizó un análisis completo de la muestra de purín (Tabla 1).

X CONGRESO IBÉRICO DE AGROINGENIERÍA
X CONGRESSO IBÉRICO DE AGROENGENHARIA
3 – 6 septiembre 2019, Huesca - España

Tabla 1. Caracterización química del purín porcino de la nave de madres de gestación vieja.

H (%)	84,78 ± 0,30
MO (%)	63,51 ± 0,78
C/N	8,70
pH	8,17 ± 0,02
CE (mS/cm)	1154,83 ± 5,91
NT (mg/L)	6446,82 ± 202,85
N-NH₄ (mg/L)	2524,85 ± 147,01
P₂O₅ (mg/L)	8674,79 ± 243,47
K (mg/kg)	51984,41 ± 13614,85
Na (mg/kg)	9567,49 ± 3853,05
Ca (mg/kg)	9958,19 ± 162,94
Mg (mg/kg)	7464,34 ± 165,79
Cu (mg/kg)	124,28 ± 5,23
Fe (mg/kg)	962,76 ± 36,63
Mn (mg/kg)	212,57 ± 6,91
Zn (mg/kg)	369,73 ± 11,20
Cr (mg/kg)	4,42 ± 0,75
Ni (mg/kg)	8,10 ± 0,33
Pb (mg/kg)	1,60 ± 0,05

*Se representan los valores medios y desviaciones estándar obtenidos a partir de tres réplicas.

2.3. Metodología de trabajo

La toma de muestra de la solución secuestrante ácida, se realizó diariamente en ambos prototipos. Se analizan temperatura (°C), pH, CE y concentración de nitrógeno total TN (mg·L⁻¹). Además, se toman medidas puntuales de gas NH₃ (mg·L⁻¹) en la atmósfera de la granja con el equipo portátil Drager x-am 7000.

El pH y la temperatura se realizaron con un medidor de pH Crison GLP22 (Crison Instruments S.A., Barcelona, España). La conductividad eléctrica se determinó mediante un conductivímetro portátil. El análisis de nitrógeno total (TN) se realizó siguiendo el método Kjeldahl, mediante-destilación directa (Unidad de destilación de vapor automática UDK 140, Velp scientifica) y captura del destilado en tampón borato y posterior valoración con HCl 0,2 N [18].

En las excretas ganaderas en general y en el purín de porcino en particular (fuente emisora), el nitrógeno se encuentra en equilibrio en sus formas NH₃ y NH₄⁺. El desplazamiento de ese equilibrio dependerá de factores como el pH y la temperatura. En lo que respecta a la solución secuestrante ácida (H₂SO₄ 1N), su capacidad de captación de amoníaco es máxima a pH inferior a 2 [8]. Por ello, se mantuvo un control diario de pH de la solución ácida, manteniéndolo por debajo de 2 [8, 9, 10], añadiendo ácido sulfúrico al 95-98% en los casos en que fuera necesario.

3. Resultados y discusión

Evolución de la captura de amoniaco (N-NH₃) en experiencias de laboratorio y granja.

Con fin de dimensionar los parámetros de trabajo en granja, se realizaron pruebas previas en laboratorio con un volumen determinado de purín de porcino con 6200 mg/L de TN inicial. A escala de laboratorio, empleando un caudal de 20 L/d y trabajando en discontinuo, se obtuvo un máximo de recuperación de 3905,83 mg/L el día 63, estabilizándose hasta el día 77 (Figura 1). La

absorción por superficie de membrana calculada para los 77 días de funcionamiento fue de $3,649 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

