

DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUIMICA

DEPURACIÓ D'EMISSIONS DE COMPOSTS ORGÀNICS
VOLÀTILS A L'ATMOSFERA MITJANÇANT BIOFILTRES
PERCOLADORS. ESTUDI A ESCALA DE LABORATORI I
LA SEUA APLICACIÓ INDUSTRIAL.

FELIU SEMPÈRE NÁCHER

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
Servei de Publicacions
2010

Aquesta Tesi Doctoral va ser presentada a València el dia 23 de juliol de 2010 davant un tribunal format per:

- Dr. Francisco Javier Lafuente Sancho
- Dra. Ana Elías Saenz
- Dr. José Manuel Gómez Montes de Oca
- Dra. Paula Marzal Doménech
- Dr. Josep Manuel Peñarrocha Oltra

Va ser dirigida per:

Dra. Carmen Gabaldón García

Dr. Vicente Martínez Soria

©Copyright: Servei de Publicacions
Feliu Sempere Nácher

Dipòsit legal: V-3435-2011

I.S.B.N.: 978-84-370-7982-0

Edita: Universitat de València

Servei de Publicacions

C/ Arts Gràfiques, 13 baix

46010 València

Spain

Telèfon:(0034)963864115



**Depuració d'emissions de composts orgànics volàtils a l'atmosfera.
Estudi a escala de laboratori i la seua aplicació industrial.**

Feliu Sempere Nàcher



Tesi Doctoral
Juny 2010

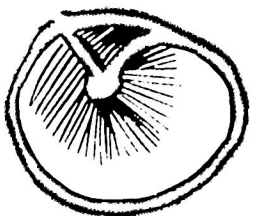
**Depuració d'emissions de
compostos orgànics volàtils
a l'atmosfera mitjançant
biofiltres percoladors.**

**Estudi a escala de laboratori
i la seua aplicació industrial.**



Feliu Sempere Nàcher

Tesi Doctoral



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

[] Escola Tècnica Superior d'Enginyeria

Departament d'Enginyeria Química



**DEPURACIÓ D'EMISSIONS DE COMPOSTS ORGÀNICS VOLÀTILS A
L'ATMOSFERA MITJANÇANT BIOFILTRES PERCOLADORS.
ESTUDI A ESCALA DE LABORATORI I LA SEUA APLICACIÓ
INDUSTRIAL.**

Memòria que, per a optar al títol de
Doctor per la Universitat de València,
presenta **Feliu Sempere Nàcher**.

València, juny de 2010

II

Dra. CARMEN GABALDÓN GARCÍA, Professora Titular del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat de València, i

Dr. VICENTE MARTÍNEZ SORIA, Professor Titular del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat de València.

CERTIFIQUEN: Que Feliu Sempere Nàcher, amb títol d'Enginyer Químic, ha realitzat sota la seua direcció el treball que amb el títol de: **“DEPURACIÓ D’EMISSIONS DE COMPOSTS ORGÀNICS VOLÀTILS A L’ATMOSFERA. ESTUDI A ESCALA DE LABORATORI I LA SEUA APLICACIÓ INDUSTRIAL.”** presenta en aquesta Memòria i que constitueix la seua Tesi per a optar al títol de Doctor per la Universitat de València.

I perquè així conste als efectes oportuns signen el present certificat a València en juny de 2010.

Signat: Dra. Carmen Gabaldón García

Signat: Dr. Vicente Martínez Soria

Abans de tot voldria agrair a aquelles persones que, d'una forma o altra, han fet possible la realització d'aquest treball:

A Carmen i Vicente la seua disponibilitat i dedicació prestada tant en la redacció de la tesi com durant aquests quatre anys de treball i aprenentatge. Gràcies pel tracte i la gran implicació mostrada al llarg d'aquest temps, especialment en la part final, i per donar-me l'oportunitat d'incorporar-me al món de la investigació, agraïment que també vull estendre a Josep Manuel i a Paula.

Voor Albert, André, Bart en Hans, voor het plezier waar zij mee werken, voor de wijze waarop ze me in Pure Air Solutions hebben opgenomen en omdat zij het mogelijk gemaakt hebben dat het onderzoek op industrieel niveau wordt toegepast.

A la Universitat de València i a Pure Air Solutions per la beca concedida per al desenvolupament d'aquesta tesi. També agrair la col·laboració del personal de Gamadecor i de Papierindustrie Maasmond (Bert, dank u well!).

Als companys Jordi i Pau per la seua ajuda en el treball, a Vero per les analítiques del primer any i als recentment incorporats al grup, M^a Carmen i Carlos, per crear encara millor ambient al laboratori. A Berta, Sara i Pepe per estar sempre disposats a tirar-me una maneta, així com a la resta de membres del departament, els que estan i els que se n'han anat fora (Jose, se t'ha trobat a faltar!).

Gràcies a Javi, qui ha anat obrint camí i no sé si és conscient de com amb la seua constant ajuda m'ha facilitat el treball realitzat, per les voltes que li hem pegat als resultats i a alguna porta del laboratori.

A Gemma per haver-me escoltat pacientment en moments difícils i pel suport que em va donar.

A la meua família per interessar-se pel que faig i als que no he vist i ajudat tot el que volia en els últims mesos. Per la llibertat, confiança i consells que sempre m'heu donat, per fer-ho sense cap tipus de pressió, allunyant tant les presses com les pors a equivocar-se. Perquè sempre esteu presents.

I en especial a Marta, perquè des d'un primer moment treballar amb tu ha sigut fàcil, enriquidor, divertit i encoratjador, perquè això mateix passa quan eixim del treball i per la motivació que hem compartit en la redacció de la tesi.

IV

L'edició d'aquesta tesi ha rebut una ajuda del Servei de Política Lingüística de la Universitat de València.

v

... prova-ho.

RESUM

El coneixement dels efectes nocius que té la contaminació sobre el medi ambient i la salut de les persones ha esdevingut, durant les darreres dècades, en una política ambiental encaminada a la seua reducció en totes les seues vessants, entre les que s'hi troba la contaminació atmosfèrica. Uns dels principals contaminants atmosfèrics són els composts orgànics volàtils, els quals s'alliberen a l'atmosfera a causa de diferents activitats humanes, representant l'activitat industrial un elevat percentatge de les emissions totals d'aquests composts. Per tant, resulta necessària la reducció d'aquestes emissions, i quan no siga possible, el seu tractament mitjançant tecnologies econòmicament i ambientalment sostenibles. En aquest darrer sentit, els sistemes biològics de depuració representen una d'aquestes alternatives, com és el cas del biofiltre percolador, que cal estudiar, desenvolupar i impulsar per a fomentar la seua aplicació a escala industrial.

Així doncs, aquest treball de tesi doctoral està dirigit amb l'objectiu principal d'estudiar la viabilitat del biofiltre percolador en la depuració d'emissions industrials de composts orgànics volàtils i la seua transferència del laboratori a escala industrial. Per a dur a terme aquesta transferència, el treball s'ha realitzat en tres fases: estudi a escala de laboratori, a escala pilot i, finalment, a escala industrial.

En la primera fase realitzada al laboratori es va estudiar el rendiment del biofiltre percolador en funció dels principals paràmetres d'operació com són la càrrega volumètrica de contaminant, el temps de residència, el tipus de rebliment utilitzat, el règim de reg de líquid de recirculació i la font de nitrogen utilitzada en la dissolució de nutrients. Així com també s'estudiaren diferents tècniques per tal de controlar un dels paràmetres clau en la transferència de la tecnologia a escales superiors, com és el control de la pèrdua de pressió ocasionada per l'acumulació excessiva de biomassa sobre el llit de rebliment. Amb vistes a l'aplicació industrial de la tecnologia es varen dissenyar experiments al laboratori tant en condicions d'alimentació de contaminants contínua i constant com en condicions més variables, les quals són pròpies i freqüents en sectors industrials implicats en l'emissió de composts orgànics volàtils. Les emissions industrials de sectors com per exemple la síntesi i processament de polímers, fabricació de mobles i el de la indústria flexogràfica, solen presentar emissions tant de composts únics com de mescles de contaminants. Aquestes emissions també estan caracteritzades per patrons de concentració variable i per la presència de períodes sense emissió de composts orgànics volàtils a causa de parades programades en la producció de

curta i llarga durada. Per tant, els experiments es van realitzar utilitzant composicions model de contaminant dels sectors seleccionats, així com simulant els patrons d'emissió que aquests presenten. Addicionalment, en la simulació d'emissions industrials es van utilitzar filtres de carbó activat precedint el biofiltre percolador per tal d'amortir els patrons de concentració oscil·lant, operant el bioreactor sota condicions més estables. Es varen determinar les càrregues volumètriques de contaminant màximes i temps de residència mínims que reduïren el volum del biofiltre percolador necessari per a complir amb els corresponents límits legals de cada sector estudiat.

La següent fase del treball correspon a l'estudi a escala pilot del biofiltre percolador. Es va realitzar el tractament de les emissions de composts orgànics volàtils d'una empresa de fabricació de moble, amb unes emissions caracteritzades per un patró de concentració altament irregular. Els experiments desenvolupats en aquesta fase, van servir per a aplicar l'experiència adquirida al laboratori, tant pel que respecta als paràmetres d'operació com al funcionament del biofiltre percolador precedit d'un filtre de carbó activat. Es va avaluar el rendiment del biofiltre percolador buscant aquelles condicions de càrrega volumètrica de contaminant màxima i temps de residència mínim que permeteren complir amb els requeriments legals fixats per la normativa. Els resultats obtinguts es varen utilitzar per a dissenyar el futur prototip industrial de biofiltre percolador per a depurar les emissions d'aquesta empresa.

Finalment a escala industrial es va estudiar el funcionament d'un biofiltre percolador de cinquanta metres cúbics de volum útil per a la depuració de les emissions procedents d'una empresa flexogràfica. En aquesta unitat es van aplicar els protocols d'operació avaluats a escala de laboratori i a escala pilot, i es van ajustar les condicions d'operació que permetien complir amb la normativa legal d'emissions de composts orgànics volàtils per part d'aquesta empresa. L'estudi es va desenvolupar durant un període de funcionament superior als dos anys, comprovant l'estabilitat i robustesa de la tecnologia, i així finalitzar el procés de transferència tecnològica del laboratori a l'escala industrial, tant del biofiltre percolador en sí com dels protocols d'operació utilitzats.

Part d'aquest treball de tesi doctoral ha estat publicat en:

Sempere, F., Gabaldón, C., Martínez-Soria, V., Marzal, P., Peña-roja, J.M. (2008). *Performance evaluation of a biotrickling filter treating a mixture of oxygenated VOCs during intermittent loading*. Chemosphere, 73:1533-1539.

- Sempere, F., Gabaldón, C., Martínez-Soria, V., Peña-roja, J.M, Álvarez-Hornos, F.J. (2009). *Evaluation of a combined activated carbon prefilter and biotrickling filter system treating variable ethanol and ethyl acetate gaseous emission*. Eng. Life Sci., 9:317-323.
- Martínez-Soria, V., Gabaldón, C., Peña-roja, Palau, J., Álvarez-Hornos, F.J., Sempere, F., Soriano, C. (2009). *Performance of a pilot-scale biotrickling filter in controlling the volatile organic compound emissions in a furniture manufacturing facility*. J. Air Waste. Manage. Assoc., 59:998-1006.
- Sempere, F., Martínez-Soria, V., Peña-roja, J.M., Izquierdo, M., Palau, J., Gabaldón, C. (2010). *Comparison between laboratory and pilot biotrickling filtration of air emissions from painting and wood finishing*. J. Chem. Technol. Biotechnol., 85:364-370.

ÍNDEX

ÍNDEX	I
1. INTRODUCCIÓ	1
1.1 Contaminació atmosfèrica	3
1.2 Problemàtica i control de les emissions de composts orgànics volàtils en aire	4
1.2.1 Definició i problemàtica de COV en aire	4
1.2.2 Fonts industrials d'emissió de COV	6
1.2.2.1 Indústria flexogràfica	9
1.2.2.2 Indústria del moble	10
1.2.3 Marc legislatiu associat a l'emissió de COV d'origen industrial	12
1.3 Tècniques de reducció d'emissions industrials de COV	16
1.3.1 Tècniques per al control de les emissions industrials de COV	17
1.3.1.1 Tècniques de recuperació per al control de les emissions de COV	18
1.3.1.2 Tècniques d'eliminació per al control de les emissions de COV	19
1.3.1.3 Criteris de selecció de tècniques de control d'emissions industrials de COV	22

2. CONTROL DE LES EMISSIONS INDUSTRIALS DE COV MITJANÇANT BIOFILTRES PERCOLADORS	25
2.1 Mecanismes implicats en l'eliminació biològica de contaminants en aire	28
2.1.1 Transferència de contaminants i oxigen des de la fase gas a la fase líquida o biofilm	29
2.1.2 Difusió en la fase líquida i en el biofilm	30
2.1.3 Adsorció en el material de rebliment	31
2.1.4 Biodegradació dels contaminants	31
2.2 Paràmetres que defineixen l'eficàcia del procés	34
2.3 Principals factors d'operació	36
2.3.1 Material de rebliment	36
2.3.2 Temperatura	39
2.3.3 Concentració d'oxigen	40
2.3.4 pH	40
2.3.5 Nutrients	41
2.3.6 Líquid de recirculació	41
2.3.7 Pèrdua de pressió	42
2.3.8 Inoculació i ecologia microbiana	44
2.4 Aplicacions del biofiltre percolador al control d'emissions de COV	45
3. OBJECTIUS	49
4. EQUIPAMENT, MATERIAL I MÈTODES	53
4.1 Equipament	55
4.1.1 Biofiltre percolador a escala de laboratori	55
4.1.2 Biofiltre percolador a escala pilot	57
4.1.3 Biofiltre percolador a escala industrial (VOCUS®)	59
4.2 Material	61
4.2.1 Rebliment	61
4.2.2 Composts	61
4.2.3 Carbó activat	64
4.2.4 Dissolució de nutrients	65

4.3 PROCEDIMENTS ANALÍTICS	68
4.3.1 Determinació de les concentracions de COV en aire	68
4.3.1.1 Analitzador d'hidrocarburs totals	68
4.3.1.2 Cromatògraf de gasos	68
4.3.1.3 Detector de fotoionització	69
4.3.2 Determinació de la concentració de diòxid de carboni en aire	69
4.3.3 Pèrdua de pressió i porositat del llit de rebliment	70
4.3.4 Qualitat del líquid de recirculació	70
4.3.5 Seguiment del biofilm	71
4.3.5.1 Quantitat de biomassa del llit de rebliment	71
4.3.5.2 Determinació de la concentració cel·lular en el biofilm	71
4.3.5.3 Observació per microscòpia electrònica de rastreig	73
5. ELIMINACIÓ A ESCALA DE LABORATORI DE COMPOSTS OXIGENATS HABITUALS EN LA INDÚSTRIA FLEXOGRÀFICA	75
5.1 Pla de treball	77
5.1.1 Engegada del biofiltre percolador	77
5.1.2 Operació en condicions d'alimentació contínua i de concentració constant	79
5.1.2.1 Influència dels principals paràmetres d'operació en el rendiment del biofiltre percolador (fase A)	79
5.1.3 Operació en condicions d'alimentació discontinua i de concentració constant	80
5.1.3.1 Influència de la càrrega volumètrica de contaminant en el rendiment del biofiltre percolador (fase B)	81
5.1.3.2 Avaluació de la resposta del biofiltre percolador a una interrupció de llarga durada en l'alimentació de COV (fase C)	81
5.1.3.3 Eliminació de metil etil cetona com a contaminant únic (fase D)	82
5.1.4 Operació en condicions d'alimentació discontinua i concentració oscil·lant (fase E)	83
5.2 Resultats i discussió	85
5.2.1 Engegada del biofiltre percolador	85
5.2.2 Operació en condicions d'alimentació contínua i de concentració constant	86
5.2.2.1 Influència dels principals paràmetres d'operació en el rendiment del biofiltre percolador (fase A)	86

5.2.3	Operació en condicions d'alimentació discontinua i de concentració constant	93
5.2.3.1	Influència de la càrrega volumètrica de contaminant en el rendiment del biofiltre percolador (fase B)	94
5.2.4	Avaluació de la resposta del biofiltre percolador a una interrupció de llarga durada en l'alimentació de COV (fase C)	103
5.2.4.2	Eliminació de metil etil cetona com a contaminant únic (fase D)	109
5.2.5	Operació en condicions d'alimentació discontinua i de concentració oscil·lant (fase E)	113
5.2.5.1	Influència del règim de recirculació d'aigua	114
5.2.5.2	Operació del biofiltre percolador	115
5.2.5.3	Operació del biofiltre percolador amb un prefiltre de carbó activat acoblat	118
5.3	Conclusions	124
6.	ELIMINACIÓ A ESCALA DE LABORATORI DE COMPOSTS OXIGENATS I AROMÀTICS HABITUALS EN LES OPERACIONS DE PINTAT I ENVERNISSAT DE LA INDÚSTRIA DEL MOBLE	127
6.1	Pla de treball	129
6.1.1	Operació en condicions d'alimentació contínua i de concentració constant	130
6.1.1.1	Influència de la càrrega volumètrica de contaminant i del temps de residència a volum buit de reactor en el rendiment del biofiltre percolador (fase A)	130
6.1.2	Operació en condicions d'alimentació discontinua i de concentració oscil·lant	131
6.1.2.1	Influència de la càrrega volumètrica de contaminant i del temps de residència a volum buit de reactor en el rendiment del biofiltre percolador (fase B)	132
6.1.2.2	Influència de la càrrega volumètrica de contaminant i del temps de residència a volum buit de reactor sobre el rendiment del biofiltre percolador precedit d'un filtre de carbó activat (fase C)	132
6.2	Resultats i discussió	133
6.2.1	Operació en condicions d'alimentació contínua i de concentració constant	133

6.2.1.1	Influència de la càrrega volumètrica de contaminant i del temps de residència a volum buit de reactor en el rendiment del biofiltre percolador (fase A)	133
6.2.2	Operació en condicions d'alimentació contínua i de concentració oscil·lant	142
6.2.2.1	Influència de la càrrega volumètrica de contaminant i del temps de residència a volum buit de reactor en el rendiment del biofiltre percolador (fase B)	142
6.2.2.2	Influència de la càrrega volumètrica i del temps de residència a volum buit de reactor sobre el rendiment del biofiltre percolador precedit d'un filtre de carbó activat (fase C)	146
6.3	Conclusions	152
7.	ELIMINACIÓ A ESCALA DE LABORATORI D'ESTIRÈ	155
7.1	Pla de treball	158
7.1.1	Influència de la font de nitrogen en el rendiment del biofiltre percolador (fase A)	158
7.1.2	Influència de la càrrega volumètrica de contaminant i del temps de residència a volum buit en el rendiment del biofiltre percolador (fase B)	160
7.2	Resultats	161
7.2.1	Influència de la font de nitrogen en el rendiment del biofiltre percolador (fase A)	161
7.2.1.1	Seguiment del biofilm	166
7.2.1.2	Qualitat de l'aigua de recirculació	170
7.2.2	Influència de la càrrega volumètrica de contaminant i del temps de residència a volum buit en el rendiment del biofiltre percolador (fase B)	171
7.2.2.1	Seguiment del biofilm	176
7.2.2.2	Qualitat de l'aigua de recirculació	177
7.3	Conclusions	179
8.	TRACTAMENT DE LES EMISSIONS DE COV PROCEDENTS DE LES OPERACIONS DE PINTAT I ENVERNISSAT D'UNA EMPRESA DE FABRICACIÓ DE MOBLES MITJANÇANT UNA UNITAT PILOT DE BIOFILTRE PERCOLADOR	181

8.1 Pla de treball	185
8.1.1 Mostreig i caracterització dels focus canalitzats d'emissió de COV	187
8.1.2 Inoculació del biofiltre percolador	188
8.1.3 Tractament de les emissions procedents d'una cabina oberta de pintat manual (focus 1)	189
8.1.4 Tractament de les emissions procedents d'una cabina tancada de pintat automàtic (focus 2)	190
8.2 Resultats	191
8.2.1 Mostreig i caracterització dels focus canalitzats d'emissió de COV	191
8.2.2 Inoculació del biofiltre percolador	195
8.2.3 Tractament de les emissions procedents d'una cabina oberta de pintat manual (focus 1)	195
8.2.4 Tractament de les emissions procedents d'una cabina tancada de pintat automàtic (focus 2)	201
8.2.5 Períodes amb interrupcions llargues en l'alimentació de COV	214
8.2.6 Qualitat de l'aigua de recirculació	217
8.3 Instal·lació del prototip industrial de biofiltre percolador	218
8.4 Conclusions	219
9. TRACTAMENT DE LES EMISSIONS DE COV PROCEDENTS D'UNA EMPRESA FLEXOGRÀFICA MITJANÇANT UNA UNITAT INDUSTRIAL DE BIOFILTRE PERCOLADOR	221
9.1 Pla de treball	223
9.1.1 Caracterització de les emissions	224
9.1.2 Engegada	225
9.1.3 Influència del cabal d'aigua de recirculació	225
9.1.4 Operació durant un llarg període de temps	225
9.2 Resultats	226
9.2.1 Caracterització de les emissions	226
9.2.2 Engegada	228
9.2.3 Influència del cabal d'aigua de recirculació	231
9.2.4 Operació durant un llarg període de temps	243
9.2.5 Comparació amb els resultats a escala de laboratori	246

9.3 Conclusions	248
10. CONCLUSIONS	251
11. TREBALL A DESENVOLUPAR EN EL FUTUR	259
12. NOMENCLATURA	263
13. BIBLIOGRAFIA	267

1. INTRODUCCIÓ

1.1 CONTAMINACIÓ ATMOSFÈRICA

La política ambiental és un dels principals pilars de la Unió Europea des que en 1986 es va iniciar una nova fase en política comunitària, incorporant el Títol VII sobre protecció del medi ambient en l'Acta Única Europea. En aquest sentit, la reducció de la contaminació atmosfèrica és un factor primordial en la protecció de l'ecosistema i de la salut pública, definint-se la contaminació atmosfèrica segons Orozco *et al.* (2003), com:

“la impurificació de l'atmosfera per injecció i permanència temporal en ella de matèries gasoses, líquides o sòlides o radiacions alienes a la seua composició natural o en proporció superior a aquella”.

D'acord amb aquesta definició, existeixen molts contaminants i aquests poden ser de naturalesa física (contaminació acústica, radiació electromagnètica o radioactiva) o química. En referència a la contaminació química es poden diferenciar dos grans grups: els contaminants primaris que són aquells que s'emeten de forma directa a l'atmosfera, i els secundaris, que engloben aquelles espècies que no s'emeten com a tals directament a l'atmosfera, sinó que es formen en ella per interaccions d'altres espècies. La relació i classificació de contaminants atmosfèrics citats a l'annex I de la Llei 34/2007, de 15 de novembre, de Qualitat de l'Aire i Protecció de l'Atmosfera és la següent:

1. Òxids de sofre i altres composts de sofre.
2. Òxids de nitrogen i altres composts de nitrogen.
3. Òxids de carboni.
4. Ozó.
5. *Composts orgànics volàtils.*
6. Hidrocarburs aromàtics policíclics i composts orgànics persistents.
7. Metalls i els seus composts.
8. Material particulat (inclosos PM10 i PM2.5).
9. Amiant (partícules en suspensió, fibres).
10. Halògens i els seus composts.
11. Cianurs.

12. Policlorodibenzodioxines i policlorodibenzofurans.
13. Substàncies i preparats respecte dels quals s'haja demostrat o hi haja indicis raonables que posseïxen propietats cancerígenes, mutàgenes, xenoestrògenes o puguen afectar la reproducció a través d'aire.
14. Substàncies que esgoten la capa d'ozó.