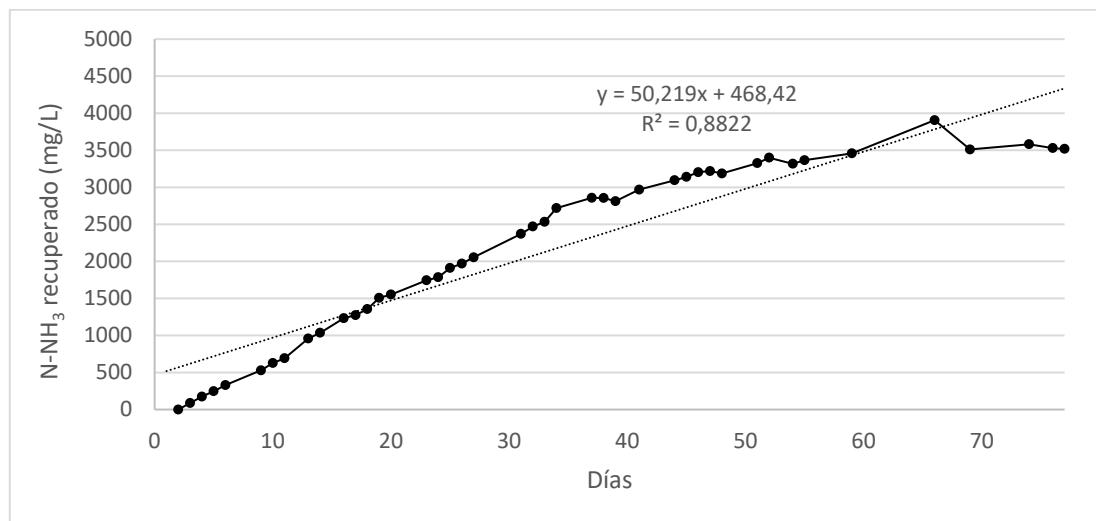


Figura 1. Evolución de la recuperación de N-NH₃ durante 77 días de funcionamiento en experiencias de laboratorio.

Asimismo, se realizó otro experimento a escala de laboratorio en el que se sustituyó el purín porcino de concentración de TN inicial de 6200 mg/L, por solución sintética (NH₄Cl, NaHCO₃ y allythiourea) con una concentración de TN inicial de 15000 mg/L como fuente emisora de amoniaco (datos no mostrados). En ese caso, se alcanzaron valores de recuperación de amoniaco de 12926 mg/L, recuperando el 99.2% de lo emitido. Esto parece indicar que, una mayor concentración de la solución emisora, contribuye a una mayor volatilización de NH₃, alcanzado valores de recuperación muy elevados, lo que podría demostrar que, la concentración de amoniaco en la atmósfera es un factor limitante en la recuperación. Resultados similares encontraron Rothrock et al. (2013) [19] a escala piloto empleando tratamientos con cal para favorecer la volatilización de amoniaco en cama de aves de corral.

En la granja se empleó un caudal de 38,9 L/d. La concentración de N-NH₃ total recuperada al final del período de 77 días fue de 7730,03 mg/L (Figura 2), siendo la concentración de N-NH₃ promedio en atmósfera de 20 mg/L (ppm). La absorción por superficie de membrana calculada para ese periodo fue de $0,016 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Entre las obligaciones empresariales, se exige el cumplimiento de la Ley de Prevención de Riesgos Laborales [20]. En ella se indica que uno de los riesgos más peligrosos presentes en el ambiente de trabajo es la contaminación ambiental por productos químicos. En el sector porcino, se determinan como contaminantes, gases como el metano, el amoniaco y el sulfuro de hidrógeno. En el caso del amoniaco, el valor límite de exposición durante una jornada laboral de 8 h es de 20 ppm. Por ello, a nivel de granja, la atmósfera no debería presentar altas concentraciones de amoniaco y, por consiguiente, la recuperación de NH₃ mediante esta técnica de membranas se vería condicionada.