1.2 PROBLEMÀTICA I CONTROL DE LES EMISSIONS DE COMPOSTS ORGÀNICS VOLÀTILS EN AIRE

1.2.1 Definició i problemàtica de COV en aire

Segons la normativa legal vigent, els composts orgànics volàtils (COV) es defineixen com:

“Un compost orgànic volàtil (COV) és tot compost orgànic que tinga a 293.15 K una pressió de vapor de 0.01 kPa o més, o que tinga una volatilitat equivalent en condicions particulars d'ús.” Article 2 del RD 117/2003 del 31 de gener de 2003.

“Els composts orgànics volàtils (COV) són aquells que siguen resultat d'activitats humanes distints del metà, que puguen produir oxidants fotoquímics per reacció amb òxids de nitrogen en presència de llum solar.” Punt 3 de l'annex del Programa Nacional de Reducció Progressiva d'Emissions Nacionals de SO₂, NO_x, NMVOC y NH₃ (Resolució de l'11 de setembre de 2003).

En aquesta última definició es diferencia entre compostos orgànics volàtils no metànics (COVNM) i el metà (CH₄). Es realitza aquesta distinció perquè cada grup presenta uns impactes diferents en el medi ambient, ja siguen aquests directes o indirectes. Mentre que el principal problema del metà és la seua capacitat d'absorció de la radiació infraroja emesa per la terra, la qual cosa comporta un augment de l'efecte hivernacle, els efectes directes dels composts orgànics volàtils no metànics són els següents:

- Efectes nocius sobre la salut humana i sobre els ecosistemes naturals a causa de la toxicitat, efectes carcinògens i altres efectes fisiològics adversos que presenten alguns dels COV.
- Desperfectes sobre materials.
- Olor.
- Precursors de l'ozó troposfèric.

Aquest últim és el principal problema de contaminació atmosfèrica que presenten els composts orgànics volàtils. En mesclar-se amb altres contaminants atmosfèrics (principalment NO_x) i reaccionar amb presència de la llum solar es pot formar ozó a nivell de sòl, el qual contribueix al boirum fotoquímic. El boirum fotoquímic és una mescla complexa de composts químics i és responsable de la tonalitat marró i groguenca que apareix sobre el cel de la majoria de les grans ciutats. Aquest boirum té efectes molt perjudicials per als éssers vius: redueix la visibilitat natural, irrita els ulls, les membranes sensibles, les mucoses i les vies respiratòries superiors, produeix tos, maldecap i pertorbacions de la funció respiratòria, és tòxic per a les plantes i produeix envelliment cel·lular prematur (Organització Mundial de la Salut, 2004). Totes aquestes causes es veuen incrementades quan es produeix una inversió tèrmica, ja que l'acumulació de boirum en les capes baixes de l'atmosfera prolonga el temps d'exposició.

En la Figura 1.1 es presenta la distribució d'emissions de COV no metànics segons la seua font d'origen durant l'any 2007. De les 21 categories definides com clau en l'emissió de COV no metànics, el 15% de les emissions prové del sector industrial de dissolvents (Agència Europea del Medi Ambient, 2009).

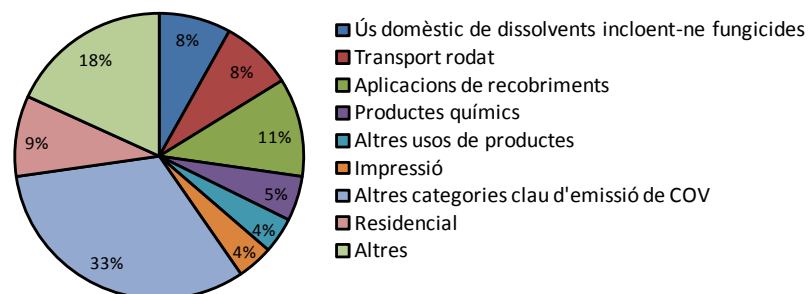


Figura 1.1. Distribució de les emissions de COV no metànics per a diferents activitats a la UE-27 en 2007. De Agència Europea del Medi Ambient (2009).

L'emissió de COV no metànics en la UE-27 en 2007 va ser de 8951 milions de tones. Reduccions en el sector transport, així com els límits imposats per la Unió Europea en l'emissió i ús de dissolvents, van permetre reduir en un 47% l'emissió de COV no metànics durant el període comprés entre els anys 1990 i 2007 per a la UE-27. No obstant això, sis estats membres de la Unió Europea (entre els quals es troba l'Estat Espanyol), han de reduir significativament les seues emissions per tal de complir els sostres d'emissió fixats per la directiva de sostres nacionals d'emissió (Agència Europea del Medi Ambient, 2005 i 2009).

1.2.2 Fonts industrials d'emissió de COV

Una de les principals fonts d'emissió d'origen industrial de composts orgànics volàtils és produïda en la utilització de dissolvents orgànics, com es pot observar en la Figura 1.2 i en la que es presenta el percentatge d'emissions de COV no metàncics per a distintes activitats industrials en la UE-27 durant l'any 2007, amb una emissió total de 583095 tones. Les dades corresponen al Registre Europeu d'Emissions i Transferència de Contaminants (E-PRTR) que substitueix a l'inventari europeu d'emissions de contaminants (EPER) ampliant el número d'instal·lacions que han d'informar de més substàncies contaminants així com de les emissions a més mitjans (al sòl), emissions de caràcter accidental, emissions difuses i les transferències de residus fora del seu emplaçament. L'inventari EPER substituït es confeccionava a partir de les instal·lacions industrials subjectes a declaració d'emissions segons establí la Directiva IPPC 96/61/CE, de 24 de setembre de 1996. Va constituir el primer pas en el marc de la Convenció d'Aarhus de 1998, sobre el dret del públic a l'accés a la informació ambiental i la seua participació en la presa de decisions en temes ambientals per al desenvolupament a nivell europeu de Registres tipus PRTR (PRTR-Espanya, 2010). En la figura es pot observar com les activitats amb majors emissions són les refineries de gas i oli mineral (26%), seguida del consum de dissolvents orgànics per al tractament de superfícies (21%), la indústria química de base (16%) i les centrals tèrmiques i altres indústries de combustió (14%).

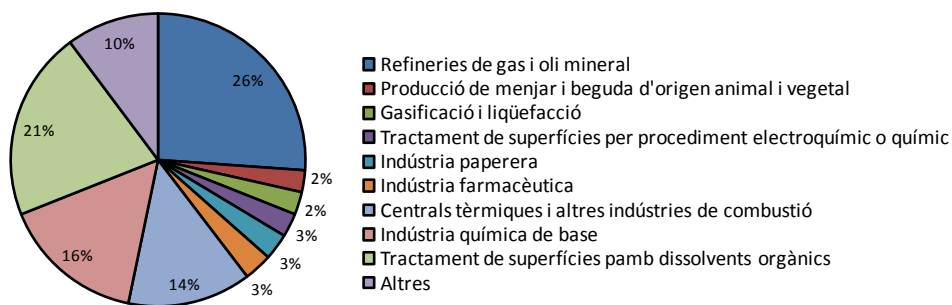


Figura 1.2. Distribució de les emissions de COV no metàncics per sectors industrials en la UE-27 en l'any 2007. De E-PRTR (2010).

En relació amb la distribució d'emissions de la UE-27 per estats, en la Taula 1.1 es presenten les dades d'aquells països amb una emissió superior al 5%, així com la variació en l'emissió produïda durant el període comprés entre els anys 1990 i 2007. Aquests estats membres que contribueixen amb major percentatge al

total d'emissions de la Unió Europea, són també els que tenen més instal·lacions emissores de COV.

Taula 1.1. Estats de la UE-27 amb major percentatge d'emissions de COV en l'any 2007. De E-PRTR (2010).

Estat Membre	Número d'instal·lacions emissores	Emissió respecte total UE-27, %	Canvi d'emissió en període 1999-2007 ^a , %
Regne Unit	148	28	-64
França	220	16	-56
Espanya	115	13	-12
Alemanya	95	7	-66
Bèlgica	73	6	-3

^aDades de Agència Europea del Medi Ambient (2009)

En referència a l'Estat Espanyol, la distribució de l'emissió de composts orgànics volàtils no metàncics per sectors durant l'any 2007 es presenta en la Figura 1.3. Les dues activitats amb major percentatge d'emissions són les instal·lacions de combustió i refineries de petroli i gas, i el tractament de superfícies amb dissolvents orgànics. Aquestes dues activitats són les mateixes que constitueixen la major part de les emissions a nivell europeu, amb la diferència que a nivell espanyol el tractament de superfícies amb dissolvents supera en emissions a les procedents de les instal·lacions de combustió i refineries. Dins de l'Estat, Catalunya, el País Basc, el País Valencià, Castella la Manxa, Andalusia i Galícia representen el 75.6% de les emissions totals, liderades per Catalunya amb un 16.1% (PRTR-Espanya, 2009).

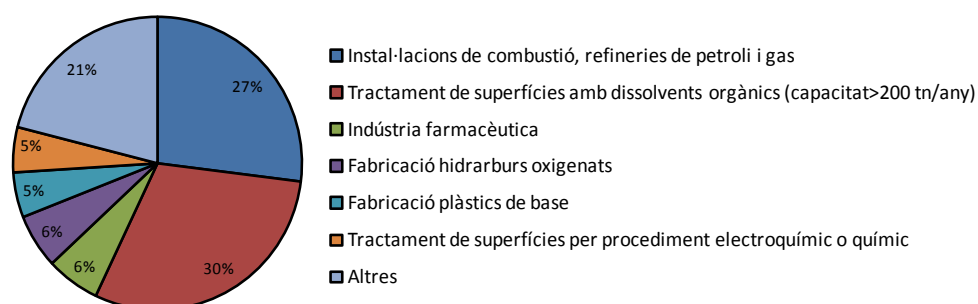


Figura 1.3. Distribució d'emissions de COV no metàncics per sectors industrials en l'Estat Espanyol durant l'any 2007. De PRTR-Espanya (2009).

Cal puntualitzar que tant en els sectors industrials implicats com en la bibliografia específica, quan es fa referència a la problemàtica de les emissions de COV es refereix als COV no metàncics. Per tant, a partir d'ara en aquest document quan s'utilitzi el terme COV s'entendrà que es fa referència a COV no metàncics.

Aquests composts formen part d'alguns dels dissolvents orgànics que s'utilitzen en l'elaboració de gran nombre de productes i en multitud de sectors industrials tal i com es pot observar en la Figura 1.4, en la que es presenten els distints usos dels dissolvents en Europa durant l'any 2003. Per altra banda, la importància econòmica de la indústria dels dissolvents orgànics es reflexa en les següents xifres: dona treball al voltant de 10000 persones en tota Europa, amb una facturació aproximada de 3 billons d'euros. Vora mig milió de companyies europees utilitzen dissolvents, amb una facturació global de 200 bilions d'euros i amb més de 10 milions de llocs de treball (European Solvents Industry Group, 2009).

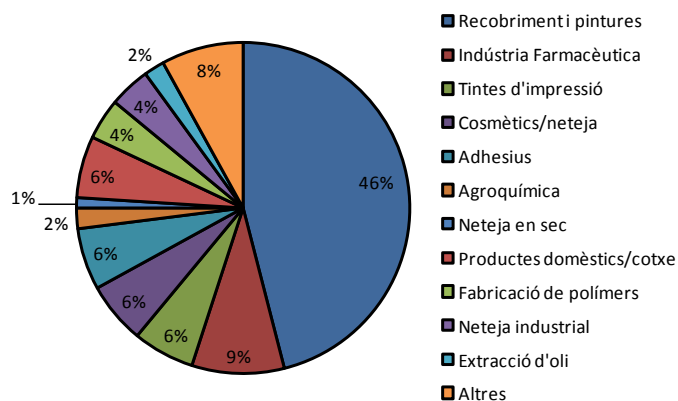


Figura 1.4. Usos industrials dels dissolvents orgànics en Europa en 2003. De European Solvents Industry Group (2009).

Aquest treball de tesi doctoral està focalitzat en tres sectors industrials implicats en la problemàtica de l'emissió de composts orgànics volàtils: la síntesi i processament de polímers, el sector flexogràfic i el de la fabricació de mobles. A continuació es descriuen els dos últims sectors industrials que estan relacionats amb l'aplicació industrial de la tecnologia que es presenta en aquest treball. Aquests sectors, el de la indústria flexogràfica i el de la fabricació de moble, es caracteritzen per emissions de COV relativament diluïdes.

1.2.2.1 *Indústria flexogràfica*

La flexografia és un procés d'impressió que deriva de la tipografia i utilitza planxes flexibles i tintes fluides que s'assequen per evaporació. Les planxes estan fetes de cautxú o fotopolímers on la imatge es troba en relleu, anàlogament al sistema tipogràfic. El sistema d'impressió flexogràfic és directe, és a dir, la planxa flexogràfica una vegada entintada transfereix la tinta directament al suport. És una tècnica molt versàtil que pot utilitzar-se per a imprimir en quasi qualsevol tipus de material, incloent-ne plàstic, films metàl·lics, cel·lofana i paper. És àmpliament utilitzada per a imprimir en suports que no són porosos, materials normalment requerits per a varis tipus d'empaquetaments de menjars.

La indústria europea d'arts gràfiques (dins la qual es troba la flexogràfica que representa el 17% de les tecnologies d'impressió) està altament fragmentada i més del 85% de l'estructura industrial està composta de menudes i mitjanes empreses amb menys de 20 treballadors. Les dades del sector durant l'any 2003 mostren un nombre aproximat d'empreses de 125000, que donaven feina a més de 820000 persones i presentaven una facturació de 97000 M€, que suposava l'1.7% de la facturació total europea. El Regne Unit, Alemanya, França, Itàlia, Bèlgica, el País Baixos i l'Estat Espanyol sumen conjuntament més del 80% de la facturació de la UE-27 (Comissió Europea, 2007).

A l'Estat Espanyol, el sector gràfic durant l'any 2007 va facturar 11974 M€ i va comptar amb una població laboral de prop de 132000 treballadors repartits entre unes 12100 empreses. El sector està format, com al conjunt europeu, principalment per menudes i mitjanes empreses, amb un volum de negoci que representa un 5.2% del total de la indústria espanyola. Del total d'empreses, un 85% correspon a les arts gràfiques, mentre que el 15% restant es dedica a la manipulació de paper i cartró. La major part de les empreses està localitzada en la comunitat de Madrid i en Catalunya amb prop del 50% del total, seguides d'Andalusia i el País Valencià amb aproximadament un 10% cadascuna (Fira de Barcelona, 2009).

En la indústria flexogràfica s'utilitzen diferents tipus de tintes (base dissolvent, base aigua i ultraviolades). Pel que respecta a les tintes amb base dissolvent, les que generen emissió de COV, aquestes varen ser les primeres en ser disponibles comercialment. Històricament han estat molt populars perquè s'assequen ràpidament, es treballa bé amb elles i n'hi ha un gran ventall de productes a l'abast. Aquest tipus de tintes són generalment considerades per la indústria com estàndard per la seua facilitat d'ús i qualitat final de producte. A causa del problema que suposa l'emissió de COV, altres tipus de tintes s'han

desenvolupat, camp de recerca que continua actiu. Els dissolvents s'utilitzen per a lliurar la tinta al substrat d'impressió, permetent que la tinta flueixi a través del mecanisme d'impressió i després s'evapora formant una capa sòlida sobre el substrat. Normalment les tintes són concentrades, i el dissolvent s'afegeix per a assolir la viscositat desitjada. Ha de dispersar o dissoldre els components sòlids de la tinta, però sense reaccionar ni amb la tinta ni amb ninguna part de la premsa flexogràfica. També ha d'assecar-se ràpidament i completament, tenir escàs olor i, finalment, és desitjable que el dissolvent tinga la mínima inflamabilitat i toxicitat. Es poden distingir tres tipus de dissolvents, l'anomenat dissolvent vertader (alcohols com l'etanol, l'isobutanol i l'isopropanol), els diluents o accelerants (acetats com els acetats d'etil i de butil), i els retardants (etoxipropanol i metoxipropanol); normalment per a treballar amb una tinta base dissolvent es requereix una mescla d'un 80% d'alcohol i un 20% d'acetat (United States Environmental Protection Agency, 2002) i ocasionalment poca quantitat de retardant.

L'altra font d'emissió de COV en les indústries flexogràfiques prové de les operacions de neteja, sent necessari algunes vegades immersir parts de l'equipament en dissolvents. Alguns dels dissolvents emprats habitualment en les operacions de neteja són l'acetat d'etil, l'etanol, l'n-propanol, l'isopropanol, el toluè, la metil etil cetona (MEK), la metil isobutil cetona (MIBK), l'isopropoxietanol, la ciclohexanona o el xilol. En general, són solvents orgànics molt volàtils (Generalitat de Catalunya, 2005).

Les dades típiques d'emissió (per màquina d'impressió) de les instal·lacions flexogràfiques es caracteritzen per cabals compresos entre 2000 i 5000 m³h⁻¹, amb concentracions de COV que varien entre els 0.5 i 2 gm⁻³. Els patrons d'emissió són variables i intermitents durant les hores de producció, producció que normalment no excedeix els dos torns laborals (16 hores diàries).

1.2.2.2 Indústria del moble

La manufactura de moble en Europa es divideix en la fabricació de moble de llar, moble de col·lectivitats, d'oficina, cuina i bany. S'utilitza en una gran varietat de materials per a produir-los, incloent-ne fusta, metall, pell, vidre i materials sintètics. La innovació en materials, així com en el disseny, són factors clau en l'activitat de la manufactura de mobles en la Unió Europea en contraposició amb països caracteritzats pels baixos costos laborals.

En l'any 2006, a la Unió Europea hi havia 150400 empreses (amb 1.3 milions de llocs de treball) que generaven 38000 M€, equivalent al 71.2% del total de la manufactura de moble i fabricació d'altres productes (joieria, instruments musicals, productes esportius, jocs i joguets, i altres). Les empreses del moble són generalment menudes i mitjanes, sumant aproximadament un 50% del total de la mà d'obra del sector de la manufactura de moble i altres productes. Alemanya, Itàlia, Regne Unit i Espanya són els estats amb major facturació de la Unió Europea amb un 20.3, 17.8, 13.5 i 10.5% del total del sector. Els països amb major nombre de treballadors són Itàlia (15.1%), Alemanya (12.0%), Polònia (11.5%) i l'Estat Espanyol (10.4%) (Comissió Europea, 2009).

En l'Estat Espanyol a l'any 2008 hi havia 19581 empreses dedicades a la fabricació de moble (un 65% d'elles amb menys de 50 treballadors), concentrades en Andalusia (18%), Catalunya (15%), País Valencià (13%) i Comunitat de Madrid (11%) (INE, 2009b). Durant l'any 2004 el volum de facturació de la indústria del moble va ser d'11318 M€, un 2.3% de la facturació total espanyola (INE, 2006).

La indústria del moble utilitza quantitats significatives de dissolvents per a aplicar pintures i vernissos, dissolvents emprats com a diluents en les aplicacions de recobriment i acabat, i en un percentatge menor en les operacions de neteja. Els recobriments convencionals porten d'un 60 a un 80% en pes de dissolvent orgànic, el qual després de l'aplicació s'evapora i allibera les emissions de COV.

Es poden distingir tres formes de procés segons el tipus de substrat al qual s'apliquen els dissolvents, amb requeriments i consums diferents en cada cas:

- El recobriment de mobles i elements d'alta qualitat realitzats peça a peça i intensiu en mà d'obra. Moltes fustes de bona qualitat tenen colors propis i no necessiten aplicació de tints i/o recobriments.
- Les fabricacions seriadades amb fusta, que tradicionalment han treballat amb recobriments basats en dissolvents orgànics i estan afectades per les disposicions vigents, hui en dia tenen obert un ventall més extens de possibilitats en la selecció de recobriments. Poques vegades s'utilitzen operacions completament manuals, però sí que sol emprar-se l'aplicació manual amb pistola de pintar.
- El tercer grup és el de fabricacions seriadades i la producció de mobles d'aglomerat que sovint es cobreixen amb làmines plastificades.

L'envernissament o el pintat dels mobles té com a objecte impregnar la fusta amb substàncies que li proporcionen resistència davant els factors ambientals, així com també millorar la seua estètica. El paper dels dissolvents és

dissoldre els polímers i les resines, sòlides i molt viscoses, solucionar la incompatibilitat que hi pugui haver entre alguns components, millorar la mullabilitat i dispersió dels pigments, així com controlar l'estabilitat i viscositat del recobriments i l'assecatge del producte. D'altra banda, faciliten el desprendiment d'aire que pugui haver-se incorporat a la pel·lícula de recobriments (Generalitat de Catalunya, 2005).

Les emissions de les indústries de fabricació de moble, per a cabines automàtiques, solen tenir cabals volumètrics d'aire d'entre 2000 i 15000 m³h⁻¹, amb concentracions de COV d'entre 0.1 i 1 gm⁻³. Aquestes instal·lacions es caracteritzen per patrons d'emissió amb variacions brusques, puntuals i repetitives de la concentració de contaminants, que estan associades al tipus d'operació realitzada.

1.2.3 Marc legislatiu associat a l'emissió de COV d'origen industrial

A mesura que s'ha constatat com la contaminació atmosfèrica deriva en danys per a la salut humana i el medi ambient, les autoritats han promulgat reglamentacions cada vegada més estrictes, tant en l'àmbit internacional com en l'europeu i estatal, amb la finalitat de preservar la qualitat de l'aire i assegurar condicions no perjudicials per a la fauna, la flora i la ciutadania.

Un dels primers acords a nivell internacional va ser el Conveni de Ginebra sobre contaminació atmosfèrica transfronterera a llarga distància, signat al 1979. En el seu posterior Protocol de Göteborg, del 30 de novembre de 1999, els estats membres de la Unió Europea, els del centre i est d'Europa, els Estats Units i el Canadà van acordar una sèrie de mesures per a la reducció de les emissions de contaminants acidificants i eutrofitzants, així com dels precursors de l'ozó. A la Unió Europea aquest acord internacional es va concretar mitjançant la Directiva 2001/81/CE de 23 d'octubre de 2001, sobre sostres nacionals d'emissió de determinats contaminants atmosfèrics, per a la promoció de la reducció de les emissions de varis composts contaminants entre els quals es troben els COV. L'Estat Espanyol, seguint els plantejaments d'aquesta directiva, va aprovar el Programa Nacional de Reducció Progressiva d'Emissions Nacionals de SO₂, NO_x, COV i NH₃ (Resolució d'11 de setembre de 2003) en el qual s'estableix el sostre nacional d'emissions de COV en 662 kilotones per a l'any 2010, amb una reducció prevista del 60% per al període comprés entre els anys 2000 i 2010. Aquest primer programa ha estat revisat i actualitzat en el II Programa Nacional de Reducció d'Emissions (Resolució de 14 de gener de 2008), tal com marca la directiva europea.

Amb un enfocament integrador, a l'Estat Espanyol s'ha impulsat una Estratègia de Qualitat de l'Aire, aprovada per Acord del Consell de Ministres, de 16 de febrer de 2007, que permet satisfer els objectius de qualitat comunitaris i alhora possibilita que l'Estat Espanyol pugui complir els compromisos assumits relatius als sostres nacionals d'emissió i als Protocols del Conveni de Ginebra. La Llei 34/2007, de 15 de novembre, de Qualitat de l'Aire i Protecció de l'Atmosfera, enquadrada en el marc d'aquesta Estratègia, s'inspira en els principis de cautela i acció preventiva, amb la finalitat d'assolir nivells saludables de qualitat de l'aire, en particular en medis urbans de més de 100000 habitants.

En relació al control de les emissions industrials de COV, la Directiva 94/63/CE, transposada en el Reial Decret 2102/1996, de 20 de setembre de 1996, i 1437/2002, de 27 de desembre de 2002, insta al control d'emissions de COV resultants de l'emmagatzematge i distribució de gasolina des de les terminals fins a les estacions de servei.

Respecte a les emissions de COV associades a l'ús industrial de dissolvents orgànics, tant la Llei 16/2002 d'1 de juliol de 2002 de Prevenció i Control Integrats de la Contaminació (transposició de la Directiva IPPC 96/61/CE), com el seu Reglament per al desenvolupament i execució aprovat en el Reial Decret 509/2007 de 20 d'abril de 2007, són aplicables a les instal·lacions industrials incloses en l'Annex I de la llei. Entre aquestes instal·lacions es troben les de tractament de superfícies de materials, d'objectes o productes amb un consum de dissolvents orgànics superior a 150 kg de dissolvent per hora o 200 tones a l'any. Aquestes instal·lacions resten subjectes al règim jurídic de l'Autorització Ambiental Integrada, en la qual constaran els valors dels límits d'emissió a l'aire i a l'aigua per a les substàncies contaminants, en particular per a les enumerades en l'Annex III que poden ser emeses per la instal·lació. Basat en l'Article 15(3) de la Directiva IPPC 96/61/EC es va crear el Registre Europeu d'Emissió de Contaminants (EPER) establert per la Decisió de la Comissió 2000/479/EC, de 17 de juliol de 2000; en el qual els estats membres han d'informar triennalment sobre les emissions industrials a l'aire i aigües, informant també si els valors límits fixats en l'Annex I de la Decisió EPER s'excedeixen. Aquest inventari va constituir el primer pas en el marc de la Convenció d'Aarhus de 1998, sobre el dret del públic a l'accés a la informació ambiental i la seua participació en la presa de decisions en temes ambientals. A l'Estat Espanyol el nou Registre Estatal d'Emissions i Fonts Contaminants (PRTR-Espanya) va entrar en funcionament l'1 de gener de 2008, substituint a l'antic registre EPER-Espanya d'acord amb la nova normativa europea i espanyola (Reglament CE 166/2006 i Reial Decret 508/2007). Les instal·lacions industrials hauran d'informar, amb una major periodicitat que el registre EPER,

sobre substàncies contaminants emeses a l'aire, aigua i sòl, així com informar sobre emissions accidentals, emissions de fonts difuses i la transferència de residus fora dels complexos industrials.

Així mateix, la Unió Europea amb la Directiva 1999/13/CE d'11 de març de 1999, relativa a la limitació d'emissions de composts orgànics volàtils a causa de l'ús de dissolvents orgànics en determinades activitats i instal·lacions, ha establert els límits d'emissió d'aplicació a l'Estat Espanyol. La Directiva 1999/13/CE ha estat transposada a la legislació espanyola en el Reial Decret 117/2003 de 31 de gener de 2003. L'objectiu d'aquest reial decret queda definit clarament al seu Article primer:

“evitar o, quan allò no siga possible, reduir els efectes directes o indirectes de les emissions de composts orgànics volàtils sobre el medi ambient i la salut de les persones”.

A l'Annex I d'aquesta normativa s'estableixen les categories d'activitats que queden subjectes a aquesta reglamentació. En l'Annex II de la norma es troben els llindars de consum de dissolvents expressats en tones de dissolvent consumit per any, els percentatges màxims d'emissions difuses, i els valors límit d'emissió de gasos residuals (mgCm^{-3}) per a les diferents categories d'activitats recollides a l'Annex I. Aquelles instal·lacions ja existents que disposen d'un sistema de reducció de l'emissió i complisquen el valor límit de 50 mgCm^{-3} (per a un equip d'incineració) i de 150 mgCm^{-3} (per a altres equips de reducció), queden exemptes del compliment dels valors límit d'emissió fins a, com a màxim, abril de 2013. La resta d'instal·lacions implicades haurien d'haver-s'hi adequat i complit amb les obligacions d'aquesta normativa abans del 31 d'octubre de 2007. En el Reial Decret 117/2003 es fixa que els valors límits d'emissió es compleixen si:

- Amb mesuraments realitzats en continu cap mitjana obtinguda durant les 24 hores no supera el límit i cap mitjana obtinguda durant 1 hora no supera el límit en un factor d'1.5.
- Amb mesuraments periòdics si la mitjana de tots els mesuraments no supera el límit i cap dels d'1 hora de duració no supera el límit en un factor d'1.5.

El Ministeri de Medi Ambient i Medi Rural i Marí ha publicat una guia de recolzament amb la finalitat de facilitar el compliment de la legislació vigent i augmentar tant el coneixement dels problemes que aquestes emissions poden provocar, com la manera de disminuir-los (Ministeri de Medi Ambient i Medi Rural i Marí, 2007).

El règim jurídic relacionat amb el control de les emissions industrials de COV a causa de l'ús de dissolvents orgànics es completa amb el RD 227/2006 de 24 de febrer, relatiu a la limitació de les emissions de composts orgànics volàtils degudes a l'ús de dissolvents orgànics en determinades pintures, vernissos i en productes de renovació de l'acabament de vehicles, on queden exclosos aquells productes de venda per a ús exclusiu en les instal·lacions incloses en l'àmbit d'aplicació del RD 117/2003, i on les mesures de limitació d'emissions ofereixen mitjans alternatius per a aconseguir reduccions, almenys equivalents, en l'emissió de COV.

Al País Valencià, la Generalitat Valenciana ha aprovat l'Ordre de 21 de maig de 2007, que crea i regula el registre d'instal·lacions afectades pel RD 117/2003 en l'àmbit territorial valencià. Aquesta ordre suposa la creació d'una eina al servei de la ciutadania que permet controlar i gestionar les activitats potencialment contaminants afectades pel RD 117/2003, així com produir un efecte minimitzant de les emissions de COV. En l'actualitat estan registrades 232 empreses, sense que la informació relativa a les dades d'emissió s'haja fet pública.

El marc legislatiu actual condueix a la necessària adaptació i instal·lació de sistemes de depuració d'emissions gasoses de COV en els sectors industrials implicats, i més encara quan la resolució del II Programa Nacional de Reducció d'Emissions ha publicat les dades d'estimació d'emissions a l'Estat Espanyol per a l'any 2010. El nivell estimat d'emissions de COV (887 kilotones) reflexa que si la tendència no varia, a l'any 2010 es superaria en un 33.9% el sostre nacional de 662 kilotones imposat per la Directiva 2001/81/CE. Aquest increment de les emissions previstes pot ser explicat, en part, perquè es va realitzar en un cicle intens de creixement econòmic i desenvolupament social, acompanyat d'un augment del consum energètic i de població. Quan en 1998 es van negociar els sostres nacionals, les previsions de creixement econòmic i de població varen ser bastant inferiors a les que s'han registrat, i per tant, s'estimaren unes emissions menors que les obtingudes en els darrers anys. Cal dir que per al període 1990-2010 es preveïen creixements del 4.1% de població, del 67% per al PIB i del 44% per al consum d'energia primària; i que finalment les dades per al període 1990-2005 mostraven ritmes de creixement superiors (13.6% població, 58% PIB, 61.1% consum d'energia primària) (II Programa Nacional de Reducció d'Emissions, 2008). No obstant aquestes dades, a partir de l'any 2008 la crisi econòmica d'abast mundial va fer variar a la baixa aquests índexs de creixement. Variació que ja s'apreciava l'any 2007 quan l'índex de producció industrial va disminuir fins a valors pròxims als de l'any 2000 després d'un continu augment des del 2001. En quant al consum d'energia primària, durant el període 2005-2007 aquesta va

augmentar solament un 0.64% (Institut Nacional d'Estadística (INE), 2009a). La variació del PIB en el període 2005-2008 va ser del 144.9% (Ministeri de Medi Ambient i Medi Rural i Marí, 2009) no obstant això, des de l'any 2007 la variació anual ha estat decreixent, assolint valors negatius durant l'últim trimestre de 2008 que han continuat durant el 2009 (INE, 2009c). A l'espera de les dades d'emissions per a l'any 2008 i 2009, aquest canvi de tendència dels indicadors provocat per la conjuntura econòmica actual pot afavorir la consecució del sostre nacional, sense que això haja de repercutir en minvar esforços encaminats vers la reducció de les emissions de COV.

1.3 TÈCNiques DE REDUCCIÓ D'EMISSIONS INDUSTRIALS DE COV

La selecció de les tècniques o els procediments per a reduir, minimitzar o eliminar les emissions de COV d'origen industrial s'ha de fer des d'una visió ambiental general, amb la finalitat d'assolir un desenvolupament sostenible. Aquest concepte es troba íntimament lligat amb els principis rectors de la Llei 34/2007, de 15 de novembre, de Qualitat de l'Aire i Protecció de l'Atmosfera, que en el seu article 4 proposa:

“Amb vista a aconseguir un desenvolupament sostenible en matèria de qualitat de l'aire i protecció de l'atmosfera, s'han de promoció i difondre les modalitats més eficaçes per al desenvolupament, l'aplicació i la difusió de tecnologies, coneixements especialitzats, pràctiques i processos ecològicament racionals quant a la protecció de l'atmosfera i s'han d'adoptar les mesures necessàries per promoure, facilitar i afavorir, segons corresponga, l'accés a aquests recursos.”

En aquest sentit, les estratègies de reducció de les emissions industrials es centren, bé en l'aplicació de mesures de prevenció de la contaminació mitjançant l'aplicació de tècniques de reducció en origen com també en la implantació de tècniques de control de la contaminació associades amb el tractament del focus emissor.

Les principals actuacions encaminades vers la reducció en origen en l'àmbit de les emissions industrials de COV es poden resumir en (Generalitat de Catalunya, 2005):

- Per a les noves indústries, dissenyar les instal·lacions de manera que augmente l'efectivitat en l'ús de dissolvents; millorar les recuperacions i recirculacions internes de dissolvents, i reduir les pèrdues designades com

emissions difuses (per exemple en juntes de vàlvules i bombes en els transvasaments, les càrregues i descàrregues de vehicles i dipòsits).

- En les instal·lacions existents aplicar les mateixes accions que en les noves, a més a més de substituir equips obsolets.
- Implementar bones pràctiques ambientals.
- Redissenyar processos i productes per a evitar la necessitat d'aplicar dissolvents orgànics, com és el cas d'utilitzar pintures a l'aigua o la neteja de dissolvents en base aquosa.
- Reformular el procés per a utilitzar el dissolvent més adequat.
- Redissenyar processos i productes per a substituir els dissolvents orgànics problemàtics per altres dissolvents, o per altres materials com el diòxid de carboni supercrític, o per mescles menys impactants sobre la salut i el medi ambient.
- Capturar eficientment emissions difuses per al seu posterior reciclatge.
- Valoració energètica dels residus de dissolvents orgànics, evitant el processament d'altres combustibles.
- Realitzar un seguiment de les tecnologies emergents que contínuament s'estudien i experimenten per a aportar noves solucions al problema dels corrents residuals derivats dels dissolvents.

En qualsevol cas, no sempre és possible controlar adequadament l'emissió de COV mitjançant l'aplicació d'aquestes mesures, per tant, és necessari disposar de tècniques de control de la contaminació una vegada aquesta s'ha produït, és a dir, tècniques encaminades a depurar els corrents que s'emeten a l'atmosfera (anomenades tècniques de final de canonada).

1.3.1 Tècniques per al control de les emissions industrials de COV

Les tècniques disponibles per al control de les emissions de COV d'origen industrial es classifiquen segons la seua natura en: físiques (absorció, adsorció i condensació), químiques (incineració i oxidació) i biològiques (biofiltració i biopercolació). Aquestes tècniques es poden englobar dins de dos grups, recuperatives i d'eliminació. Les primeres presenten l'avantatge de recuperar part dels COV presents en el corrent a tractar que podran ser reutilitzats, millorant el balanç de consum de dissolvent i el balanç econòmic en cas de viabilitat de la tecnologia.

1.3.1.1 Tècniques de recuperació per al control de les emissions de COV

1.3.1.1.1 Adsorció

L'adsorció és un procés físic heterogeni en el que les molècules de gas són retingudes sobre una superfície sòlida (adsorbent) que presenta major afinitat vers determinats composts, eliminant-los dels corrents efluent. Cada material adsorbent té una capacitat màxima d'adsorció, per tant, quan aquesta s'assoleix l'eficàcia d'adsorció disminueix dràsticament. En aquesta situació és necessària la regeneració del material adsorbent modificant les condicions d'operació i així afavorir la desorció dels contaminants, o bé canviar l'adsorbent (operació que cal avaluar econòmicament). Els adsorbents majoritàriament més utilitzats són el carbó activat i les zeolites. La tècnica d'adsorció es pot utilitzar quan la concentració de COV en el corrent de gas no és elevada (20 – 2000 ppm_v) i la humitat és inferior al 70%. És una tecnologia que presenta elevades eficàcies de recuperació de COV sempre que es dispose d'una unitat de regeneració. La tècnica és simple i robusta, encara que el corrent de gas residual deu estar preconditionat per a eliminar partícules i humitat. En alguns casos pot existir risc d'incendi del llit d'adsorbent, per la qual cosa s'haurà d'avaluar l'adequació del sistema.

1.3.1.1.2 Condensació

La condensació és una tècnica que recupera els vapors de dissolvents d'un corrent de gas residual reduint la seua temperatura per baix del punt de rosada. Existeixen distints mètodes de condensació en funció de la temperatura de rosada, que ve determinada per la naturalesa del COV i la concentració d'aquests en el corrent gasós. Es tracta d'una tècnica compacta que permet elevades eficàcies de recuperació i està indicada per al tractament de corrents de gas amb concentracions altes de COV (5000 ppm_v). Cal que el corrent estiga exempt d'humitat per tal d'evitar la formació de gel.

1.3.1.1.3 Separació per membranes

La separació per membranes es basa en la permeabilitat selectiva de certes membranes polimèriques per a deixar passar determinats composts, en aquest cas COV. Aquesta tècnica presenta elevades eficàcies de recuperació i és viable per a corrents amb concentracions relativament elevades de COV (1000 – 10000 ppm_v) i un cabal baix (Generalitat de Catalunya, 2005). Els inconvenients d'aquesta tècnica són que es requereix d'un equip de compressió i d'un procés de

purificació, a més a més s'ha de considerar en el balanç econòmic la limitada vida útil de les membranes.

1.3.1.1.4 Absorció

L'absorció implica una transferència de matèria dels COV presents en una fase gas a una fase líquida amb la qual estan en contacte i en la que són fàcilment solubles. El contacte entre les fases es du a terme en columnes d'absorció on normalment el gas circula en contracorrent amb el líquid absorbent. Els composts absorbits són recuperats en un tractament posterior de desorció, que pot ser per extracció de volàtils o per destil·lació. L'absorció s'utilitza com a tècnica de recuperació per a corrents gasosos amb elevades concentracions de COV que siguin solubles en aigua. És una tècnica senzilla amb elevades eficàcies de recuperació que presenta un ampli ventall d'usos, encara que és necessària una tècnica de purificació posterior i els seus costos d'operació poden arribar a ser elevats (Comissió Europea, 2003).

1.3.1.2 ***Tècniques d'eliminació per al control de les emissions de COV***

1.3.1.2.1 Incineració tèrmica

La incineració tèrmica és el procés d'oxidació dels composts combustibles presents en un corrent de gas residual. El corrent residual que conté els COV s'escalfa fins a una temperatura d'entre 200 i 400°C per dalt del seu punt d'inflamació, i es mescla amb aire o oxigen en un forn. Aquest forn es manté a temperatura elevada (els valor típics varien entre els 700 i 1100°C) durant el temps necessari perquè es complete la combustió dels COV.

Els incineradors tèrmics recuperatius i regeneratius (o directes), milloren l'eficiència energètica utilitzant bescanviadors de calor al corrent d'eixida del reactor per a escalfar el gas abans de la seua combustió. La diferència entre ambdues configuracions radica en què en la incineració regenerativa s'utilitzen bescanviadors de calor construïts amb materials ceràmics que poden assolir elevades temperatures, i que estan en contacte directe amb el gas contaminant, mentre que en la regenerativa el contacte no és directe.

Aquesta tecnologia presenta elevades eficàcies d'eliminació, però és necessari aportar un combustible addicional si les concentracions de COV en l'aire a depurar estan per baix del punt d'autoignició, i en qualsevol cas, durant l'engegada i manteniment de la flama. Per tant, les condicions òptimes d'utilització

de la incineració es restringeixen a aplicacions d'altres concentracions de COV, amb un interval òptim de cabals volumètrics de gas compresos entre 100 i 85000 Nm³ h⁻¹ per a l'oxidació tèrmica recuperativa i entre 1000 i 85000 Nm³ h⁻¹ en els casos de la incineració regenerativa i directa (Generalitat de Catalunya, 2005). Per a tractar baixes concentracions de COV alternativament es pot utilitzar un concentrador de vapor amb zeolites com a pretractament. En combustions incompletes es produeixen emissions de monòxid de carboni (CO) i NO_x; a més a més, en presència de COV clorats existeix el risc de formació de dioxines.

1.3.1.2.2 Incineració catalítica

La incineració catalítica és un procés de combustió que utilitza un llit catalític, de manera que permet realitzar la combustió a temperatures més baixes (entre 500 i 700°C) en comparació amb la incineració tèrmica. Encara que les eficàcies d'eliminació són un poc menors que en la incineració tèrmica, els requisits de combustible auxiliar són molt inferiors. Les emissions de monòxid de carboni es redueixen per l'acció del catalitzador, tot i que existeix el risc de formació de dioxines per a COV clorats. Un dels principals costos d'aquest tipus de tecnologia és la substitució del catalitzador, amb una vida útil al voltant de 3 i 5 anys, que pot veure's reduïda si el corrent de gas residuals conté verins catalítics.

1.3.1.2.3 Biofiltració

La biofiltració és un procés de tractament biològic en el qual el corrent de gas residual passa a través d'un llit de rebliment, de manera que els contaminants són degradats a diòxid de carboni i aigua pels microorganismes presents sobre la superfície del rebliment. La biofiltració es pot utilitzar en un ampli interval de cabals volumètrics d'aire, 50 – 300000 Nm³h⁻¹ per a concentracions compreses entre 0.01 i 5 gm⁻³ (Devinny *et al.*, 1999). Aquesta tecnologia és de construcció senzilla i, per a condicions d'operació similars, presenta menors costos d'immobilitzat i d'operació respecte a les tècniques físico-químiques convencionals. Es tracta d'una tecnologia els principals desavantatges de la qual estan associats a la complexitat inherent del procés biològic, destacant-ne la possibilitat d'obstrucció del rebliment pel creixement excessiu de la biomassa i la dificultat de controlar la humitat en el llit de rebliment.

1.3.1.2.4 Biosorció (*bioscrubbing*)

La biosorció és un procés de tractament biològic en dues etapes. En la primera és produeix l'absorció dels contaminants del gas en la fase líquida, procés

que es realitza en una torre d'absorció. En la segona etapa el líquid es regenera en un reactor biològic de fangs activats amb recirculació de l'efluent a la torre d'absorció. Aquest procés permet el tractament de gasos amb concentracions de 0.01 a 2 gm^{-3} , i inclús emissions amb composts que continguen sofre, clor i/o nitrogen. Aquesta tecnologia està limitada a l'eliminació de contaminants que presenten una elevada solubilitat en aigua. Un cost addicional que cal considerar és la necessitat de realitzar una purga del reactor de fangs activats per a mantenir una concentració estable de biomassa en suspensió.

1.3.1.2.5 Biofiltre percolador

En els biofiltres percoladors l'aire contaminant entra en contacte amb un cultiu d'organismes degradants del contaminant i immobilitzat sobre la superfície d'un rebliment. Com a material de rebliment s'utilitza un suport inert d'elevada superfície específica, fabricat normalment de plàstic o ceràmica i que pot ser estructurat o desordenat. La recirculació d'un flux líquid permet introduir els nutrients i l'aigua necessària per al desenvolupament de la pel·lícula de biomassa, així com controlar la humitat i el pH. Els COV es transfereixen de la fase gas a la fase líquida, difonent-se a la biopel·lícula on són degradats.

Contràriament als biofiltres, en els biofiltres percoladors no es requereix humidificar l'aire d'entrada abans del seu tractament, en la majoria dels casos l'aire es saturarà d'aigua ràpidament. Si l'aire conté pols, partícules sòlides o greix abandonaran el sistema per la purga del líquid de recirculació.

1.3.1.2.6 Bioreactor de membrana

El bioreactor de membrana és una tècnica en la qual l'aire contaminat no té contacte directe amb la biomassa ja que els contaminants de l'aire es transfereixen a la biopel·lícula mitjançant una membrana. Aquesta tècnica, que està en fase d'investigació, presenta certs avantatges sobre els altres mètodes biològics. Per exemple, quan el gas posseeix unes característiques que no permeten el seu contacte directe amb la biomassa per existir algun compost en concentracions tòxiques per als microorganismes.

1.3.1.3 Criteris de selecció de tècniques de control d'emissions industrials de COV

La selecció de la tècnica més adequada per al control de les emissions de COV d'origen industrial s'ha de realitzar atenent a factors com ara l'eficàcia requerida, els costos de tractament i els impactes ambientals, ja que no existeix una tecnologia de tractament d'emissions de COV que acomplisca aquests factors per a totes les aplicacions industrials disponibles.

En la bibliografia existeixen recomanacions generals per a la selecció preliminar d'alternatives de tractament en funció del cabal volumètric d'aire i de la concentració de COV en el corrent a depurar, com la que es mostra en la Figura 1.5. En aquesta figura s'observa com el camp d'aplicació recomanat per als sistemes biològics correspon a emissions amb elevats cabals volumètrics d'aire i baixes concentracions de contaminants.

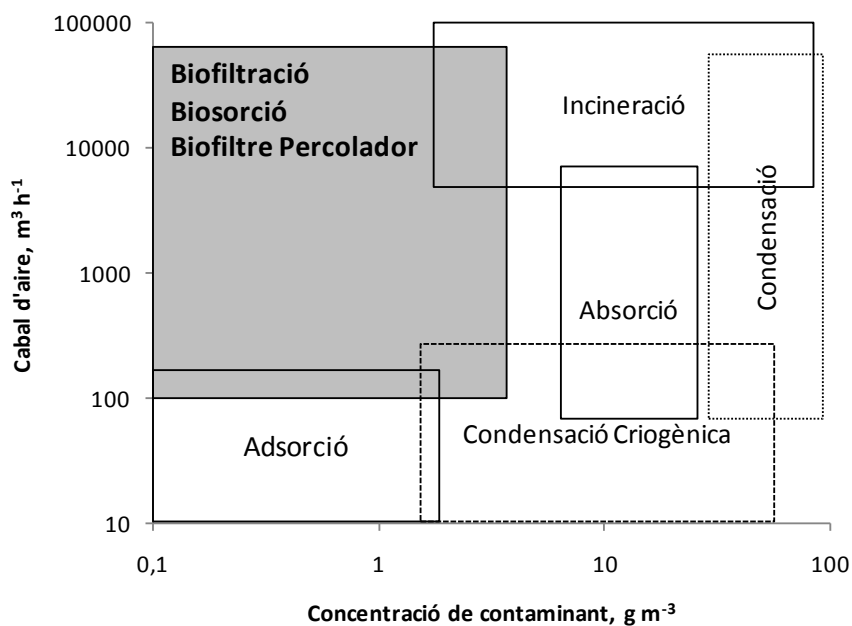


Figura 1.5. Recomanacions per a la selecció d'alternatives de tractament d'emissions de COV en funció de les propietats del corrent a depurar. Adaptada de Shareefdeen i Singh (2005).