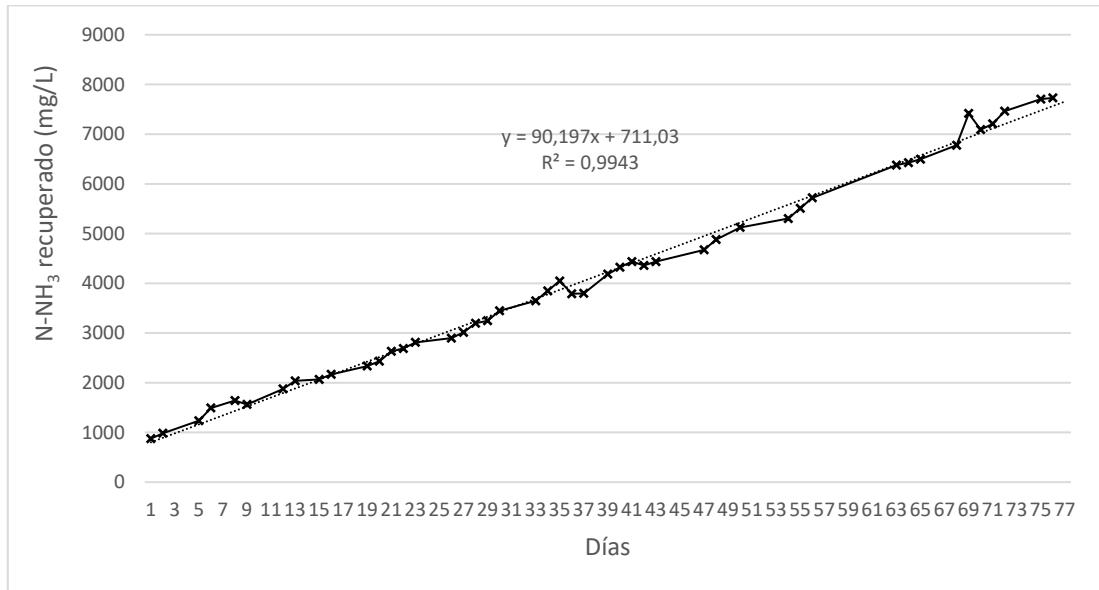


Figura 2. Evolución de la recuperación de N-NH₃ (mg/L) durante 77 días de funcionamiento del prototipo en granja.

3.1. Evolución de la conductividad eléctrica (CE) de la solución ácida en experiencias de laboratorio y granja.

Las figuras 3 y 4 representan los valores de conductividad eléctrica (CE) en solución ácida de experiencias de laboratorio y granja, respectivamente durante 77 días de funcionamiento. Se observa que los valores de conductividad eléctrica en ambos casos, disminuyen con el tiempo de funcionamiento.

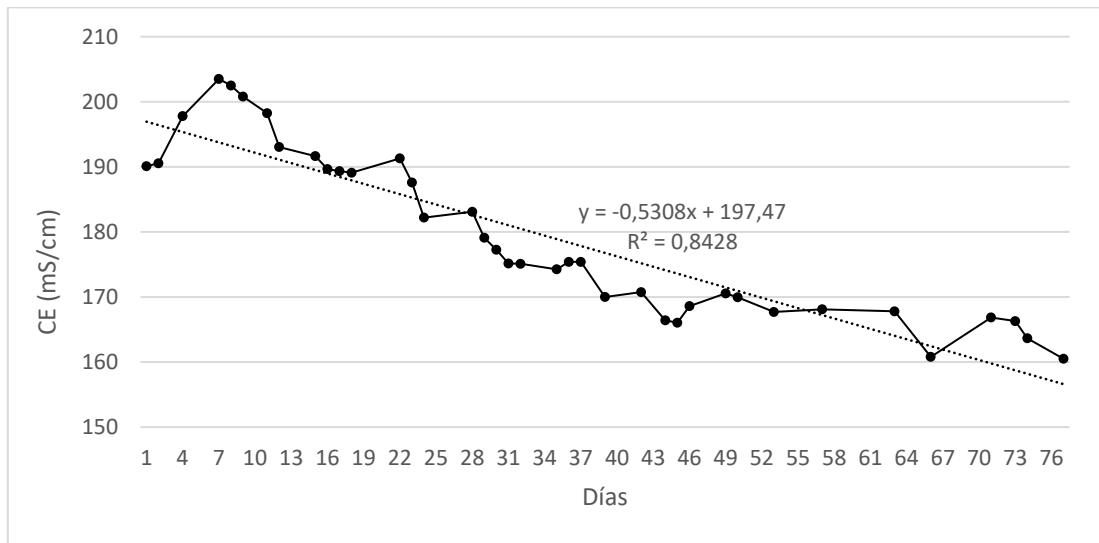


Figura 3. Evolución de la conductividad eléctrica (mS/cm) de la solución ácida durante 77 días de funcionamiento en laboratorio.