La viabilitat econòmica de cadascuna de les tecnologies de depuració ve determinada tant pels costos d'immobilitzat com pels d'operació. Aquests, al seu

torn, depenen de factors com ara les característiques del corrent de gas a tractar, el material utilitzat en la construcció de l'equip i els sistemes de control i de seguiment requerits.

Malauradament, és difícil obtenir informació acurada, fiable i consistent sobre la construcció i costos d'operació per a les instal·lacions existents que utilitzen biotecnologies en la depuració d'emissions de COV, doncs l'ús de tecnologies basades en processos biològics és relativament recent en quant al tractament d'emissions de COV i, per tant, no existeix un nombre suficient d'unitats industrials instal·lades. Altra raó és la reticència que tenen les indústries que ja estan utilitzant-les respecte a la publicació de dades sobre costos d'operació, per qüestions competitives. Dades proporcionades per fabricants de les distintes tecnologies indiquen que l'aplicació de l'incinerador tèrmic regeneratiu amb o sense preconcentrador de zeolites per al tractament de corrents diluïts ($0.1 - 1 \text{ gm}^{-3}$) presenta costos anualitzats, incloent-ne amortitzacions en 10 anys i costos d'operació, d'entre 7 i 10 € a l'any per $\text{Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ d'aire tractat, valors que són 2 - 5 vegades superiors als corresponents a les biotecnologies.

El menor consum energètic a causa de les inferiors pèrdues de pressió que genera el sistema de biofiltració, la manca de combustibles i l'absència de producció de residus perillosos també converteix la biofiltració en una tecnologia més respectuosa amb el medi ambient. Amb la instal·lació de biotecnologies l'emissió de diòxid de carboni es redueix 100 vegades en comparació amb la d'incineradors (Jantshack *et al.*, 2004). De fet, la Comissió Europea ha designat els sistemes biològics com Millors Tècniques Disponibles en el tractament de gasos residuals en el sector químic (Comissió Europea, 2003). A més a més, aquests estan en total concordança amb el que s'estableix als apartats *c* i *d* de l'Article 22 de la Llei 34/2007, de Qualitat de l'Aire i Protecció de l'Atmosfera, de 15 de novembre. Aquest article es centra en el foment de:

“la investigació, el desenvolupament i la innovació per a prevenir i reduir la contaminació atmosfèrica i els seus efectes en les persones, el medi ambient i la resta de béns de qualsevol naturalesa, prestant particular atenció a promoure:

- c) El desenvolupament de tecnologies i productes més respectuoses amb el medi ambient.*
- d) El foment de l'estalvi i l'eficiència energètica i l'ús racional dels recursos naturals.”*

La principal dificultat que presenta la implantació d'aquestes biotecnologies en les instal·lacions industrials és mantenir una eficàcia estable i

valors elevats del procés (superiors al 90%). Les condicions d'operació industrials solen presentar patrons d'emissió intermitents i emissions amb mesclures complexes i variables de COV que afecten el desenvolupament del procés biològic. Deixant a banda aquesta dificultat, existeix una falta de confiança per part de les empreses cap als sistemes biològics de tractament, que en part està produïda pel desconeixement d'aquestes tècniques. Per tant, un dels principals reptes d'aquest camp ha de ser desenvolupar una investigació aplicada que permeti recopilar informació valuosa per a transferir la tecnologia a escala industrial, així com donar-la a conèixer a totes les activitats industrials implicades en l'emissió atmosfèrica de COV.

**2. CONTROL DE LES EMISSIONS INDUSTRIALS
DE COV MITJANÇANT BIOFILTRES
PERCOLADORS**

Els processos biològics, base fonamental de la depuració d'aigües residuals, començaren a emprar-se en el tractament de gasos contaminats cap a l'any 1950 (Devanny *et al.*, 1999). Els primers sistemes que es van utilitzar varen ser biofiltres oberts amb sòl com a rebliment, i la seua funció era eliminar olors en estacions depuradores d'aigües residuals (Pomeroy, 1957; Carlson i Leiser, 1966). A partir de 1960 l'interès general cap a aquesta tecnologia va augmentar i s'implantaren les primeres aplicacions industrials per al tractament d'olors en els Països Baixos, Alemanya i Estats Units (Ottengraf, 1986). Actualment és una tècnica habitual per al control d'olors (Shareefdeen i Singh, 2005) i està començant a ser aplicada en el tractament industrial d'emissions de COV.

A finals del segle XX i primeries del XXI la investigació es va enfocar en una variació dels biofiltres, els biofiltres percoladors. Els biofiltres percoladors són més complexes que els biofiltres, però es poden construir en vertical, ocupant menys àrea en planta. També el seu control en condicions d'operació de difícil aplicació és més senzill, com és el cas d'emissions amb altes temperatures de gas, elevades concentracions de contaminants i/o amb producció de contaminants àcids, i emissions amb presència de greix i partícules (Cox i Deshusses, 2001). En ambdues tecnologies (biofiltre convencional i percolador), el tractament d'emissions a l'atmosfera es basa en la capacitat que tenen certs microorganismes per a transformar els contaminants inorgànics i orgànics presents en l'emissió en composts menys olorosos i amb propietats menys tòxiques.

En la Figura 2.1 es mostra un esquema del funcionament d'un biofiltre percolador per a l'eliminació de COV. Consisteix en un llit de rebliment inert pel qual es fa passar un flux d'aire contaminat en contacte amb un flux aquòs, normalment recirculat en paral·lel o contracorrent respecte el flux d'aire. L'eliminació dels contaminants per part dels microorganismes requereix que, en primer lloc, els contaminants que es troben en la fase gas es transfereixen a la fase líquida, i una vegada en la fase aquosa s'han de transferir a través d'ella fins a la pel·lícula de microorganismes. Aquesta pel·lícula, anomenada biofilm, es desenvolupa sobre la superfície del rebliment, i en ell es troben els microorganismes encarregats de la degradació. En segon lloc els microorganismes degraden les molècules orgàniques utilitzant-les com a font d'energia i d'aliment per als seu creixement, produint un augment de la biomassa, diòxid de carboni, aigua i, depenent del compost a degradar, sulfats i nitrats. El líquid en recirculació intermitent o contínua, permet introduir els nutrients i l'aigua necessària per al desenvolupament del biofilm, així com també controlar la humitat i el pH.

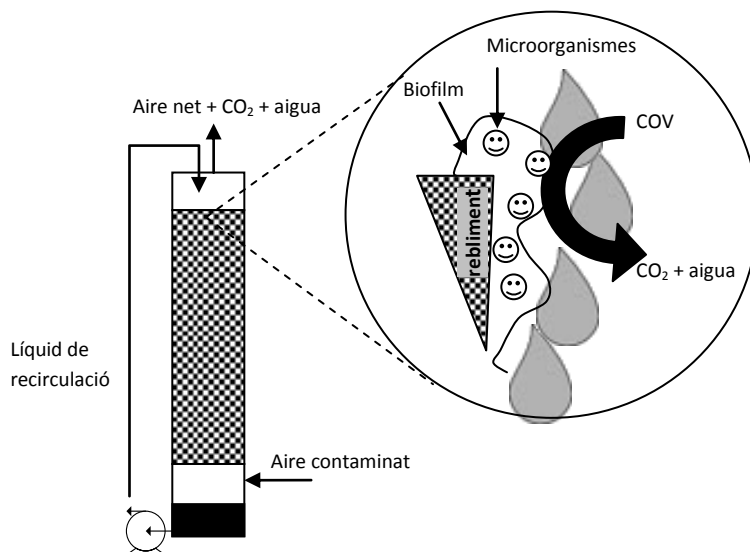


Figura 2.1. Esquema del funcionament d'un biofiltre percolador.

2.1 MECANISMES IMPLICATS EN L'ELIMINACIÓ BIOLÒGICA DE CONTAMINANTS EN AIRE

En els sistemes biològics de tractament d'aire els contaminants no es poden degradar directament en la fase gasosa, és per això que el procés es compon de diverses etapes en sèrie, com s'esquematitza en la Figura 2.2. El contaminant i l'oxigen s'han de transferir de l'aire a la fase aquosa, per a difondre's a través de la fase aquosa i el biofilm. És finalment en el biofilm on es produeix la biodegradació dels COV pels microorganismes que hi són presents. Així mateix, també es pot produir adsorció del contaminant en el rebliment o absorció en el mateix biofilm. Aquest efecte depèn del material de rebliment utilitzat i dels composts a depurar, i habitualment es pot considerar menyspreable en comparació amb les quantitats de contaminant degradat. El coneixement del paper que les diferents etapes juguen en l'eliminació del contaminant facilita la predicció i la millora del funcionament del biofiltre percolador.

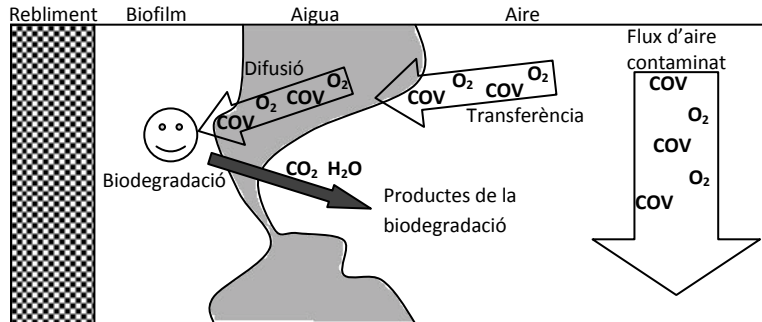


Figura 2.2. Processos involucrats en l'eliminació biològica de COV en un biofiltre percolador.

2.1.1 Transferència de contaminants i oxigen des de la fase gas a la fase líquida o biofilm

Els contaminants i l'oxigen en la fase gas primerament s'han de solubilitzar d'aquesta a la fase líquida o al biofilm. La fase líquida pot estar en moviment (el flux líquid recirculat), o pot ser estàtica (biofilm) si la recirculació del líquid és intermitent o aquest no banya tota la superfície del rebliment i biofilm. Es considera, habitualment, que les concentracions de compost en la interfase gas-líquid (Figura 2.3) estan en equilibri d'acord amb la llei de Henry:

$$C_{\text{int}} = H \cdot S_{\text{int}} \quad (2.1)$$

on C_{int} és la concentració gasosa de compost en la interfase gas-líquid (g m^{-3}), S_{int} és la concentració de compost en la capa líquida de la interfase (g m^{-3}) i H és la constant de Henry ($\text{g m}^{-3} \text{aire g}^{-1} \text{m}^3 \text{aigua}$).

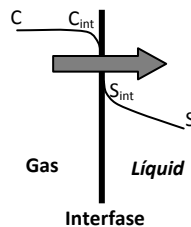


Figura 2.3. Transferència de matèria entre la fase gas i la fase líquida a través de la interfase gas-líquid.

En general, la capacitat d'eliminació de contaminants mitjançant un biofiltre percolador disminueix quan els contaminants presenten majors constants de la llei de Henry, doncs la solubilitat del compost en la fase aquosa és menor.

El flux de contaminants i oxigen cap al biofilm vindrà determinat per la resistència a la transferència externa des de la fase gas a la fase líquida, i es descriu mitjançant la utilització de coeficients globals de transferència de matèria:

$$J_b = K_{g-b} (C_g - S_g) \quad (2.2)$$

on J_b és el flux de compost cap a la fase líquida o biofilm ($gh^{-1}m^{-2}$), K_{g-b} és el coeficient global de transferència de matèria externa des de la fase gas a la líquida (mh^{-1}), C_g és la concentració al si de la fase gas (gm^{-3}) i S_g la de la fase líquida (gm^{-3}).

Generalment, la resistència a la transferència de matèria externa que ofereix la fase gas no és una etapa limitant (Alonso *et al.*, 1998; Zhu *et al.*, 1998; Baltzis *et al.*, 2001) i es pot assumir que la concentració en la fase gas és la mateixa que en la interfase (C_{int}) a causa del flux convectiu que tendeix a mesclar aquesta fase.

2.1.2 Difusió en la fase líquida i en el biofilm

La difusió és un procés físic irreversible en el qual el transport molecular de component es realitza a causa d'una diferència de concentració entre dues zones del sistema. Així que, una vegada transferits els contaminants i l'oxigen des de la fase gas a la líquida, aquests es difonen a través de la fase líquida i del biofilm o, directament a través del biofilm en cas que el flux líquid no estiga en contacte amb ell. Aquesta difusió es regeix per la llei de Fick:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \quad (2.3)$$

on D_b és el coeficient de difusió del component en el biofilm (m^2h^{-1}) i x la coordenada perpendicular a la superfície del biofilm (m), direcció del transport de matèria.

La difusió en el biofilm es veu afectada per la presència de cèl·lules i polímers extracel·lulars que redueixen la secció de pas disponible. La resistència a la transferència de matèria en la fase líquida, especialment per a composts amb baixa solubilitat, sol ser una de les etapes crítiques del procés.

2.1.3 Adsorció en el material de rebliment

Les molècules de contaminant que s'han transferit al biofilm es difonen pel medi fins que són degradades pels microorganismes que hi són presents. Aquestes molècules també poden adsorbir-se sobre el rebliment, sobretot en casos en què s'utilitzen materials de rebliment d'elevada capacitat d'adsorció com el carbó activat, i en particular en condicions d'operació intermitent. En aquestes situacions el fenomen d'adsorció no pot menysprear-se i cal considerar-lo, utilitzant expressions generals d'adsorció, com per exemple el model de Freundlich:

$$q = K_f \cdot S^{1/n} \quad (2.4)$$

on q és la quantitat d'adsorbat retinguda per unitat de pes d'adsorbent ($g g^{-1}$), i K_f i n són constants empíriques.

2.1.4 Biodegradació dels contaminants

Els contaminants difosos a través del biofilm són degradats per l'acció dels microorganismes que hi són presents. El biofilm, que està adherit a la superfície del material de rebliment, es compon d'una associació complexa de microorganismes i conté productes de les reaccions metabòliques i polímers extracel·lulars segregats durant el metabolisme microbià. L'espessor del biofilm és un dels paràmetres que determina la quantitat de biomassa disponible per a la degradació dels contaminants, que pot veure's afectat per molts factors, com són el cabal d'aire a tractar, el cabal de líquid de recirculació, el tipus de material de rebliment, el pH del medi o les característiques dels compostos a degradar (Cohen, 2001).

Els microorganismes que predominen en l'eliminació de COV són microorganismes heteròtrofs. Aquests microorganismes aconseguen l'energia necessària per a les seues funcions vitals de l'oxidació de les molècules orgàniques, i assimilen part del carboni orgànic com a teixit cel·lular.

Per a descriure el metabolisme cel·lular s'utilitzen equacions de cinètica microbiana, en les quals es relaciona la velocitat de consum de substrat amb la velocitat de creixement microbià mitjançant el coeficient de rendiment cel·lular, que representa la quantitat de biomassa produïda per unitat de substrat consumit pels microorganismes.

La velocitat global d'eliminació de contaminant vindrà determinada per l'etapa limitant del procés. Es poden presentar dues situacions en el biofilm que produeixen perfils de concentració de contaminant diferents. En el primer cas

(Figura 2.4a) no es degrada tot el compost que s'ha transferit al biofilm i, per tant, l'etapa limitant és la reacció de biodegradació. En el cas de composts amb elevada solubilitat en aigua la reacció de biodegradació pot veure's limitada per la concentració d'oxigen.

En el segon cas l'etapa limitant és la difusió interna (Figura 2.4b), de manera que tot el compost que es transfereix al biofilm és assimilat pels microorganismes. En aquesta darrera situació es poden diferenciar dues zones de biofilm, activa i inactiva, tal com van introduir Williamson i McCarty (1976).

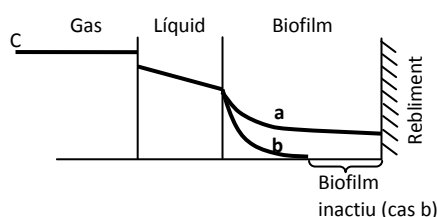
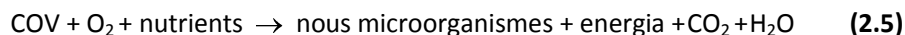


Figura 2.4. Perfil de contaminant a l'interior del biofilm segons l'etapa limitant del procés: (a) Reacció de biodegradació i (b) difusió interna.

El mecanisme de degradació dels COV mitjançant microorganismes heteròtrofs en presència d'oxigen es pot expressar de la següent manera:



El procés de creixement dels microorganismes és un procés autocatalític:

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X \quad (2.6)$$

on μ és la velocitat específica de creixement cel·lular (h^{-1}) i X és la concentració de biomassa (gm^{-3}).

Monod (1942) va establir la següent relació entre el creixement microbià i la concentració de substrat:

$$\mu = \mu_{\text{màx}} \cdot \frac{S}{K + S} \quad (2.7)$$

on $\mu_{\text{màx}}$ és la velocitat específica màxima de creixement cel·lular (h^{-1}) i K la constant de velocitat meitat associada a la degradació de substrat (gm^{-3}).

Aquesta última equació pot ser modificada per a incloure la inhibició del procés per la presència d'elevades concentracions de substrat. Andrews (1968) va utilitzar el model enzimàtic d'Haldane (1930) per a tenir en compte els efectes inhibitoris de substrats orgànics en la velocitat de creixement microbià:

$$\mu = \mu_{\text{màx}} \cdot \frac{S}{K + S + \frac{S^2}{K_I}} \quad (2.8)$$

on K_I és la constant d'inhibició per elevades concentracions de substrat (g m^{-3}).

Els biofiltres percoladors s'empren per al tractament d'emissions que contenen mescles de contaminants, per la qual cosa poden aparèixer interaccions entre els distints composts. La inhibició d'un compost sobre la degradació d'altre s'expressa utilitzant una constant d'inhibició competitiva en la velocitat específica de creixement cel·lular:

$$\mu = \mu_{\text{màx}} \cdot \frac{S}{K + S + K_{IC} \cdot S_{IC}} \quad (2.9)$$

on K_{IC} és la constant d'inhibició competitiva i S_{IC} és la concentració de compost que exerceix inhibició en el biofilm (g m^{-3}).

A causa de la baixa solubilitat de l'oxigen en aigua, en ocasions menor que la dels contaminants, la concentració d'oxigen en el biofilm pot ser insuficient per a assegurar la total degradació dels contaminants, limitant el procés de biodegradació. En aquests casos, la limitació d'oxigen s'inclou en l'expressió cinètica de la velocitat específica de creixement cel·lular mitjançant la introducció del següent terme:

$$\frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \quad (2.10)$$

on S_{O_2} és la concentració d'oxigen en el biofilm (g m^{-3}) i K_{O_2} la constant de velocitat meitat associada a la limitació per oxigen (g m^{-3}).

El nitrogen, nutrient fonamental per al correcte funcionament del metabolisme cel·lular, pot arribar a limitar la reacció de degradació, efecte que es pot expressar incloent el següent terme en la velocitat específica de creixement cel·lular:

$$\frac{S_N}{K_N + S_N} \quad (2.11)$$

on S_N és la concentració de nitrogen en el biofilm (gm^{-3}) i K_N la constant de velocitat meitat associada a la limitació per nitrogen (gm^{-3}).

La velocitat de consum de substrat associada al metabolisme microbià és proporcional a la velocitat de creixement cel·lular a través del coeficient de rendiment cel·lular (Y) que representa la quantitat de biomassa produïda per unitat de substrat consumit pels microorganismes:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y} \frac{dX}{dt} \quad (2.12)$$

Combinant les equacions (2.6) i (2.12) s'obté com a resultat l'equació del consum de contaminant en el biofilm:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{X}{Y} \mu \quad (2.13)$$

2.2 PARÀMETRES QUE DEFINEIXEN L'EFICÀCIA DEL PROCÉS

L'operació i funcionament dels biofiltres percoladors, així com de la resta de reactors biològics per al control de la contaminació, generalment es presenta en termes d'eficàcia d'eliminació, capacitat d'eliminació de contaminant en funció de la càrrega de contaminant o del temps de residència a volum buit. Aquests termes es defineixen a les següents equacions:

- Temps de residència a volum buit (TRVB):

$$\text{TRVB [s]} = \frac{V_R}{Q} \cdot 3600 \quad (2.14)$$

on V_R és el volum de rebliment del llit (m^3) i Q el cabal volumètric d'aire ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$).

- Càrrega massica volumètrica de contaminant (CV):

$$\text{CV [g m}^{-3}\text{h}^{-1}] = \frac{C_{\text{ent}}}{V_R} \cdot Q \quad (2.15)$$

on C_{ent} és la concentració de contaminant en la fase gas a l'entrada del biofiltre percolador (gm^{-3}).

- Eficàcia d'eliminació (EE):

$$EE [\%] = \frac{C_{ent} - C_{eix}}{C_{ent}} \cdot 100 \quad (2.16)$$

on C_{eix} és la concentració de contaminant en la fase gas a l'eixida del biofiltre percolador (gm^{-3}).

- Capacitat d'eliminació (CE):

$$CE [gm^{-3}h^{-1}] = \frac{C_{ent} - C_{eix}}{V_R} \cdot Q \quad (2.17)$$

En els biofiltres percoladors una part del líquid de recirculació es purga de forma periòdica. Si la fracció eliminada no és menyspreable respecte a l'eliminació total de contaminant, serà necessari considerar el contingut de contaminant absorbit en la fase líquida per a determinar l'eliminació associada al procés biològic.

La capacitat d'eliminació definida en l'equació (2.17) és el paràmetre més important a l'hora d'avaluar el procés. L'anàlisi de la capacitat d'eliminació en nombrosos biofiltres percoladors mostra una relació entre aquest paràmetre i la càrrega massica volumètrica aplicada com la que es mostra esquemàticament en la Figura 2.5.

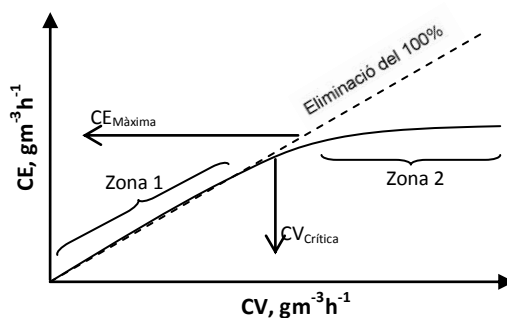


Figura 2.5. Figura estàndard que representa l'efecte de la càrrega volumètrica (CV) sobre la capacitat d'eliminació de contaminant (CE).

S'hi poden observar dues zones ben diferenciades, la zona 1 i la zona 2. La primera es caracteritza perquè l'eliminació és completa i la capacitat d'eliminació de contaminant (CE) és igual a la càrrega volumètrica (CV) d'entrada al biofiltre percolador. En aquesta zona la quantitat de contaminant disponible limita l'activitat microbiana encarregada de la seua eliminació, per tant, l'etapa limitant del procés la constitueix la transferència de matèria, generalment per la difusió interna en la fase líquida i/o el biofilm.

Per a una càrrega d'entrada superior a la crítica ($CV_{Crítica}$), la capacitat d'eliminació de contaminant es separa de la línia del 100% d'eficàcia d'eliminació, i si la càrrega volumètrica de contaminant continua augmentant, s'assoleix la capacitat d'eliminació màxima ($CE_{Màxima}$). Aquesta zona, la 2, indica que els microorganismes encarregats de la degradació no poden assimilar tot el contaminant que es transfereix al biofilm, constituint la bioreacció l'etapa limitant en el procés.

2.3 PRINCIPALS FACTORS D'OPERACIÓ

Existeixen nombrosos factors que poden causar variacions en el rendiment i operació dels biofiltres percoladors. En aquesta secció es descriuen els que tenen una major influència en el seu funcionament.

2.3.1 Material de rebliment

El material de rebliment té diverses funcions en l'operació de biofiltres percoladors. Una d'aquestes funcions és servir com a suport per a la fixació del biofilm, on creixen els microorganismes encarregats de la degradació dels contaminants. A més a més, el rebliment ha d'afavorir el contacte entre la fase líquida i el gas per a què existeixi una bona transferència de matèria, tant dels contaminants com de l'oxigen. Altra funció important és aconseguir una bona distribució del flux d'aire i aigua per tota la superfície del biofiltre percolador. Un bon rebliment també es caracteritza per produir una baixa pèrdua de pressió per a què els costos d'operació associats a la circulació d'aire no resulten excessius.

Els rebliments utilitzats en els biofiltres percoladors són inerts. Aquests materials no presenten bacteris i per això, a diferència dels materials amb contingut en matèria orgànica utilitzats en els biofiltres (sòl, compost, turba i estelles de fusta per citar-ne alguns) és necessari inocular-los (Shareefdeen i Singh, 2005). Les propietats més importants per a la selecció d'un rebliment inert, a

banda del baix cost econòmic, són les següents: elevada àrea específica, elevada porositat, elevada estabilitat química i estructural, baix pes, així com una superfície adequada per a afavorir la fixació i creixement dels bacteris.

Els avantatges i desavantatges dels principals materials utilitzats en els biofiltres percoladors a escala industrial es resumeixen en la Taula 2.1. Altres rebliments com la pedra volcànica i la grava, sovint utilitzats a escala de laboratori, no han estat inclosos en aquesta taula a causa de la seua baixa aplicació industrial. En canvi, es presenten aquells rebliments inerts que per les seues propietats són potencialment viables a escala industrial.

Una de les característiques operacionals dels biofiltres percoladors és una llarga posada en marxa del sistema a causa d'una deficient adhesió de la biomassa a la superfície de rebliment, que ocasiona un creixement lent del biofilm especialment per als composts poc solubles en aigua (Fortin i Deshusses, 1999a). La immobilització dels microorganismes sobre la superfície del rebliment ha estat poc estudiada; recentment Goncalves i Govind (2009) recobriren espumes de poliuretà amb polietilenimina (un polímer positivament carregat) augmentant la densitat de biomassa i reduint el temps de posada en marxa d'un biofiltre percolador per a l'eliminació de sulfhídric. Prado *et al.* (2009) modificaren la superfície i les propietats electroquímiques d'anells Pall de polipropilè mitjançant diferents tractaments: raig d'arena, plasma d'oxigen pur i plasma d'heli i oxigen. No obstant, no observaren diferències significatives en el rendiment dels diferents biofiltres perquè les condicions d'operació no afavorien l'adheriment de la biomassa.

Taula 2.1. Avantatges i desavantatges de diferents materials inerts de rebliment. Adaptada de Shareefdeen i Singh (2005), Deviny *et al.* (1999) i Kennes i Veiga (2002).

Material de rebliment	Avantatges	Desavantatges
Espuma de poliuretà (PU).	Bona retenció d'aigua. Elevada superfície específica. Baixa densitat aparent. Manté el creixement de biomassa. Elevada porositat.	Pot donar-se acumulació excessiva de biomassa. Dificultat en desprendre biomassa. Compactacions causades pel pes de biomassa. Distribució desigual del líquid de recirculació.
Perlita.	Bona retenció d'aigua. Àmpliament utilitzat amb reg intermitent. Elevada superfície específica. Baixa densitat aparent. Bona adhesió de biomassa.	Baixa porositat. Poc utilitzat amb reg continu. Pot donar-se acumulació excessiva de biomassa. Pèrdues de Resistència mecànica mitjana-baixa. Preu mitjà-elevat.
Plàstic extruït desestructurat (anells Raschig, anells Pall,...).	Disponible comercialment en diverses formes i grandàries. Bona distribució del líquid. Baixa pèrdua de pressió. Baixa densitat aparent. Alguns dissenys presenten elevada porositat. Bon contacte gas-líquid. Bona estabilitat química.	Desenvolupat per a torres d'absorció amb fluxs de líquid molt més elevats. Superfície inadequada per a l'adhesió i creixement de la biomassa. Baixa porositat en rebliments de grandària xicoteta. Elevat preu.
Plàstic extruït estructurat.	Elevada superfície específica. Baixa pèrdua de pressió. Elevada porositat. Baixa densitat aparent. Elevat diàmetre de pas lliure. Fàcilment suportats. Millor adhesió i creixement de la biomassa que el rebliment plàstic desordenat.	Desenvolupats originàriament per a tractament d'aigües residuals. Necessitat d'encaixar-lo al reactor. Elevat preu.
Ceràmic estructurat.	Elevada superfície específica. Baixa pèrdua de pressió. Elevada porositat. Baixa densitat aparent. Elevat diàmetre de pas lliure. Fàcilment suportats. Pot utilitzar-se com a medi convectiu.	Necessitat d'encaixar-lo al reactor. Elevat preu. No es fabrica en grans dimensions. Pocs estudis experimentals en biofiltració.

2.3.2 Temperatura

En general, el comportament dels biofiltres percoladors està limitat bé per la reacció biològica o bé per la transferència de matèria. La temperatura té diferent efecte en ambdues limitacions, conseqüentment, la seua variació afectarà distintament en cada aplicació particular. Per a reaccions on la transferència de matèria és la principal limitació, l'efecte de la temperatura s'ha de discutir respecte als paràmetres que influeixen en aquesta transferència. En aquest sentit n'hi ha dos efectes contraposats, d'una banda la força impulsora per a la transferència de matèria depèn de la constant de Henry, la qual disminueix en augmentar la temperatura. Per altre costat, el coeficient de difusió augmentarà facilitant la transferència de matèria a l'interior del biofilm, però el canvi estimat és insignificant en comparació a la variació atribuïble a la constant de Henry. Així, l'efecte d'un increment de temperatura hauria de ser generalment favorable al procés, almenys en l'interval de temperatures habitualment emprades (Cox i Deshusses, 2001; Cox *et al.*, 2001).

L'activitat microbiana està fortament influenciada per la temperatura. Un microorganisme és un xicotet conglomerat de composts químics i enzims involucrats en un nombre immens de reaccions que es desenvolupen més ràpidament conforme augmenta la temperatura. Cada espècie s'adapta per a controlar les seues reaccions dins un rang de temperatures, sintetitzant i activant els enzims necessaris per a mantenir el control (Devanny *et al.*, 1999).

Hi ha tres classes generals de microorganismes aerobis en funció de la temperatura: psicròfils (inferiors a 20°C), mesòfils (20-40°C) i termòfils (superiors a 45°C). L'activitat biològica és duplica aproximadament amb increments en la temperatura de 10°C, fins a una temperatura òptima de 37°C per als bacteris mesòfils. La temperatura recomanada per a l'operació dels biofiltres percoladors varia entre 15 i 40°C (Shareefdeen i Singh, 2005). No obstant això, es troben estudis que no estan realitzats en la regió de temperatura òptima per a l'operació dels biofiltres percoladors perquè el cost de controlar la temperatura dins del rang mesòfil no sol ser econòmicament viable.

Alguns estudis realitzats en la regió termòfila amb biofiltres percoladors són els de Kong *et al.* (2001) amb el metanol; Cox *et al.* (2001) amb l'etanol; Luvsanjamba *et al.* (2007) amb una mescla d'isobutiraldhid i de metil propil cetona i Montes *et al.* (2009) amb α -pinè.

2.3.3 Concentració d'oxigen

La concentració d'oxigen en les emissions de gasos és, en general, varis ordres de magnitud superior a la concentració de contaminant. No obstant, a causa de la baixa solubilitat de l'oxigen en aigua, el funcionament del biofiltre percolador pot estar limitat per la transferència i/o difusió d'oxigen en el biofilm. Kirchner *et al.* (1992 i 1996) observaren increments significatius en la capacitat d'eliminació quan la pressió parcial d'oxigen en el gas s'augmentava, demostrant que amb un contingut normal d'oxigen l'eliminació de COV estava limitada per la disponibilitat d'oxigen.

La limitació d'oxigen ocorre quan la profunditat de la penetració d'oxigen és menor que la del contaminant, causant capes anaeròbies en parts més profundes del biofilm. Aquesta limitació s'accentua en biofilms amb espessors gruixos i en emissions amb elevades concentracions de contaminants hidròfils.

2.3.4 pH

Cada espècie de microorganisme té un interval de pH òptim fora del qual pot inhibir-se o fins i tot morir. La majoria de microorganismes implicats en la biofiltració són neutròfils (Delhoménie i Heitz, 2005), per tant l'interval de pH òptim sol estar entre 5 i 9. El pH pot controlar-se durant l'operació del biofiltre percolador, bé utilitzant una solució amortidora en els nutrients, o bé afegint directament al líquid de recirculació una base o àcid mitjançant un sistema de control de pH; ja que s'ha demostrat que valors excessivament alts o baixos de pH poden tenir un efecte negatiu molt acusat sobre el tractament de contaminants en bioreactors. Per exemple, en l'eliminació de formaldehid en un biofiltre percolador l'eficàcia d'eliminació disminueix acusadament amb valors de pH inferiors a 4.5 (Prado *et al.*, 2006).

El pH del biofilm i del líquid de recirculació pot canviar durant l'operació del biofiltre percolador. La biodegradació d'alguns contaminants pot generar àcids, bé com a subproductes finals o com a productes intermedis que poden ser degradats a composts que no són àcids. Per exemple, en el cas de una sobrecàrrega d'etanol com a contaminant es pot produir àcid acètic com a compost intermedi (Devinny i Hodge, 1995) que pot afectar el rendiment del sistema per una davallada del pH si l'àcid acètic es degrada més lentament que no pas es produeix.

2.3.5 Nutrients

Els microorganismes necessiten juntament amb el carboni present en l'emissió a depurar altres nutrients com el nitrogen, el fòsfor, potassi, sofre, minerals i oligoelements (Fe, Mg, Mo, Zn, Ni, etc.) i vitamines. Els nutrients han d'estar en concentracions suficientment elevades per a mantenir un cultiu actiu, en creixement. En els biofiltres percoladors el subministrament de nutrients es realitza mitjançant el líquid de recirculació, ja que els rebliments inerts manquen de nutrients per no tenir matèria orgànica. Normalment la quantitat de nutrients afegida varia entre 0.05 i 1 respecte la quantitat requerida segons l'estequiometria de la biodegradació (Cox i Deshusses, 2002a). Per al nutrient majoritari, el coeficient màssic carboni i nitrogen alimentat (C:N) varia entre 13 i 70 (Kennes i Veiga, 2002). La concentració de nitrogen en el líquid de recirculació és un paràmetre que cal controlar perquè segons el rendiment del bioreactor i la quantitat de biomassa present el nitrogen pot acumular-se o esgotar-se.

2.3.6 Líquid de recirculació

El líquid de recirculació aporta aigua i nutrients al biofilm i elimina els productes metabòlics que d'altra forma s'hi acumularien en concentracions que podrien ser tòxiques. Aquesta aportació pot realitzar-se amb règim de reg continu o intermitent, segons convinga per a una correcta operació i un bon rendiment del biofiltre percolador. El seguiment i ajust dels paràmetres químics d'aquest líquid permet un millor control de l'activitat microbiana en el biofilm, la qual cosa és un important avantatge front als biofiltres convencionals. En general, la major part del contaminant es degrada en el biofilm, però una part pot ser eliminada també pels microorganismes suspesos en el líquid recirculat (Cox *et al.*, 2000).

Els biofiltres percoladors poden ser operats amb els corrents de gas i líquid tant en contracorrent com en paral·lel. En els pocs estudis que comparen ambdues configuracions s'obtingueren resultats similars (Diks i Ottengraf, 1991a i 1991b; Lu *et al.*, 2002); no obstant, cal considerar que una fase líquida amb elevades concentracions de composts solubles pot produir extracció d'aquests en contacte amb l'aire en contracorrent.

El cabal del líquid de recirculació s'expressa normalment com a velocitat superficial del líquid, amb valors típics entre 0.5 i 20 m h^{-1} . Normalment, majors velocitats superficials resulten en capacitats d'eliminació més elevades (Cox i Deshusses, 2001). Aquest fet s'atribueix a una major superfície de biofilm banyada (Dicks i Ottengraf, 1991a) o a una reducció de la resistència a la transferència

externa de matèria (Hartmans i Tramper, 1991); d'altra banda, elevats cabals de recirculació augmenten els costos econòmics i poden desprendre biomassa del rebliment. La influència del cabal de recirculació és menys important en el tractament d'emissions amb concentracions de contaminant baixes (Mpanias i Baltzis, 1998; Chou i Huang, 1999).

El límit superior de la velocitat superficial està determinat pel punt d'inundació del reactor, que disminuirà segons la biomassa creix i s'acumula al rebliment, doncs baixa la porositat del llit. La velocitat superficial del líquid afecta a l'eliminació de contaminants hidrofòbics, ja que una capa gruixuda de líquid cobrint el biofilm dificultarà la transferència de matèria del contaminant des de la fase gas. Aquesta resistència a la transferència pot disminuir-se baixant la velocitat superficial o amb una recirculació intermitent (Cox i Deshusses, 2001).

2.3.7 Pèrdua de pressió

El creixement de la biomassa en el rebliment disminueix la secció de pas dels fluids i, per tant, ocasiona un augment de la resistència a la circulació de l'aigua i el gas. En general, la pèrdua de pressió és proporcional a la velocitat de circulació del gas, i addicionalment la pèrdua de pressió augmenta de forma exponencial amb la concentració de biomassa. Durant llargs períodes d'operació poden aparèixer problemes d'acumulació de biomassa en el bioreactor, que ocasionen una disminució de la porositat fins a arribar a l'embossament del llit. Aquest fenomen s'anomena *clogging* o obturació del llit de rebliment. A la Figura 2.6 es mostra un exemple d'un llit de rebliment d'anells de polipropilè amb un excessiu contingut en biomassa.



Figura 2.6. Obturació d'un biofiltre percolador per acumulació excessiva de biomassa.

L'acumulació de biomassa es produeix per un excessiu creixement dels microorganismes a causa d'elevades càrregues d'alimentació i elevades concentracions de nutrients. Els principals problemes associats a l'obtenció del llit de rebliment són les elevades pèrdues de pressió que es produeixen i que es tradueixen en un augment dels costos d'operació. L'excés de biomassa provoca la disminució del temps de residència efectiu al reactor (puix baixa la porositat), afectant negativament a l'eficàcia d'eliminació de contaminant i facilitant la formació de zones anaeròbies amb olors desagradables així com la formació de camins preferencials. En la Figura 2.7 es presenta un esquema de les fases de creixement de biomassa fins a què aquesta s'acumula excessivament.

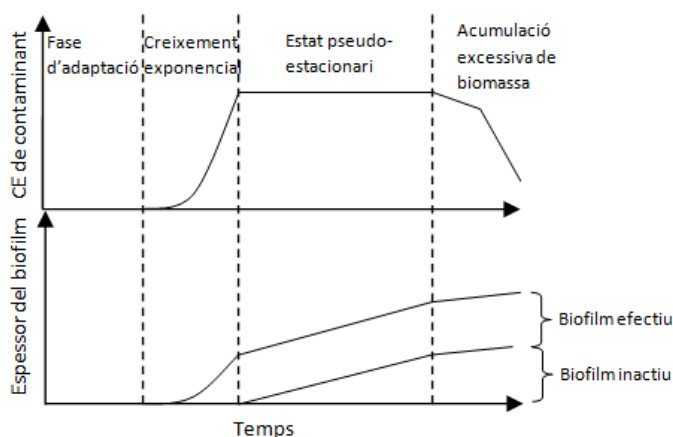


Figura 2.7. Esquema de l'evolució de la capacitat d'eliminació de contaminant (CE) junt amb la del creixement de biomassa en un biofiltre percolador amb alimentació contínua de nutrients. Adaptada de Cox i Deshusses (2001).

L'obtenció dels bioreactors per acumulació de biomassa és un dels majors problemes associats en l'operació dels biofiltres percoladors i l'estudi del control de la biomassa és fonamental per a facilitar l'aplicació industrial d'aquesta tecnologia. S'han estudiat diferents tècniques per tal d'evitar aquesta excessiva acumulació com és el cas de la limitació de nutrients (Weber i Hartmans, 1996; Holubar *et al.*, 1999). Schönduvel *et al.* (1996) per a controlar la formació de biomassa van canviar la font de nitrogen de nitrat a amoni, van afegir una sal inert (NaCl) i van limitar l'aportació de nutrients mitjançant un reg intermitent del líquid de recirculació. Altres mètodes estudiats han estat una operació discontinua del

biofiltre percolador amb períodes sense alimentació de contaminants (Farmet *et al.*, 1995) o aturar la introducció d'aire i la recirculació de líquid (Cox i Deshusses, 2002b). Respecte a l'eliminació de biomassa s'ha utilitzat el rentat químic (Cox i Deshusses, 1999a), l'eliminació mecànica remonent el llit (Wübker *et al.*, 1997) o l'eliminació mitjançant la predació amb protozous (Cox i Deshusses, 1999b).

Malauradament, la majoria de les tècniques avaluades al laboratori no són fàcilment transferibles a escala industrial. En aquest sentit, el reg intermitent i l'operació discontinua com a mètode de control del creixement de la biomassa semblen un dels mètodes més senzills per a implementar-se en instal·lacions industrials. Per exemple, Cai *et al.* (2007) mostraren a escala de laboratori que períodes cíclics amb falta d'alimentació de 2 a 7 dies podien utilitzar-se per a controlar el creixement de la biomassa en un bioreactor tractant una mescla de toluè, estirè, metil etil cetona i metil isobutil cetona.

2.3.8 Inoculació i ecologia microbiana

Els biofiltres percoladors necessiten d'una inoculació de microorganismes per a poder engegar el procés, ja que el rebliment utilitzat és inert i no en conté. Les següents fonts de microorganismes són utilitzades normalment (Cox i Deshusses, 2001):

- Fang activat procedent de plantes de tractaments d'aigües residuals.
- Mostres de sòl o aigua d'indrets contaminats pels contaminants d'interès.
- Població microbiana que s'enriqueix en el laboratori amb el contaminant d'interès.
- Cultius purs degradants del contaminant d'interès i obtinguts bé de cultius, o bé aïllats d'una població microbiana.
- Mostres de biofiltres percoladors que tracten emissions de gas semblants o comparables.

La selecció de l'inòcul és important quan el contaminant és més difícil de degradar. S'ha demostrat que la fase d'engegada d'un biofiltre percolador es pot reduir considerablement per inoculació amb un cultiu adaptat (Cox i Deshusses, 2001), així com una nova inoculació beneficia el procés en restablir-se l'alimentació de contaminant després d'una interrupció en el seu subministrament (Bastos *et al.*, 2003).

En un biofiltre percolador s'observen una gran varietat de bacteris, fongs, protozous, nematodes, algues i altres organismes superiors (Hugler *et al.*, 1996; Shönduve *et al.*, 1996). Açò és atribuïble a diversos factors (Cox i Deshusses, 2001):

- Els biofiltres percoladors són sistemes oberts, per tant, la invasió i establiment de microorganismes i altres organismes de l'ambient no es pot evitar.
- El creixement del biofilm està unit a la producció de polímers, productes de la lisi cel·lular i metabòlits de la degradació dels contaminants per part de la població primària de microorganismes. Aquests productes serveixen com a font de carboni i energia per a una població secundària. Les cèl·lules en el biofilm (la població primària i secundària) serveixen, així mateix, de font d'aliment per a organismes superiors com els protozous (Cox i Deshusses, 1999b).
- Es poden produir diferents estratificacions de poblacions microbianes a causa de l'heterogeneïtat dels diferents paràmetres que afecten a l'activitat microbiana com la concentració de contaminant, oxigen, nutrients, pH, productes metabòlics, paràmetres que varien segons l'altura del reactor, així com en el biofilm.

2.4 APLICACIONS DEL BIOFILTRE PERCOLADOR AL CONTROL D'EMISSIONS DE COV

La investigació dels biofiltres percoladors per al tractament d'emissions gasoses de composts orgànics volàtils a nivell de laboratori s'ha vist incrementada notòriament des dels primers treballs publicats a primeries de 1990. En la Taula 2.2 es presenten alguns estudis realitzats en estat estacionari per a l'eliminació de composts aromàtics i oxigenats, amb naturalesa química similar als estudiats en aquest treball i tant en el seu tractament com a composts purs o en mescla.

Taula 2.2. Exemples d'aplicació de biofiltres percoladors en l'eliminació de COV a escala de laboratori i condicions d'estat estacionari.

Contaminant	Rebliment	TRVB, s	CV, gm ⁻³ h ⁻¹	CE, gm ⁻³ h ⁻¹	EE, %	Referència
Estat estacionari. Composts purs.						
Etanol	Anells PP	57	296	230	77	Cox <i>et al.</i> , 2001
Acetat etil	Anells PP	85	150-700	600	>97	Koutinas <i>et al.</i> , 2005
Acetat etil	Carbó activat	60-240	10-983	10-840	85-100	Lu <i>et al.</i> , 2001
MTBE	Anells PP	90	5-78	5-57	50-95	Fortin i Deshusses, 1999a
MEK	Esferes PP	88	5-95	5-55	53-100	Chou i Huang, 1997
MEK	Espuma PU	45-60	13-25		>99	Moe i Li, 2004
Metanol	Ceràmic	30	16-350	16-234	75-100	Jin <i>et al.</i> , 2008
Fenol	Espuma PU	15-60	12-1176	12-642	57-100	Moussavi i Mohseni, 2008
Estirè	Espuma PU	20-120	7-312	7-125	29-100	Hwang <i>et al.</i> , 2008
Estirè	Anells PVC	13-53	8-32	8-12	35-100	Novak <i>et al.</i> , 2008
Estirè	Perlita	13 i 26		140	>90	Paca <i>et al.</i> , 2001
Toluè	Anells PP	56	26-225	80	35-100	Cox i Deshusses, 1999b
Xilè	Anells Pall d'acer inoxidable	35	20-116	20-78	67-100	Trejo-Aguilar <i>et al.</i> , 2005
Estat estacionari. Mescles de composts.						
Metil n-propil cetona, acetat n-butil, etil 3-etoxipropianat, toluè, p-xilè	Anells PP	30-90	15-725	15-340	47-98	Kinney i Moe, 2004
Toluè, xilè, MEK, MIBK, acetat n-butil.	Anells Pall PP	42 i 53	12-28	11-24	65-100	Paca <i>et al.</i> , 2006
MEK, toluè.	Espuma PU	30-90	68-225	68-225	>99	Atoche i Moe, 2004
Isobutiral-dehid i metil propil cetona	Anells PE	60-200	34-535	34-202	18-99	Luvsanjamba <i>et al.</i> , 2007
Alcohol isopropílic, acetona	Carbó	20-90	12-159	12-130	82-100	Chang i Lu, 2003
Benzè, toluè, etilbenzè, o-xilè.	Carbó	240	143	>114	>80	Lu <i>et al.</i> , 2002
Benzè, toluè, etilbenzè, isòmers xilens	Perlita	96	2-354	2-218	61-100	Mohammad <i>et al.</i> , 2007
Acetona, toluè, tricloroetilè	Carbó activat	155	12-36	12-30	85-95	Den <i>et al.</i> , 2004
MEK, acetat n-butil, toluè, o-xilè	Carbó	42-106	14-278	14-185	66-99	Mathur i Majumder, 2008.