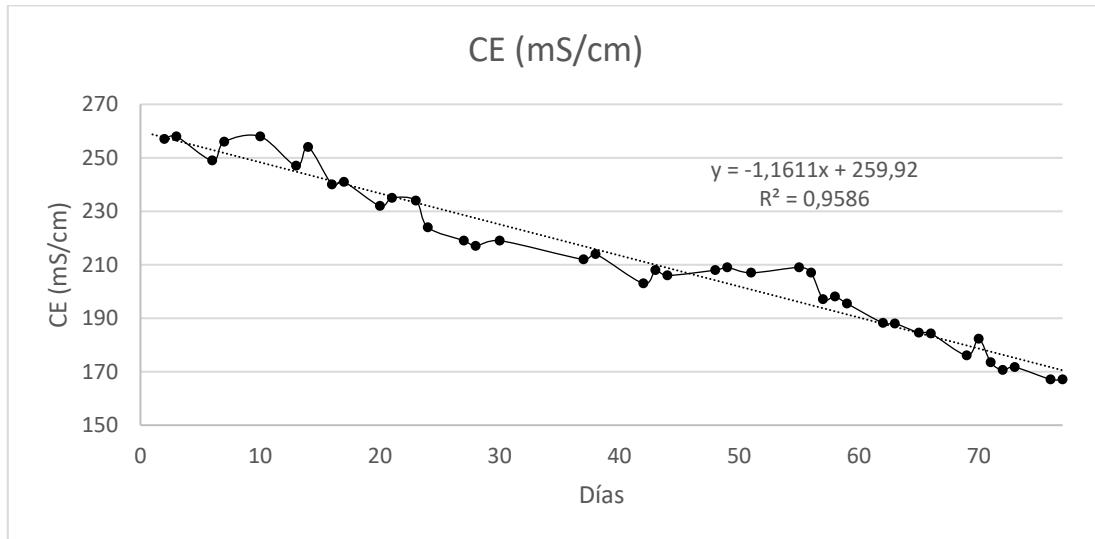


Figura 4. Evolución de la conductividad eléctrica (mS/cm) de la solución ácida durante 77 días de funcionamiento del prototipo en granja.

La conductividad eléctrica (CE) presenta una evolución inversa a la recuperación de amoníaco (N-NH₃). Se confirma al presentar valores de correlación $r = -0.94$ y $r = -0.98$ en experiencias de laboratorio y granja, respectivamente (Tabla 2). Esto indica una fuerte correlación negativa entre las variables “recuperación de N-NH₃” y “conductividad eléctrica”. De este modo, se podría decir que, a medida que se captura amoníaco, se produce un incremento del contenido de sales de amonio no volátiles en solución ácida, responsables de la disminución de la conductividad eléctrica. Shcherbakov et al. (2009) [21] observaron que la asociación intermolecular influía en la CE del sistema amoníaco-agua, disminuyendo al aumentar la concentración de amoníaco en solución.

Tabla 2. Correlación entre las variables CE (mS/cm) y recuperación de N-NH₃ (mg/L).

Experiencia granja		Experiencia laboratorio	
CE (mS/cm)	N-NH ₃ (mg/L)	CE (mS/cm)	N-NH ₃ (mg/L)
CE (mS/cm)	1	1	
N-NH ₃ (mg/L)	-0,977	1	-0,942

*Valores cercanos a $r= 1$ ó $r= -1$ indican fuerte correlación entre variables. Valores negativos indican correlación negativa entre variables y valores positivos, correlación positiva.

Asimismo, esta fuerte correlación entre la concentración de ión amonio en la solución ácida y la conductividad eléctrica, indica que la conductividad, podría emplearse como parámetro de fácil medida in situ para el seguimiento de la recuperación de amoníaco por la solución ácida, frente al método tradicional de análisis de amoníaco que precisa de un laboratorio para su realización.

4. Conclusiones

La tecnología de membrana semipermeable al gas es una técnica eficaz para retirar el amoníaco del aire de las granjas. La concentración de amoníaco en la atmósfera parece ser un factor determinante para la captura de dicho gas.

X CONGRESO IBÉRICO DE AGROINGENIERÍA
X CONGRESSO IBÉRICO DE AGROENGENHARIA
3 – 6 septiembre 2019, Huesca - España

La evolución de la conductividad eléctrica (CE) en solución ácida durante el funcionamiento del prototipo de captura de amoníaco en atmósfera, se podría emplear *in situ* como medida rápida y fiable de la cantidad de amonio recuperado en solución ácida.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de la Unión Europea en el marco del “Ammonia Trapping” (LIFE15-ENV / ES / 000284) “Desarrollo de dispositivos de membrana para reducir las emisiones de amoníaco generadas por el estiércol en granjas avícolas y porcinas”. La mención de nombres comerciales o productos comerciales en este artículo tiene el único propósito de proporcionar información específica y no implica recomendación ni aprobación por parte de los autores.