PP: polipropilè. PU: poliuretà. PVC: clorur de polivinil. PE: polietilè.

Un dels reptes d'aquesta tecnologia és la seua aplicació industrial, en què el temps de residència és un dels paràmetres clau per al seu canvi d'escala, doncs temps d'operació baixos impliquen reactors menors, amb el consegüent estalvi econòmic i d'espai requerit que això suposa. La viabilitat d'aquesta tecnologia a nivell industrial també ha repercutit en l'augment del nombre d'estudis de laboratori en condicions d'estat no estacionari, aplicant condicions típiques del món industrial com són les interrupcions en l'alimentació de COV (tant d'unes hores com de dies i setmanes) i els patrons d'emissió de concentració variable i temperatures canvians. En la Taula 2.3 es resumeixen algunes aportacions en aquest sentit, en la que es presenten tant composts purs com mescles, les quals són més habituals a nivell industrial. Aquests estudis demostren que en condicions no estacionàries el rendiment del procés biològic es veu afectat negativament. Per tal d'esmoreir aquests efectes Ottengraf (1986) va ser el primer autor en proposar l'addició de carbó activat al rebliment de biofiltres convencionals per a amortir les oscil·lacions de concentració en el corrent d'entrada. En quant a l'ús de la capacitat d'adsorció de carbó activat, el doctor Moe ha dirigit alguns treballs en els que s'ha utilitzat espuma de poliuretà recoberta de carbó activat en operacions amb alimentació de COV discontinua i variable (Li i Moe, 2003; Atoche i Moe, 2004; Moe i Li, 2004). També recentment s'ha intensificat l'estudi de l'ús de filtres de carbó activat instal·lats precedint els bioreactors per tal d'aconseguir concentracions al corrent d'entrada més estables i contínues, evitant pics de concentració i períodes sense alimentació de contaminant (Weber i Hartmans, 1995; Chang *et al.*, 2001; Popov *et al.*, 2004; Li i Moe, 2005; Moe i Li, 2005a i 2005b; Kim *et al.*, 2007; Cai i Sorial, 2009).

Des que van aparèixer publicats els primers treball d'operació de biofiltres percoladors a escala pilot connectats a focus d'emissions industrials de COV (Webster *et al.*, 1999a i 1999b), es poden registrar a la bibliografia alguns casos d'èxit en la tractament d'emissions industrials de diversos contaminants. En la Taula 2.4 s'han inclòs treballs en què el biofiltre percolador s'ha instal·lat a escala industrial, estudis en els quals es coincideix pràcticament en tots els casos en utilitzar rebliments de plàstic i interrupcions en l'alimentació de COV. Alguns d'ells utilitzen reactius químics per a controlar el pH del líquid de recirculació, i també es troben treballs tant en circulació de fluids en contracorrent com en paral·lel.

Taula 2.3. Exemples d'aplicació de biofiltres percoladors a l'eliminació de COV a escala de laboratori i condicions d'estat no estacionari.

Contaminant	Rebliment	TRVB, s	CV, $\text{gm}^{-3}\text{h}^{-1}$	CE, $\text{gm}^{-3}\text{h}^{-1}$	EE, %	Referència
MTBE	Anells Pall	39-90	44-63	34-45	79-91	Fortin i Deshusses, 1999b
MEK	Espuma PU i carbó activat	20-40	56-282		>99-56	Li i Moe, 2003
MEK, toluè	Espuma PU i carbó activat	15-90	68-450		50-100	Atoche i Moe, 2004
Fenol	Espuma PU	30	94-376	94-372	88-99	Moussavi i Mohseni, 2008
Toluè	Ceràmic	33-199	25-476	25-300	35-100	Li <i>et al.</i> , 2008
Toluè	Anells PP	45	160	64-128	40-80	Cox i Deshusses, 2002b
Benzens polialquilats	Anells PP	18	95-135	30-110	36-84	Hekman <i>et al.</i> , 1997
Benzè, toluè, xilè	PVC	42 i 72	13-62	6-52	82-100	Maliyekkal <i>et al.</i> , 2004

PP: polipropilè. PU: poliuretà. PVC: clorur de polivinil.

Taula 2.4. Exemples d'aplicació de biofiltres percoladors per a l'eliminació de COV a escala pilot.

Contaminant	Rebliment	TRVB, s	CV, $\text{gm}^{-3}\text{h}^{-1}$	CE, $\text{gm}^{-3}\text{h}^{-1}$	EE, %	Referència
Toluè, MEK, MIBK, o-xilè, m-xilè, p-xilè, acetat n-butílic		11-39			70-85	Webster <i>et al.</i> , 1999b
Estirè	Esferes plàstic	90	15-70	5-56	70-85	Webster <i>et al.</i> , 1999a; Deshusses i Webster, 2000
Cetones i aldehids	Anells PVC	150	2-83	1-63	30-92	Bastos <i>et al.</i> , 2003
MEK, MIBK, Toluè, Acetat n-butílic, Metil isoamil cetona, p-xilè, metil amil cetona.	Espuma PU	38			60-90	Kinney i Moe, 2004
Etanol, n-propanol, isopropanol, acetat etil	Esferes PP	14	312	278	89	Popov <i>et al.</i> , 2004
Estirè i toluè	Esferes PP	84	21	13	69	Choi <i>et al.</i> , 2004
Mescla oxigenats, alcans, cetones, aldehids...	Plàstic estructurat i esferes PE amb matèria orgànica	45	0.7-2		42-83	Santos <i>et al.</i> , 2007
Acetat de butil, acetat n-butílic, àcid fenil acètic	Esferes de fibra	28-77	<1600	<1200	45-99	Wang <i>et al.</i> , 2007

PP: polipropilè. PU: poliuretà. PVC: clorur de polivinil.

3. OBJECTIUS

L'objectiu general del treball de tesi doctoral presentat és estudiar i avaluar el biofiltre percolador com a tecnologia per al tractament i control d'emissions atmosfèriques de COV per a tres sectors industrials seleccionats: indústria flexogràfica, fabricació de mobles (operacions de pintat i envernissat) i síntesi i processament de polímers.

El desenvolupament d'aquest objectiu general comprèn tres fases distintes: escala de laboratori, escala pilot i completant el procés de transferència tecnològica, l'escala industrial. Cadascuna d'aquestes fases del treball es concreten en diferents objectius parcials que es descriuen a continuació:

FASE 1. Estudi experimental a escala de laboratori

- a) Implementar l'engegada del biofiltre percolador.
- b) Determinar la capacitat d'eliminació de contaminant en funció de la càrrega màssica volumètrica i el temps de residència a volum buit.
- c) Estudiar les interaccions en les velocitats de degradació de cada compost.
- d) Estudiar el rendiment del biofiltre percolador en funció de diferents paràmetres i variables del sistema: rebliment, acumulació de biomassa, líquid de recirculació i font de nitrogen dels nutrients.
- e) Avaluar la resposta del sistema en condicions d'operació habituals en els sectors industrials seleccionats, com és l'alimentació de contaminant discontinua amb concentració de COV al corrent d'entrada oscil·lant.
- f) Estudiar el funcionament del sistema amb la instal·lació d'un filtre de carbó activat precedint el biofiltre percolador en les condicions d'operació de simulació industrial.

Aquesta fase es realitza mitjançant biofiltres percoladors tractant aire contaminat amb tres mesclures de COV distintes, típiques dels sectors industrials seleccionats:

- Etanol, acetat d'etil i metil etil cetona, composts que són molt habituals, i els majoritaris, en les impremtes flexogràfiques.
- Acetat d'n-butil, toluè i m-xilè, composts majoritaris dins la gran varietat de composts, tant oxigenats com aromàtics, presents en

les emissions de les fàbriques manufactureres de mobles, concretament en les operacions d'acabament.

- Estirè, compost aromàtic utilitzat en la síntesi i processament de polímers.

FASE 2. Estudi a escala pilot

- Implementar l'engegada del biofiltre percolador.
- Determinar el temps de residència a volum buit que permeta complir amb la legislació vigent per al sector industrial implicat.
- Determinar les condicions d'operació que permeten un funcionament estable durant un llarg període de temps.
- Estudiar el funcionament del sistema amb la instal·lació d'un filtre de carbó activat precedint el biofiltre percolador.

FASE 3. Estudi a escala industrial

- Implementar l'engegada del biofiltre percolador.
- Estudiar la influència dels paràmetres del sistema, cabal de recirculació i temps de residència, sobre el procés. Determinar les condicions d'operació que permeten obtenir concentracions d'eixida de COV inferiors al límit legal per al sector industrial implicat.
- Operar de forma estable el biofiltre percolador durant un llarg període de temps.

4. EQUIPAMENT, MATERIAL I MÈTODES

En el present capítol es detallen els muntatges i material dels biofiltres percoladors en les tres escales estudiades. També es presenten les tècniques analítiques utilitzades, així com els mètodes per a mesurar i determinar els principals paràmetres d'operació dels biofiltres percoladors.

4.1 EQUIPAMENT

Durant l'experimentació d'aquest treball s'han utilitzat tres equipaments distints, un d'ells per a cada escala estudiada: biofiltre percolador de laboratori, de planta pilot i prototip industrial. Aquests tres bioreactors es descriuen a continuació.

4.1.1 Biofiltre percolador a escala de laboratori

Per a dur a terme els experiments a escala de laboratori es disposava de tres sistemes de biofiltres percoladors idèntics, l'esquema d'un dels quals està representat en la Figura 4.1. Cada biofiltre percolador estava constituït per una columna de metacrilat de 126.0 cm d'altura, 14.4 cm de diàmetre intern i dividida en tres mòduls d'igual grandària. Aquesta columna s'omplia d'un rebliment desordenat de material plàstic amb un volum efectiu de reactor de 20 litres. Cada mòdul estava equipat amb un port central d'accés al llit de rebliment i amb un port en la part superior per a la presa de mostres d'aire. A més a més, el mòdul inferior disposava d'un port addicional per a prendre mostres del corrent d'aire a l'entrada de la columna del biofiltre percolador. La columna es completava amb dues tapes de 20.0 cm d'altura, col·locades una a la part superior i l'altra a la inferior i cadascuna d'elles amb el corresponent plat de distribució dels fluids.

Sota la columna es disposava d'un dipòsit de 25 litres de capacitat màxima que contenia el líquid de recirculació, el qual mitjançant una bomba centrífuga s'introduïa a la columna per la part superior, en contracorrent al flux d'aire. El biofiltre percolador es completava amb un sistema de dosificació de nutrients constituït per un tanc d'emmagatzematge i una bomba peristàltica que introduïa la quantitat desitjada de la dissolució de nutrients al tanc de recirculació.

L'aire utilitzat en els experiments provenia d'un compressor (Hidrovane 04, CompAir, Regne Unit) i anava seguit de dues etapes en sèrie per al seu condicionament, filtratge per a eliminar olis i partícules, i assecatge per a eliminar la humitat. Mitjançant controladors de flux màssic (EL-FLOW F-201AV, Bronkhorst Hi-Tec, Països Baixos) es fixava i es controlava el cabal volumètric d'aire per a

treballar amb el temps de residència a volum buit (TRVB) desitjat. Aquest cabal d'aire es contaminava amb els dissolvents seleccionats per a cada estudi utilitzant una bomba de xeringa d'impulsió i encebament automàtic (NE 1000, New Era Pump Systems Inc., EEUU) i s'introduïa per la part inferior de la columna del reactor.

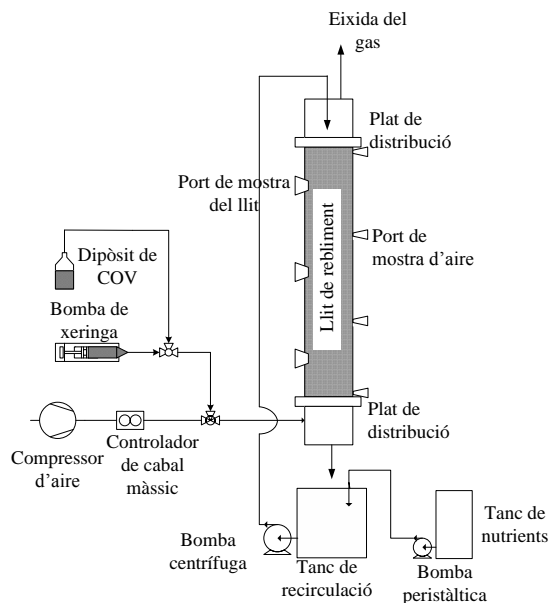


Figura 4.1. Esquema del muntatge experimental a escala de laboratori.

El biofiltre percolador a escala de laboratori va treballar tant en condicions d'alimentació de contaminant uniformes com en condicions variables; en aquestes últimes es va canviar el nombre d'hores diàries d'alimentació i el patró de concentracions de COV al corrent d'entrada (aplicant patrons de concentració contínua així com patrons de concentració oscil·lant). En els estudis amb concentració d'entrada de COV oscil·lant, es va instal·lar un filtre de carbó activat precedint el bioreactor per a avaluar el funcionament del sistema biològic amb aquest filtre acoblat.

Durant els diferents estudis realitzats, el biofiltre percolador va treballar dins dels següents intervals d'operació: cabal d'aire entre 0.4 i $4.8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (TRVB de 175 a 15 segons), cabal d'aigua de recirculació entre 0 i 5 Lmin^{-1} (velocitats superficials de 0 a 18 m h^{-1}) i concentracions de COV al corrent d'entrada entre 0 i 2700 mgCm^{-3} . Respecte a la purga de l'aigua de recirculació, aquesta es va

realitzar de forma setmanal, amb un volum de purga que va variar entre el 10 i el 100% de la quantitat total del tanc de recirculació.

La mesura de les concentracions de COV del sistema de laboratori es va realitzar amb un analitzador d'hidrocarburs totals, i en els experiments en què es van alimentar mescles de composts, la composició de cadascun d'ells en els corrents es va determinar mitjançant cromatografia gasosa. El funcionament d'aquests equips es descriurà en el punt d'aquest capítol dedicat als procediments analítics. A la Figura 4.2 es mostra una fotografia dels biofiltres percoladors a escala de laboratori.



Figura 4.2. Esquema del muntatge experimental a escala de laboratori.

4.1.2 Biofiltre percolador a escala pilot

La planta pilot (VOCUS®), instal·lada dins d'un contenidor de transport per a facilitar la seua mobilitat, va ser subministrada per l'empresa Pure Air Solutions (Heerenveen, Països Baixos). A la Figura 4.3 es pot observar un esquema del sistema. El reactor biològic constava d'un cilindre de polipropilè de 80 cm de diàmetre i 2.5m d'altura, amb fons cònic i omplert amb rebliment desordenat de polipropilè de 25 i 50 mm de grandària (Flexiring, Koch-Glitsch B.V.B.A., Bèlgica)

que proporcionava un volum de columna efectiva de 750 litres. L'aire s'introduïa al reactor per la part inferior de la columna mitjançant un ventilador (APE 401/A, Euroventilatori Internatinal, Itàlia), amb variador de freqüència (CIMR, Yaskawa Electric Corporation, EEUU) per tal de controlar el cabal volumètric d'aire i així fixar el temps de residència de treball. Un dipòsit circular de 400 litres contenia el líquid que mitjançant una bomba centrífuga (model CEA(M) 70/3, Lowara, Itàlia) es recirculava per la part superior de la columna, en contracorrent amb l'aire. El tanc de nutrients de 90 litres de capacitat i la bomba dosificadora (gamma/L, Prominent, Alemanya) per a alimentar els nutrients al tanc de recirculació completaven el muntatge.

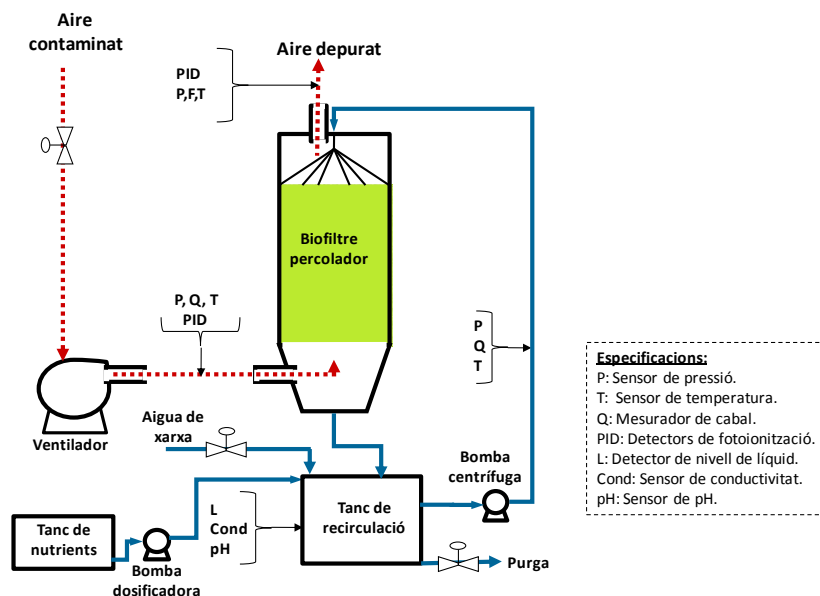


Figura 4.3. Esquema de la unitat pilot de biofiltre percolador (VOCUS®).

La planta estava equipada amb sensors de temperatura (model TR11, Endress+Hauser, Suïssa), pH (model Orbisint CPS11, Endress+Hauser, Suïssa), conductivitat (InduMaxP CLS50, Endress+Hauser, Suïssa), nivell de líquid (Liquiphant, Endress+Hauser, Suïssa), pressió (Deltabar S PMD70, Endress+Hauser, Suïssa), així com de mesuradors de cabal per a aire (Proline t-mass 65, Endress+Hauser, Suïssa) i aigua (Proline Promag 10, Endress+Hauser, Suïssa). La instrumentació es completava amb dos detectors de fotoionització (TVOC, Ion Science Ltd., Regne Unit) per a la mesura contínua de la concentració de COV en aire, tant al corrent d'entrada com al d'eixida del biofiltre percolador. El seguiment

del biofiltre percolador i l'adquisició de les dades de tots els instruments era automàtica, amb possibilitat de controlar la instal·lació telemàticament i, en cas de ser necessari, modificar un paràmetre d'operació o visualitzar en temps real qualsevol variable de l'equip.

La configuració de la planta pilot es va completar, en les darreres fases de l'estudi, amb la instal·lació d'un filtre de carbó activat precedint el biofiltre percolador per tal d'amortir els pics de concentració de la emissió industrial de contaminants i reduir els períodes sense alimentació.

La planta pilot es va instal·lar en l'empresa Gamadecor Grupo-Porcelanosa, de fabricació de mobles de fusta i ubicada en Vila-real (País Valencià), on es va connectar a diversos focus d'emissió industrial tal com es detallarà al capítol 8 d'aquest treball. Els intervals d'operació de la unitat pilot van ser els següents: cabal d'aire entre 50 i 270 m³ h⁻¹ (TRVB de 54 a 10 segons), cabal d'aigua de recirculació de 20 Lmin⁻¹ (velocitat superficial de 2.4 m h⁻¹) i concentracions al corrent d'entrada oscil·lants entre 0 i 700 mgCm⁻³. La purga del tanc de recirculació també es va realitzar en la planta pilot amb una periodicitat setmanal, eliminant entre el 50 i el 100% del volum total d'aigua del tanc. A la Figura 4.4 es mostren unes fotografies, tant de l'exterior com de l'interior de la planta.



Figura 4.4. Fotografies de l'exterior i interior de la unitat pilot de biofiltre percolador (VOCUS®).

4.1.3 Biofiltre percolador a escala industrial (VOCUS®)

La planta industrial VOCUS® era conceptualment anàloga a la unitat pilot, amb una columna cilíndrica cònica de plàstic reforçat amb fibra de vidre i rebliment desordenat de polipropilè al seu interior, amb un volum útil de 50 m³, un volum màxim per al líquid de recirculació de 20 m³ i un de nutrients d'1 m³. Un ventilador amb una capacitat màxima de 10000 m³ h⁻¹ controlat per un variador de

freqüència permetia succionar el cabal d'aire desitjat de la derivació de l'emissió total de l'empresa Papierindustrie Maasmond, empresa flexogràfica ubicada en Oostvoorne (Països Baixos) i on la unitat estava instal·lada.

Respecte a la instrumentació del prototip industrial, aquesta era similar a la de la planta pilot, exceptuant que la mesura de la concentració de COV en aire es realitzava mitjançant un analitzador d'hidrocarburs totals. Aquest equip mesurava contínua i seqüencialment el corrent d'entrada i el d'eixida del biofiltre percolador. Tant l'adquisició i visualització de les dades dels instruments de mesura com el control de la instal·lació es realitzava de forma telemàtica. Aquest prototip industrial va tractar cabals volumètrics d'aire d'entre 3000 i 9000 m³ h⁻¹ (TRVB de 60 a 20 segons), amb cabals d'aigua de recirculació entre 2 i 40 m³ h⁻¹ (velocitats superficial de 0.2 a 4.2 m h⁻¹), amb concentracions al corrent d'entrada variable, entre 0 i 2500 mgCm⁻³. A la Figura 4.5 es mostren diverses fotografies de l'exterior i l'interior del biofiltre percolador a escala industrial.



Figura 4.5. Fotografies del prototip industrial de biofiltre percolador (VOCUS®).

4.2 MATERIAL

4.2.1 Rebliment

Els tres bioreactors en les tres escales estudiades es van omplir amb diferents rebliments de polipropilè (Koch-Glitsch B.V.B.A., Bèlgica). En funció de l'escala i de l'objectiu de la investigació es van utilitzar rebliments amb diferent forma, grandària, superfície específica i porositat. A nivell il·lustratiu, en la Figura 4.6 es mostra una fotografia de dos tipus de rebliment, i a la Taula 4.1 es presenten les propietats físiques dels diferents anells emprats, indicant en quin biofiltre percolador s'utilitzaren.

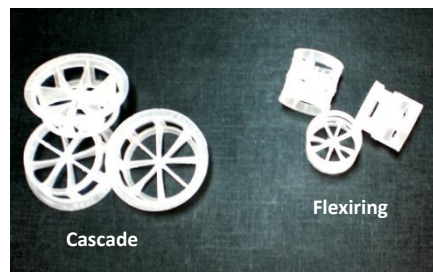


Figura 4.6. Fotografia dels distints tipus de rebliment utilitzats.

Taula 4.1. Propietats físiques dels rebliments utilitzats. Adaptada de Koch-Glitsch B.V.B.A. (2010).

Rebliment	Grandària, mm	Densitat, kgm ⁻³	Porositat, %	Superfície específica, ^(a) m ² m ⁻³	Biofiltre percolador
Cascade	40	53	97	210	Laboratori
Flexiring	16	95	87	341	Laboratori
Flexiring	25	71	92	207	Laboratori/Pilot
Flexiring	50	60	93	110	Pilot/Industrial
Flexiring	100	36	96	66	Industrial

^(a)Dades obtingudes de Packed Column Calculator (Katmar Software, Sud-àfrica).

4.2.2 Composts

Els contaminants utilitzats durant la fase d'experimentació en el laboratori van ser seleccionats com a habituals i majoritaris dels diferents sectors industrials en el quals s'ha focalitzat aquest treball, amb la finalitat d'obtenir un corrent d'aire contaminat amb COV de composició semblant a la de les emissions industrials. Els composts seleccionats com a representatius de les emissions de la indústria

flexogràfica han estat l'etanol, l'acetat d'etil i la metil etil cetona; de les indústries manufactureres de moble l'acetat d'n-butyl, el toluè i el m-xilè; i finalment, l'estirè com a habitual en les fàbriques de processament i síntesi de polímers.