Referencias

1. EU, European Parliament (2001). Directive (CE) 2001/81 of the European parliament and of the council of 23 October 2001 on national ceilings for the emission of atmospheric pollutants.
2. Beusen, A., Bouwman, A., Heuberger, P., Van Drecht, G., Van Der Hoek, K. Bottom-up uncertainty estimates of global ammonia emissions from global agricultural production systems. *Atmos. Environ.* 2008, 42, 6067-6077. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.03.044>.
3. MAPAMA, Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente. Inventario de emisiones de España emisiones de contaminantes en el marco de la directiva de techos nacionales de emisión serie 1990-2015. MAPAMA. 2017, Madrid, Spain. http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-documentoresumeninventariotechosespana-serie1990-2015_tcm30-378885.pdf
4. EU, European Union. (2016). Directive (EU) 2016/2284 of the European parliament and of the council of 14 December 2016 on the reduction of national emissions of certain atmospheric pollutants, amending Directive 2003/35/EC and repealing Directive 2001/81/EC.
5. Erisman, J. W., Bleeker, A., Hensen, A., Vermeulen, A. Agricultural air quality in Europe and the future perspectives. *Atmos. Environ.* 2008, 42, 3209-3217.
6. Sutton, M. A., Oenema, O., Erisman, J.W., Leip, A., van Grinsven, H., Winiwarter W. Too much of a good thing?. *Nature.* 2011, 472, 159-161.
7. Bouwman, A.F., Van Vuuren, D.P., Derwent, R.G., Posch, M. A global analysis of acidification and eutrophication of terrestrial ecosystems. *Water, Air and Soil Pollution.* 2002, 141, 349-382.
8. Vanotti, M. B., and Szogi, A. A. Use of Gas-Permeable Membranes for the Removal and Recovery of Ammonia from High Strength Livestock Wastewater. *Proceedings of the Water Environment Federation,* 2011(1), 659-667.
9. Nelson, N.O., Mikkelsen, R.L., Hesterberg, D.L. (2000). Struvite formation to remove phosphorus from anaerobic swine lagoon effluent. In: Moore, J.A. (Ed.), *Proc. 8 th Int. Symp. Animal, Agric., and Food Processing Wastes, ASAE, St. Joseph, Mich.*, pp. 18-26.
10. Zarebska, A., Romero-Nieto, D., Christensen, K. V., Fjærbaek Søtoft, L., Nordahl, B. Ammonium fertilizers production from manure: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* 2015, 45:14, 1469-1521. <https://doi.org/10.1080/10643389.2014.955630>.
11. Guo, Y.; Chen, J.; Hao, X.; Zhang, J.; Feng, X.; Zhang, H. A novel process for preparing expanded Polytetrafluoroethylene (ePTFE) micro-porous membrane through ePTFE/ePTFE co-stretching technique. *J. Mater. Sci.* 2007, 42, 2081-2085.
12. Rothrock, M.J.; Szögi, A.A.; Vanotti, M.B. Recovery of ammonia from poultry litter using flat gas permeable membranes. *Waste Manage.* 2013, 33, 1531-1538.
13. Dube P. J., Vanotti M. B., Szogi A. A., Garcia-González M. C. Enhancing recovery of ammonia from swine manure anaerobic digester effluent using gas-permeable membrane technology. *Waste Management.* 2016 49, 372-377.
14. García-González, M. C., Vanotti, M. B. Recovery of ammonia from swine manure using gas-permeable membranes: Effect of waste strength and pH. *Waste Management.* 2015, 38, 455-461.

X CONGRESO IBÉRICO DE AGROINGENIERÍA
X CONGRESSO IBÉRICO DE AGROENGENHARIA
3 – 6 septiembre 2019, Huesca - España

15. Rothrock M. J., Szögi A. A., Vanotti M. B. Recovery of ammonia from poultry litter using gas permeable membranes. *Trans. ASABE*. 2010, 53, 1267-1275.
16. Majd, A. M. S., Mukhtar, S. Ammonia Recovery Enhancement Using a Tubular Gas - Permeable Membrane System in Laboratory and Field-Scale Studies. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*. 2013, 56:1951-1958. doi: 10.13031/trans.56.10261.
17. Szogi, A.A.; Vanotti, M.B.; Rothrock, M.J. Gaseous ammonia removal system. US Patent 8,906,332 B2, 9 December 2014.
18. APHA, AWWA, WEF. (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed. Washington, D.C. American Public Health Association.
19. Rothrock M. J., Szögi A. A., Vanotti M. B. Recovery of ammonia from poultry litter using flat gas permeable membranes. *Waste Management*. 2013, 33 (6): 1531-1538.
20. Ley 31/1995, de 8 de noviembre, de Prevención de Riesgos Laborales. BOE nº 269 10- 11-1995.
21. Shcherbakov, V. V., Artemkina, Yu. M., Ponomareva, T. N., Kirillov, A. D. Electrical conductivity of the ammonia-water system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2009, 54 (2): 1531-8613.