En les següents taules es presenten les propietats físiques dels diferents composts (Perry, 1997; Institut Nacional de Seguretat i Higiene en el Treball, 2010a).

Taula 4.2. Propietats físiques dels contaminants seleccionats com a representatius de les emissions de les impremtes flexogràfiques.

Propietat	Etanol	Acetat d'etil	Metil etil cetona
Fórmula química	C ₂ H ₆ O	C ₄ H ₈ O ₂	C ₄ H ₈ O
Número CAS	64-17-5	141-78-6	78-93-3
Pes molecular, g mol ⁻¹	46.07	88.11	72.10
Punt d'ebullició, °C ^(a)	78.4	77.1	79.6
Densitat relativa del líquid ^(b)	0.789	0.901	0.805
Pressió de vapor a 20°C, atm	5901	9686	9687
Solubilitat en aigua, g L ⁻¹	Completament miscible	85 (a 15°C)	290 (a 20°C)
Punt d'inflamació, °C	13	7	-9
Temperatura d'autoignició, °C	363	427	505
Límits d'explosivitat, % vol	3.3-19	2.2 – 11.5	1.8-11.5

^(a) per a 1 atm.

^(b) a 20°C i referida a l'aigua a 4°C.

Taula 4.3. Propietats físiques dels contaminants seleccionats com a representatius de les emissions de les operacions d'acabament de les indústries manufactureres de moble.

Propietat	Acetat d'n-butyl	Toluè	m-Xilè
Fórmula química	C ₆ H ₁₂ O ₂	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀
Número CAS	123-86-4	108-88-3	108-38-3
Pes molecular, g mol ⁻¹	116.16	92.13	106.16
Punt d'ebullició, °C ^(a)	126	110.8	139.3
Densitat relativa del líquid ^(b)	0.882	0.866	0.864
Pressió de vapor a 20°C, Pa	1136	2910	836
Solubilitat en aigua, g L ⁻¹	7 (a 20°C)	0.5 (a 16°C)	Insoluble
Punt d'inflamació, °C	22	4	27
Temperatura d'autoignició, °C	420	480	527
Límits d'explosivitat, % vol	1.2-7.6	1.1 – 7.1	1.1-7

^(a) per a 1 atm.

^(b) a 20°C i referida a l'aigua a 4°C.

Taula 4.4. Propietats físiques de l'estirè, contaminant habitual en les emissions de les indústries de síntesi i processament de polímers.

Propietat	Estirè
Fórmula química	C ₈ H ₈
Número CAS	100-42-5
Pes molecular, g mol ⁻¹	104.14
Punt d'ebullició, °C ^(a)	145
Densitat relativa del líquid ^(b)	0.903
Pressió de vapor a 20°C, atm	313
Solubilitat en aigua, g L ⁻¹	0.3 (a 25°C)
Punt d'inflamació, °C	31
Temperatura d'autoignició, °C	490
Límits d'explosivitat, % vol	0.9-6.8

^(a) per a 1 atm.

^(b) a 20°C i referida a l'aigua a 4°C.

De l'anàlisi de les propietats físiques dels composts seleccionats es pot destacar com els composts oxigenats són en general molt solubles en aigua, fins i tot l'acetat d'n-butil (el de menor solubilitat) presenta una solubilitat en aigua 10 vegades superior a la dels aromàtics. Respecte a la volatilitat, l'acetat d'etil és el més volàtil, seguit de l'etanol, MEK, toluè, acetat d'n-butil, m-xilè i finalment l'estirè com el compost menys volàtil dels emprats en aquest treball.

Els límits d'exposició als composts en el lloc de treball es presenten en la Taula 4.5, on es mostren els valors establerts a l'Estat Espanyol per l'Institut Nacional de Seguretat i Higiene en el Treball, d'acord amb la Directiva 98/24/CE. En aquesta taula es presenten els valors ambientals d'exposició diària (VLA-ED) com a mitjana d'una jornada de treball de 8 hores, i els valors ambientals d'exposició de curta durada (VLA-EC) per a un període d'exposició de 15 minuts.

Taula 4.5. VLA-ED i VLA-EC dels composts seleccionats. De Institut Nacional de Seguretat i Higiene en el Treball (2010b).

Compost	VLA-ED, mg m ⁻³	VLA-EC, mg m ⁻³
Etanol	1910	-
Acetat d'etil	1460	-
MEK	600	900
Acetat d'n-butil	724	965
Toluè	192	384
m-Xilè	224	442
Estirè	86	172

Les emissions industrials reals tractades pels biofiltres percoladors pilot i industrial comptaven amb la presència habitual d'altres composts minoritaris diferents als seleccionats com a representatius, i majoritaris, per a l'estudi a escala de laboratori. La composició d'aquestes emissions serà descrita de forma més detallada en els capítols corresponents a la presentació de resultats, en no considerar aquests composts com a material utilitzat.

4.2.3 Carbó activat

Per als experiments realitzats a escala de laboratori en condicions d'alimentació discontinua amb concentracions al corrent d'entrada oscil·lants es va instal·lar un filtre de carbó activat precedint el tractament biològic. Així mateix, tal com s'ha comentat anteriorment, en les darreres fases del treball amb la unitat pilot de biofiltre percolador es va utilitzar un filtre de carbó activat precedint el reactor biològic, ja que les emissions industrials estudiades presenten un patró de concentració altament variable.

En ambdues situacions, el carbó activat adsorbeix els pics de concentració de contaminants, desorbint-los en disminuir la concentració al corrent d'entrada. L'efecte resultant és un corrent d'eixida del carbó activat amb absència d'oscil·lacions brusques de concentració a causa de l'efecte amortidor del filtre de carbó activat, que permet operar el biofiltre percolador sota condicions més estables. El carbó activat seleccionat ha estat l'extruït Norit RB3 de 3 mm de diàmetre (Norit Americas Inc, EEUU) especialment dissenyat per al tractament de baixes concentracions de contaminants en aire. Les propietats físiques del carbó activat es detallen en la Taula 4.6 i les pèrdues de pressió per a diferents velocitats superficials de gas es presenten en la Figura 4.7.

Taula 4.6. Propietats físiques del carbó activat Norit RB3. De Norit Americas Inc. (2010).

Propietat	
Densitat, kgm^{-3}	480-530
Humitat, % de massa	Màxim 5
Adsorció de butà a $p/p_0=0.42$, gkgCA^{-1}	220
Adsorció de butà a $p/p_0=0.1$, gkgCA^{-1}	180-230
Adsorció de butà a $p/p_0=0.01$, gkgCA^{-1}	160
Adsorció de benzè a $p/p_0=0.1$, gkgCA^{-1}	320
Activitat del tetraclorur de carboni, gkgCA^{-1}	600
Superfície específica (BET), m^2g^{-1}	1100
Duresa <i>ball-pan</i>	99
Grandària de partícula >2.36 mm, % de massa	99
Cendres, % de massa	6
Temperatura d'ignició, °C	≥ 450

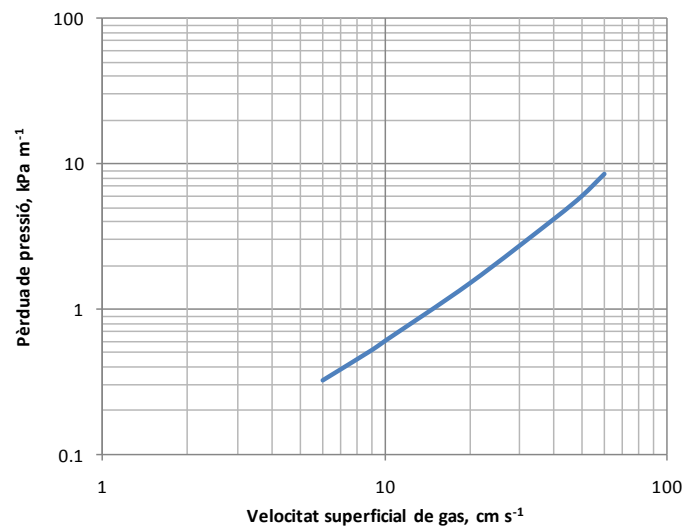


Figura 4.7. Pèrdua de pressió per al carbó activat Norit RB3. Adaptada de Norit Americas Inc (2010).

4.2.4 Dissolució de nutrients

Els nutrients (nitrogen, fòsfor i micronutrients) es van incorporar al biofiltre percolador a partir d'una dissolució concentrada que es dosificava al tanc de recirculació assegurant una concentració superior a 10 mgNL^{-1} . Durant el treball al laboratori s'han utilitzat diferents formulacions que es presenten en les següents taules, amb relacions de nitrogen i fòsfor compreses entre 2 i 5 i

amortides a pH 7. En la Taula 4.7, es mostra la dissolució de nutrients A, en la qual es va utilitzar com a font de nitrogen nitrat potàssic d'elevada puresa. En aquesta dissolució es va utilitzar una mescla de fosfat monobàsic i dibàsic per al subministrament de fòsfor i amortir la dissolució a pH neutre.

Taula 4.7. Composició de la dissolució de nutrients A.

Compost	Concentració, gL⁻¹	Compost	Concentració, µg⁻¹
KH ₂ PO ₄	5.8	Iode	7.5
K ₂ HPO ₄	10.1	Seleni	3.0
KNO ₃	50.3	Crom	1.5
MgSO ₄ ·7H ₂ O	1.9	Courea	50.0
		Beta-carotè	20.0
		Vitamina B1	70.0
		Vitamina B2	70.0
		Vitamina B6	95.0
		Vitamina B9	10.0
		Vitamina B12	0.1
		Vitamina C	3.0
		Vitamina D	0.3
		Vitamina E	500.0
		Biotina	1.5
		Niacina	900.0

En la Taula 4.8 es detalla la dissolució de nutrients B. Amb la finalitat d'adaptar la dissolució de nutrients a les condicions d'ús industrial, es va utilitzar com a font de nitrogen nitrat potàssic comercial i fosfat tribàsic. El pH de la dissolució es va ajustar a un valor de 7 afegint àcid clorhídric. En l'escala pilot es va utilitzar una formulació de nutrients similar a aquesta dissolució B emprada al laboratori, que es detallarà al capítol 8 corresponent a l'estudi realitzat mitjançant el biofiltre percolador pilot. En la Taula 4.9 es mostra la dissolució de nutrients C, preparada amb urea com a font de nitrogen. La formulació de nutrients utilitzada a escala industrial va estar basada en les utilitzades al laboratori, amb relacions similars de N i P.

Taula 4.8. Composició de la dissolució de nutrients B.

Compost	Concentració, gL⁻¹	Compost	Concentració, µg⁻¹
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	7.4	Iode	7.5
KNO ₃	21.8	Seleni	3.0
		Crom	1.5
		Coure	50.0
		Beta-carotè	20.0
		Vitamina B1	70.0
		Vitamina B2	70.0
		Vitamina B6	95.0
		Vitamina B9	10.0
		Vitamina B12	0.1
		Vitamina C	3.0
		Vitamina D	0.3
		Vitamina E	500.0
		Biotina	1.5
		Niacina	900.0

Taula 4.9. Composició de la dissolució de nutrients C.

Compost	Concentració, gL⁻¹	Compost	Concentració, µg⁻¹
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	7.4	Iode	7.5
CO(NH ₂) ₂	6.5	Seleni	3.0
		Crom	1.5
		Coure	50.0
		Beta-carotè	20.0
		Vitamina B1	70.0
		Vitamina B2	70.0
		Vitamina B6	95.0
		Vitamina B9	10.0
		Vitamina B12	0.1
		Vitamina C	3.0
		Vitamina D	0.3
		Vitamina E	500.0
		Biotina	1.5
		Niacina	900.0

4.3 PROCEDIMENTS ANALÍTICS

4.3.1 Determinació de les concentracions de COV en aire

La mesura de les concentracions de COV en aire es va realitzar utilitzant tres equips distints: analitzador d'hidrocarburs totals, cromatògraf de gasos i detector de fotoionització.

4.3.1.1 *Analitzador d'hidrocarburs totals*

Les concentracions totals de COV es mesuraren amb un analitzador d'hidrocarburs totals (Nira Mercury model 901, Spirax Sarco, Espanya) equipat amb un detector d'ionització de flama i una bomba incorporada per a la succió de la mostra de gas. Aquest equip es calibrava periòdicament utilitzant, segons el rang de mesura de concentracions de COV, dues bales d'una mescla sintètica estàndard de propà en nitrogen gas (Carbuos Metálicos, Espanya) de 1000 i 5000 ppm_v de concentració (1473 i 7363 mgCm⁻³ respectivament).

La freqüència d'anàlisi de l'equip era de 6 segons, i la duració de les mesures realitzades variaven des d'un mínim de 15 minuts fins a seguiments de dies sencers. Al prototip industrial l'equip estava connectat, de forma permanent, a dues electrovàlvules de control programat que permetien mesurar contínuament i cíclicament tant el corrent d'entrada com el d'eixida. A l'escala de laboratori i industrial l'analitzador es va utilitzar per a obtenir les concentracions d'entrada i eixida de COV, i a la planta pilot es va emprar per a calibrar la mesura dels detectors de fotoionització instal·lats en línia.

4.3.1.2 *Cromatògraf de gasos*

Per a determinar la composició de les mescles de composts en aire al laboratori s'utilitzaren dos cromatògrafs de gasos (model GC 8000, CE Instruments, Espanya; model 7890, Agilent Technologies, EEUU) equipats amb vàlvula d'injecció automàtica de gasos, detector d'ionització de flama i heli com a gas portador. Aquests equips es calibraven periòdicament utilitzant una bala patró (Carbuos Metálicos, Espanya) de mescla sintètica d'acetat d'etil i toluè (2914 i 5188 mgCm⁻³ respectivament). El calibratge del cromatògraf front a la resta de composts utilitzats en el treball es realitzava analitzant la resposta relativa del cromatògraf a mostres que contenien composicions conegudes del compost corresponent i d'acetat d'etil o toluè.

El cromatògraf GC 8000 va ser utilitzat en l'estudi corresponent a la mescla de composts habituals en el sector flexogràfic, i el cromatògraf 7890 en el de composts habituals en la indústria del moble. En la Taula 4.10 es detallen les condicions d'anàlisi en les quals van treballar aquests dos equips.

Taula 4.10. Cromatògrafs utilitzats i condicions d'anàlisi.

	GC 8000, CE Instruments	7890 Agilent Technologies
Volum d'injecció, mL	0.86	1.00
Columna	Empacada Carboxpack B 80/120	Capil·lar HP-5
Dimensions	10peus x 1/8"	30m x 0.32mm x 0.25µm
Temperatura injecció, °C	200	180
Temperatura forn, °C	180	50
Temperatura detector, °C	250	250

Adicionalment, la identificació de la composició de les emissions industrials de l'empresa on es va instal·lar la planta pilot es va determinar mitjançant un espectrofotòmetre de masses (model 5973N, Agilent Technologies, EEUU) acoblat a un cromatògraf de gasos (model 6890N, Agilent Technologies, EEUU) propietat dels Servei Central de Suport a la Investigació Experimental de la Universitat de València.

4.3.1.3 *Detector de fotoionització*

La determinació de la concentració de COV en aire, en els corrents d'entrada i eixida de la unitat de biofiltre percolador a escala pilot, es va realitzar de forma contínua mitjançant dos detectors de fotoionització (TVOC, Ion Science Ltd., Regne Unit) equipats amb un sensor amb llums de 10.6 eV. Aquests equips tenien una freqüència d'anàlisi de 10 segons i es calibraven periòdicament utilitzant l'analitzador d'hidrocarburs totals.

4.3.2 *Determinació de la concentració de diòxid de carboni en aire*

La mesura del diòxid de carboni en els corrents d'entrada i eixida es va utilitzar com a paràmetre de control del rendiment del biofiltre percolador de laboratori, relacionada amb la respiració cel·lular dels microorganismes. Les mesures es dugueren a terme mitjançant un analitzador de CO₂ per infraroig no dispersiu (model Gaswork NDIR, Seda, Espanya), equipat amb sensor de CO₂ amb un interval de concentració d'entre 0 i 3000 ppm_v. L'analitzador disposava d'un filtre de partícules integrat i l'equip es va completar amb la instal·lació d'un filtre de gel de sílice col·locat a l'entrada.

Per al calibratge s'utilitzava una bala patró (Carburos Metálicos, Espanya) d'una mescla sintètica de CO₂ i oxigen en nitrogen amb un valor per a la concentració de CO₂ de 2018 ppm_v.

4.3.3 Pèrdua de pressió i porositat del llit de rebliment

La pèrdua de pressió a través de la columna del reactor de laboratori es va mesurar amb un manòmetre digital (MP101, KIMO Instruments, Espanya). Les instal·lacions pilot i industrial disposaven de sensors de pressió en la instrumentació, per a mesurar la pèrdua de pressió a través del bioreactor, tal i com s'ha descrit anteriorment.

La determinació de la porositat del llit de rebliment del biofiltre de laboratori es va realitzar amb un procediment adaptat de l'assaig estàndard (Leege i Thompson, 1997), consistent en omplir la columna del biofiltre percolador amb aigua prèviament pesada i amb la densitat aparent calcular la porositat. Per evidents dificultats tècniques, la porositat a escala pilot i industrial no es va determinar.

4.3.4 Qualitat del líquid de recirculació

Per tal de determinar la qualitat del líquid de recirculació, d'influència sobre el rendiment del biofiltre percolador, es va mesurar la temperatura, pH, conductivitat i concentració d'oxigen; i durant tota l'experimentació es va determinar la concentració de sòlids en suspensió (SS), sòlids en suspensió volàtils (SSV), concentració de nitrogen i demanda química d'oxigen soluble (DQO_{sol}). Aquestes mesures i determinacions es realitzaven amb una periodicitat entre 1 i 5 dies a la setmana.

El seguiment de la temperatura, pH i conductivitat a escala de laboratori es realitzà mitjançant un equip multiparamètric (pH/Cond 340i, WTW, Alemanya). A escala pilot i industrial el biofiltre percolador comptava amb instruments de mesura en línia del pH, conductivitat i temperatura, com ja s'ha descrit anteriorment.

La concentració d'oxigen es va mesurar mitjançant un oxímetre (Oxi 340i, WTW, Alemanya) equipat amb una sonda Cellox 325 (WTW, Alemanya), amb la finalitat de comprovar condicions aeròbies en el tanc de recirculació.

Els sòlids en suspensió i sòlids en suspensió volàtils es van determinar d'acord amb el mètode 2540 D i 2540 E, respectivament, segons l'*Standard*

Methods (Clesceri *et al.*, 1998). Aquests mètodes consisteixen, bàsicament, en filtrar la mostra en un filtre de fibra de vidre, assecant-lo posteriorment en estufa a 105°C per a la determinació dels SS, i una vegada quantificats els SS calcar a 550°C per a la determinació dels SSV.

La quantitat de COV absorbida en el líquid de recirculació es va determinar mesurant la Demanda Química d'Oxigen soluble. La mostra filtrada es va analitzar amb el test fotomètric en cubetes de DQO Speqtroquant® (114540 Speqtroquant®, Merck KGaA, Alemanya).

La determinació de nitrogen total i nitrat es va realitzar analitzant la mostra filtrada de la determinació de SS amb el test fotomètric en cubetes de nitrogen total i de nitrat Speqtroquant® (100613 i 114773 Speqtroquant®, Merck KGaA, Alemanya).

4.3.5 Seguiment del biofilm

Durant l'experimentació al laboratori, es va dur a terme un seguiment de l'evolució de la quantitat de biomassa present en el rebliment del biofiltre percolador, així com la determinació de la concentració cel·lular. De forma complementària, es realitzà periòdicament l'observació mitjançant microscòpia electrònica de rastreig de mostres del biofilm.

4.3.5.1 Quantitat de biomassa del llit de rebliment

La quantitat de biomassa acumulada i adherida al llit de rebliment, a diferents altures de la columna, es determinà per pesada de 5 anells. Aquesta biomassa va servir per a realitzar els posteriors estudis de determinació de la concentració cel·lular i observació al microscopi electrònic de rastreig.

4.3.5.2 Determinació de la concentració cel·lular en el biofilm

La concentració cel·lular en el biofilm dels biofiltres percoladors es va determinar emprant la tècnica de recompte per tinció amb fluorocroms. Concretament, s'utilitzà el reactiu de viabilitat cel·lular *Live/Dead BacLight bacterial viability kit* L7012 (Invitrogen, EEUU) que permet el recompte simultani de bacteris viables i no viables. El procediment implementat és una adaptació a partir del recompte cel·lular aplicat a biofiltres convencionals desenvolupat pel grup d'investigació (Álvarez-Hornos, 2009).

La presa de mostra del biofilm consistia en agafar 5 anells amb biomassa, pesar-los i extraure 1 gram de biomassa representativa dels 5 anells. La biomassa s'afegia a un tub de centrifuga que contenia 20mL de dissolució amortidora d'hexametfosfat de sodi a l'1%, prèviament esterilitzada durant 30 minuts a 120°C.

Per a l'extracció i disgregació dels microorganismes del polímer extracel·lular es va utilitzar un triturador mecànic tipus Ultra-Turrax® (model T18, IKA-Werke, Alemanya) de 6 velocitats de trituració fins a un màxim de 24000 rpm. La trituració es realitzava refrigerada i en tres etapes en sèrie:

- Trituració a 14000 rpm durant 1 minut.
- Trituració a 24000 rpm durant 2 minuts.
- Dilució 1:10 i trituració 1 altre minut a 24000 rpm.

A la mostra resultant se li realitzaven tres dilucions seriadades 1:10 abans de la tinció.

Per a realitzar la tinció es va utilitzar una mescla 1:1 en volum dels dos components del reactiu: SYTP 9 i iodur de propidi. La quantitat de reactiu de tinció recomanada pel proveïdor és de 3µL per mil·lilitre de mostra. La dissolució resultant s'incubava en obscuritat durant 15 minuts i en agitació a 1000 rpm. Transcorregut aquest temps de tinció, es realitzava un filtrat amb una rampa de filtració al buit emprant un microfiltre negre de policarbonat amb grandària de porus de 0.2µm (Millipore GTBP, EEUU). El filtre es rentava 3 vegades amb addicions successives de 5 mL d'aigua destil·lada esterilitzada. Una vegada la mostra estava filtrada i rentada, el filtre es muntava en una làmina portaobjectes per a microscòpia (76x26x1 mm), s'afegia una gota d'oli de muntatge (Invitrogen, EEUU) i es cobria amb un cobreobjectes de 24x24 mm.

A continuació es realitzava el recompte cel·lular dels filtres muntats en els portaobjectes amb un microscopi de fluorescència (model Eclipse E800, Nikon, Japó) que pertany al Servei Central de Suport a la Investigació Experimental de la Universitat de València. El microscopi està equipat amb dos filtres d'excitació apropiats per a visualitzar els components del reactiu *Live/Dead BacLight*. El recompte de cèl·lules viables, colorades de verd, es va fer amb un filtre d'excitació blau (B-2A, excitació en un interval de longituds d'ona comprès entre 450 i 490 nm), i el de cèl·lules no viables, colorades de roig, es realitzava amb un filtre d'excitació verd (G-2A, amb un interval de longitud d'ona entre 510 i 560 nm). Es comptaven, per triplicat, 10 camps en cada mostra.

4.3.5.3 Observació per microscòpia electrònica de rastreig

L'observació del biofilm es va realitzar utilitzant un microscopi electrònic de rastreig (model S4100, Hitachi, Japó) propietat del Servei Central de Suport a la Investigació Experimental de la Universitat de València. L'equip està equipat amb un canó d'emissió de camp, un detector d'electrons retrodispersats ATRATA, un sistema de captació d'imatges EMIP 3.0 i un sistema de microanàlisi RONTEC.

Prèviament a l'observació amb el microscopi, les mostres de biofilm es deshidrataven en dissolucions alcohòliques seriades. Posteriorment, es realitzava l'assecament amb CO₂ en el punt crític, es fixava en una placa metàl·lica i finalment s'efectuava un recobriment metàl·lic amb or-pal·ladi en atmosfera inert d'argó.

5. ELIMINACIÓ A ESCALA DE LABORATORI DE COMPOSTS OXIGENATS HABITUALS EN LA INDÚSTRIA FLEXOGRÀFICA

Part d'aquest capítol ha estat publicat en:

Sempere, F., Gabaldón, C., Martínez-Soria, V., Marzal, P., Penya-roja, J.M. (2008). *Performance evaluation of a biotrickling filter treating a mixture of oxygenated VOCs during intermittent loading*. Chemosphere, 73:1533-1539.

Sempere, F., Gabaldón, C., Martínez-Soria, V., Penya-roja, J.M, Álvarez-Hornos, F.J. (2009). *Evaluation of a combined activated carbon prefilter and biotrickling filter system treating variable ethanol and ethyl acetate gaseous emission*. Eng. Life Sci., 9:317-323.

L'etanol, l'acetat d'etil i la metil etil cetona són composts àmpliament utilitzats com a dissolvents en processos de producció amb ús de tints i pintures, com és el cas de les impremtes flexogràfiques. En aquest capítol es presenta l'estudi a escala de laboratori de la depuració d'aire contaminat artificialment amb diferents mesclures d'aquests tres composts, simulant les emissions d'aquest sector industrial seleccionat, caracteritzades per baixes concentracions de COV i elevats cabals d'aire. Les impremtes flexogràfiques solen treballar a un o dos torns de producció, i per tant, presenten un patró d'emissió discontinu i de concentració variable depenent del número de màquines que estiguen treballant i del producte imprès.

L'estudi es va realitzar en diferents estadis, segons els distints modes d'alimentació i patró de concentració al corrent d'entrada de contaminant emprats, iniciant-se amb una alimentació contínua de concentració constant. Seguidament, es van aplicar condicions d'alimentació discontinua amb concentració constant per a avaluar el rendiment del biofiltre percoladors amb interrupcions curtes en el subministrament de COV. A continuació, simulant emissions reals i amb alimentació discontinua, es va fixar un patró de concentracions oscil·lants propi de les emissions de les indústries flexogràfiques. En aquestes darreres condicions, es va instal·lar un filtre de carbó activat que atenuara els pics de concentració i així avaluar el rendiment del biofiltre percolador amb el prefiltrat acoblat.

En el capítol d'equipament, material i mètodes s'ha descrit el muntatge experimental, esquematitzat a la Figura 4.1, i que es va utilitzar durant tota aquesta fase d'experimentació en què es van emprar els tres biofiltres percoladors de laboratori de què es disposava.

5.1 PLA DE TREBALL

5.1.1 Engegada del biofiltre percolador

Per a l'engegada del biofiltre percolador es va planificar la utilització d'inòculs adaptats específicament per a degradar etanol, acetat d'etil i metil etil cetona. La preparació dels inòculs es va dur a terme mitjançant el condicionament de fang activat provinent del decantador secundari de l'estació depuradora d'aigües residuals (EDAR) de la conca del Carraixet. Aquesta EDAR està localitzada en la població d'Alboraia (País Valencià) i tracta aigües residuals de diferents

municipis situats al nord de la ciutat de València, incloent-ne també abocaments dels polígons industrials de la zona.

El procés d'adaptació del fang activat es va efectuar utilitzant un reactor discontinu airejat de 4 litres de capacitat (Figura 5.1), on es van introduir 2 litres de fang activat i 1 litre d'aigua.



Figura 5.1. Reactor per al condicionament del fang activat als dissolvents a eliminar.

El reactor s'alimentava amb una mescla equimàssica dels tres dissolvents de forma contínua i constant utilitzant una bomba de xeringa d'infusió i encebament automàtic (NE 1800, New Era Pump Systems Inc., EEUU), afegint diàriament els nutrients necessaris (dissolució A, Taula 4.7). L'oxigen es va aportar en excés mitjançant un airejador de bombolla, mantenint una concentració d'oxigen dissolt superior a 2 mgL^{-1} . Aquest procés d'aclimatació es realitzava durant un període mínim de 2 setmanes.

Durant l'adaptació del fang activat i amb la finalitat de mantenir una concentració de sòlids en suspensió estable, es van realitzar dues o tres vegades a la setmana els següents assaigs per a planificar les purgues corresponents:

- Determinació del contingut de sòlids en suspensió totals i volàtils.
- Determinació de la velocitat de consum d'oxigen per respirometria, tant de la velocitat de consum d'oxigen total com de l'endògena.

La inoculació dels biofiltres percoladors es va realitzar afegint un litre del fang de sembra i 5 litres d'aigua desionitzada al tanc de recirculació, juntament

amb una aportació de la dissolució de nutrients que assegurara una concentració superior a 10 mgNL⁻¹. En la Taula 5.1 es detallen les condicions d'operació fixades per a engegar els biofiltres percoladors de laboratori.

Taula 5.1. Planificació de les condicions d'operació del biofiltre percolador durant el procés d'engegada.

	Enggada
Alimentació COV	Contínua i constant
TRVB, s	70
C_{entr}, mgCm⁻³	583
CV, gCm⁻³h⁻¹	30
Règim de reg	Continu
Nutrients	Dissolució A

Aquest protocol es va seguir per a engegar els biofiltres percoladors a en els diferents estudis realitzats a escala de laboratori. Una vegada engegats els bioreactors i amb un funcionament estable, es va procedir a preservar els inòculs corresponents.

La preservació es realitzava centrifugant 0.5 litres de fang a 3500 rpm, i afegint al fang concentrat un 5% en pes d'Agar, un 5% de glicerol, i el volum de nutrients necessari fins a completar 50 mL de dissolució. La mescla final es conservava en un congelador a -20°C.

5.1.2 Operació en condicions d'alimentació contínua i de concentració constant

5.1.2.1 *Influència dels principals paràmetres d'operació en el rendiment del biofiltre percolador (fase A)*

En aquesta fase es realitzà el seguiment dels biofiltres percoladors utilitzats per a eliminar una mescla equimàssica d'etanol, acetat d'etil i metil etil cetona. El seu rendiment es va avaluar sota condicions d'alimentació contínua i concentració constant, en funció dels principals paràmetres d'operació com són la càrrega volumètrica d'entrada de contaminant (CV), temps de residència a volum buit (TRVB) i règim de recirculació del líquid (intermitent o continu). Conjuntament amb l'estudi d'aquests paràmetres, va ser avaluada la influència de diferent tipus de reblliment desordenat de polipropilè sobre el rendiment del biofiltre percolador.

Un dels objectius principals d'aquesta fase experimental fou el desenvolupament i aplicació de tècniques per al control de l'obtenció del llit de reblliment per l'excessiva acumulació de biomassa. S'utilitzaren tres tècniques diferents tenint en compte la seua posterior implementació industrial:

- Despreniment de biomassa per introducció d'aire a pressió amb la columna negada d'aigua.
- Règim de reg intermitent.
- Deshidratació del biofilm.

Per a dur a terme aquests objectius s'empraren dos biofiltres percoladors de laboratori (BP1 i BP2) operats en paral·lel i sota idèntiques condicions, utilitzant en cadascun d'ells distint tipus de reblliment. El BP1 es va omplir d'anells Flexiring de 16 mm de grandària en el primer terç i anells de 25 mm en la resta de la columna. Al BP2 es van emprar anells Cascade de 40 mm. Les propietats dels reblliments han estat presentades al capítol 4 (Taula 4.1).

En la Taula 5.2 es presenten les condicions d'operació dels dos biofiltres percoladors durant les etapes d'experimentació d'aquesta fase, així com la tècnica de control de l'obtenció del llit de reblliment aplicada. Cadascuna de les condicions experimentals aplicades es va mantenir durant un període mínim de 9 dies.

Taula 5.2. Planificació de les condicions d'operació durant l'aplicació d'alimentació contínua amb concentració d'entrada de COV constant (fase A).

Composició aliment: Etanol, acetat d'etil i MEK (mescla equimàsica).

	A-I		A-II		A-III		A-IV	
	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2
Alimentació COV	Contínua		Contínua		Contínua		Sense alimentació	
TRVB, s	30	30	30	30	15	15	15	15
C_{entr}, mgCm⁻³	250	250	500	500	125	125	0	0
CV, gCm⁻³h⁻¹	30	30	60	60	30	30	0	0
Règim de reg	Continu		Intermitent		Intermitent		Sense aigua	
Control obturació llit	Rentat		Rentat		Reg intermitent		Deshidratació	
Nutrients	Dissolució A							

5.1.3 Operació en condicions d'alimentació discontinua i de concentració constant

En acabar l'estudi amb alimentació de COV contínua i sense interrompre el funcionament dels biofiltres percoladors, es va fixar en el següent estudi una

alimentació de COV discontinua de 16 hores al dia durant 5 dies a la setmana amb concentració d'entrada de contaminant constant, per tal d'avaluar el rendiment del biofiltre percolador en aquestes condicions més exigents. La discontinuïtat que es va aplicar és habitual del període de producció de les impremtes flexogràfiques que treballen a dos torns, amb parades de producció nocturnes i de cap de setmana, i per tant, períodes sense emissió de COV.

5.1.3.1 *Influència de la càrrega volumètrica de contaminant en el rendiment del biofiltre percolador (fase B)*

En funció dels resultats obtinguts durant l'alimentació contínua es va dissenyar el següent experiment, en què es va treballar a un temps de residència de 15 segons, modificant la càrrega volumètrica de contaminant (CV) entre 30 i 135 $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ com es mostra en la Taula 5.3. Els valors de la càrrega volumètrica estan calculats considerant únicament el període de subministrament de COV. En aquesta fase, de les tres tècniques de control de l'obtenció del llit de rebliment la deshidratació va ser seleccionada com a tècnica de control de l'obtenció del biofiltre percolador, i la recirculació d'aigua es va fixar en un règim de reg intermitent, consistent en una recirculació de 15 minuts cada 4 o 8 hores, depenent de la càrrega de contaminant aplicada.

Taula 5.3. Planificació de les condicions d'operació durant l'aplicació d'alimentació discontinua amb concentració d'entrada de COV constant (fase B).

Composició aliment: Etanol, acetat d'etil i MEK (mescla equimàsica).

	B-I		B-II		B-III		B-IV	
	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2
Alimentació COV	Discontínua		Discontínua		Discontínua		Discontínua	
TRVB, s	15	15	15	15	15	15	15	15
C_{entr}, mgCm^{-3}	125	125	250	250	563	563	479	479
CV, $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$	30	30	60	60	135	135	115	115
Règim de reg					Intermitent			
Control obturació llit					Deshidratació			
Nutrients					Dissolució A			

5.1.3.2 *Avaluació de la resposta del biofiltre percolador a una interrupció de llarga durada en l'alimentació de COV (fase C)*

Les parades programades de producció de les empreses comporten períodes sense emissió de contaminants que poden influir en el rendiment dels

bioreactors segons augmenta la seua durada. Amb la finalitat d'avaluar aquest efecte sobre els dos biofiltres percoladors d'aquest estudi, es va dissenyar un experiment amb un tall en el subministrament de COV. En la Taula 5.4 es mostren les condicions d'operació utilitzades durant aquesta fase. El període sense alimentació de COV va tenir una duració de tres setmanes i va ser precedit i seguit (etapes C-I i C-III), per condicions d'operació relativament suaus, amb un minut de temps de residència. A continuació, per a determinar l'estabilitat del procés, es va disminuir el TRVB fins als 15 segons (valor utilitzat en la fase anterior, fase B) i es van aplicar càrregues d'entrada de 24 i 45 $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ a les fases C-IV i C-V respectivament.

Taula 5.4. Planificació de les condicions d'operació de les etapes prèvies i posteriors a la interrupció en l'alimentació de COV. Alimentació discontinua amb concentració d'entrada de COV constant (fase C).

Composició aliment: Etanol, acetat d'etil i MEK (mescla equimàsica).

	C-I		C-II		C-III		C-IV		C-V	
	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2
Aliment. COV	Discontinua		Sense alimentació		Discontinua		Discontinua		Discontinua	
TRVB, s	60	60	60	60	60	60	15	15	15	15
C_{entr}, mgCm^{-3}	500	500	0	0	500	500	100	100	188	188
CV, $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$	30	30	0	0	30	30	24	24	45	45
Règim de reg					Intermitent					
Control obturació llit					Deshidratació					
Nutrients					Dissolució A					

5.1.3.3 Eliminació de metil etil cetona com a contaminant únic (fase D)

Tal com es descriurà detalladament a l'apartat corresponent a la presentació de resultats, es va obtenir un percentatge d'eliminació de MEK sensiblement inferior al de la resta de composts oxigenats de la mescla. Amb la finalitat d'avaluar possibles efectes inhibitoris o de competència, es va dissenyar el següent experiment amb eliminació de MEK com a compost únic, i així comparar els resultats amb els de l'eliminació de MEK en mescla. En la Taula 5.5 es mostren les condicions aplicades en aquesta fase, en la qual es va mantenir constant el temps de residència en 15 segons i es va augmentar la càrrega volumètrica de contaminant de 30 a 140 $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$. La deshidratació va ser emprada com a tècnica

de control de l'obturació del llit de rebliment, i el règim de reg utilitzat va ser intermitent.

Taula 5.5. Planificació de les condicions d'operació durant l'eliminació de MEK com a compost únic, amb l'aplicació d'alimentació discontinua amb concentració d'entrada constant (fase D).

Composició aliment: MEK.						
	D-I		D-II		D-III	
	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2
Alimentació COV	Discontínua		Discontínua		Discontínua	
TRVB, s	15	15	15	15	15	15
C_{entr}, mgCm⁻³	125	125	250	250	583	583
TRVB, s	30	30	60	60	140	140
Règim de reg	Intermitent					
Control obturació llit	Deshidratació					
Nutrients	Dissolució A					

5.1.4 Operació en condicions d'alimentació discontinua i concentració oscil·lant (fase E)

Com s'ha comentat anteriorment, les emissions atmosfèriques de contaminants de les indústries flexogràfiques estan caracteritzades per patrons de concentració oscil·lants, variacions que estan associades a horaris i fabricació de productes diferents per a cada màquina d'impressió de què disposen aquestes empreses. Són habituals els pics de concentració màxima que corresponen al funcionament simultani de totes les màquines, així com les davallades en la concentració relacionades amb les parades de producció, bé siguin aquestes de curta duració per canvi de producte imprès com de major durada (aturades nocturnes o de cap de setmana).

L'experiment que es presenta a continuació es va dissenyar tenint en compte les característiques d'emissió de l'empresa flexogràfica on estava previst instal·lar el prototip de biofiltre percolador industrial, amb etanol i acetat d'etil com a únics contaminants, un règim de producció de 8 - 12 hores diàries de dilluns a divendres i emissions amb concentracions habituals entre 200 i 1600 mgCm⁻³.

Per a la realització d'aquest experiment es va utilitzar un tercer biofiltre percolador (BP3) omplert amb anells Flexigring de polipropilè de 25 mm de grandària (Taula 4.1). Es va fixar una alimentació discontinua d'una mescla equimàsica d'etanol i acetat d'etil, de 12 hores diàries durant 5 dies a la setmana,

i per tant, amb interrupcions en l'alimentació de COV durant les nits i els caps de setmana. Durant aquests períodes sense alimentació de COV el cabal volumètric d'aire es disminuïa, imitant el comportament que tindria una emissió industrial. La introducció de COV es realitzà seguint un patró oscil·lant, programant cicles repetitius consistents en escalons d'increments i disminucions de la concentració, incloent curts intervals amb concentració nul·la.

L'estudi es va iniciar utilitzant únicament el biofiltre percolador, per a posteriorment acoblar-li un filtre de carbó activat que rebia l'aire contaminant i el corrent d'eixida del qual es dirigia al bioreactor. Aquest filtre es va instal·lar no solament amb la finalitat d'atenuar les variacions en la concentració d'entrada de contaminant, sinó també per a promoure la desorció durant els períodes de falta d'alimentació, i així, regenerar el carbó activat sense subministrament d'energia tèrmica a la vegada que s'operava el bioreactor en condicions menys severes. El prefiltrer contenia 0.75 L de carbó activat Norit RB3 triturat i tamisat a una grandària de partícula de 0.75 – 2.00 mm.

En la Taula 5.6 es mostren les condicions d'operació planificades durant aquesta fase d'estudi. Com s'ha comentat, en totes les etapes de l'estudi el temps de residència (TRVB) en el biofiltre percolador durant les interrupcions nocturnes i de cap de setmana es va augmentar fins a 175s, imitant el comportament industrial en què el flux d'aire disminueix per estar aturats els ventiladors de les màquines d'impressió. Inicialment es va estudiar el comportament del biofiltre percolador (etapes E-I, E-II i E-III). En la primera etapa s'estudiaren distints règims de recirculació d'aigua, iniciant-se amb un reg de 15 minuts cada 24 hores. En la resta de règims la freqüència de reg es va disminuir succesivament fins a realitzar-ne un de 15 minuts cada hora. En les dues posteriors etapes es va disminuir el TRVB a 40 i a 25 segons, i s'augmentà la càrrega volumètrica de contaminant fins a $90 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$. La càrrega volumètrica de contaminant es calculava considerant la concentració mitjana durant el període d'alimentació de COV.

En les dues últimes etapes (E-IV i E-V), es va instal·lar el filtre de carbó activat precedint el biofiltre percolador, i s'aplicaren les mateixes condicions d'operació que en les etapes anteriors, per tal d'avaluar el temps de residència mínim i la càrrega volumètrica màxima que permetien obtenir concentracions inferiors al valor límit d'emissió de 100 mgCm^{-3} imposat a les indústries flexogràfiques, i de compliment per a l'empresa destinatària del prototip industrial de biofiltre percolador. Durant l'experimentació en aquesta fase, es va utilitzar la dissolució de nutrients B (composició en la Taula 4.8), en la que com ja s'ha indicat

al capítol 4 es van utilitzar productes de fàcil i econòmic accés per al seu ús a nivell industrial.

Taula 5.6. Planificació de les condicions d'operació amb l'aplicació d'alimentació discontinua amb concentració d'entrada de COV oscil·lant (fase E).

Composició aliment: Etanol i acetat d'etil (mescla equimàsica).

	E-I	E-II	E-III	E-IV	E-V
	BP3	BP3	BP3	BP3	BP3
Configuració	BP	BP	BP	Prefiltre+BP	Prefiltre+BP
Alimentació COV	Discontínua	Discontínua	Discontínua	Discontínua	Discontínua
TRVB, s ^(a)	60	40	25	40	25
C_{ent}, mgCm⁻³ ^(b)	833	778	625	778	625
CV, gCm⁻³h⁻¹ ^(b)	50	70	90	70	90
Règim de reg			Intermitent		
Control obturació llit			Deshidratació		
Nutrients			Dissolució B		
TRVB del prefiltre, s				1.5	0.9

^(a) TRVB durant les hores de producció. En absència d'alimentació de COV el TRVB per a totes les etapes va ser de 175 s.

^(b) Mitjana del període d'alimentació de COV.

5.2 RESULTATS I DISCUSSIÓ

5.2.1 Engedada del biofiltre percolador

La fase d'engedada dels bioreactors va ser satisfactòria. El règim de reg continu va permetre que la biomassa es fixara ràpidament sobre la superfície del reblliment, ja que la concentració de sòlids en suspensió del líquid de recirculació va baixar de 1295 mgL⁻¹ a 494 mgL⁻¹ en 24 hores i, en quatre dies, el 90% dels sòlids del fang de sembra estaven adherits sobre els anells de polipropilè. En la Taula 5.7 es detallen els valors dels rendiments obtinguts durant aquesta etapa, que com es pot observar foren elevats per a ambdós reactors. Per tant, aquest protocol d'engedada es va adoptar per a la resta de biofiltres percoladors de laboratori.

Taula 5.7. Condicions d'operació i eficàcies de funcionament obtingudes durant l'engegada del biofiltre percolador. Mitjana dels valors junt amb la seua desviació estàndard.

Composició aliment: Etanol, acetat d'etil i MEK (mescla equimàssica).

	Enggada	
	BP1	BP2
Dies d'operació	0-5	
Alimentació COV	Contínua	Contínua
TRVB, s	67	73
C_{entr} , $mgCm^{-3}$	527±23	511±34
C_{eix} , $mgCm^{-3}$	117±88	113±100
CV, $gCm^{-3}h^{-1}$	28.3±1.2	25.2±1.7
CE, $gCm^{-3}h^{-1}$	21.9±4.0	19.6±6.4
EE, %	77.8±16.3	77.8±21.5
Règim de reg	Continu	

5.2.2 Operació en condicions d'alimentació contínua i de concentració constant

5.2.2.1 Influència dels principals paràmetres d'operació en el rendiment del biofiltre percolador (fase A)

Una vegada engegats els bioreactors, es va avaluar el seu rendiment en condicions d'alimentació contínua i de concentració constant de la mescla equimàssica d'etanol, acetat d'etil i metil etil cetona. En la Taula 5.8 es mostren els resultats de l'eliminació de COV per a les diferents condicions d'operació d'aquesta fase d'estudi, en la qual es van utilitzar dos reblliments desordenats diferents. El BP1 estava omplert d'anells Flexiring de 16 mm de grandària en el primer terç de columna i de 25 mm en la resta. El BP2 es va omplir d'anells Cascade amb una grandària de 40 mm.

Taula 5.8. Condicions d'operació i eficàcies de funcionament obtingudes amb alimentació contínua i de concentració d'entrada de COV constant (fase A). Mitjana dels valors junt amb la seua desviació estàndard.

Composició aliment: Etanol, acetat d'etil i MEK (mescla equimàsica).

	A-I		A-II		A-III		A-IV	
	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2
Dies operació	5-15		16-44		48-79		80-89	
Alimentació COV	Contínua		Contínua		Contínua		Sense alimentació	
TRVB, s	33	35	33	35	16	15	16	15
C_{entr}, mgCm⁻³	296±7	284±8	577±20	568±20	162±5	139±6	0	0
C_{eixr}, mg,C,m⁻³	39±19	14±6	97±44	47±39	10±6	6±1	0	0
CV, gCm⁻³h⁻¹	32.3±1.4	29.2±0.9	62.9±3.8	58.4±2.1	36.4±5.1	33.4±4.8	0	0
CE, gCm⁻³h⁻¹	28.1±2.8	27.8±6.5	52.3±4.7	53.6±5.1	34.2±5.2	31.9±4.6	-	-
EE, %	86.7±6.7	95.1±2.4	83.2±7.3	91.7±7.1	93.7±4.0	95.5±0.8	-	-
Règim de reg	Continu		15 min/4 h ^(a)		15 min/8 h		Sense aigua ^(c)	
Control obturació llit	Rentat		Rentat		Reg intermitent ^(b)		Deshidratació	

^(a) A partir del dia 22.

^(b) El dia 71 va ser necessari realitzar un rentat.

^(c) A partir del dia 85.

En la taula es pot observar com l'augment de la càrrega volumètrica comportava una disminució de l'eficàcia d'eliminació. Aquesta disminució era causada principalment per la menor eliminació de metil etil cetona, doncs la d'etanol i acetat d'etil es va mantenir per sobre del 99%.

En les Figures 5.2 i 5.3 s'ha representat el seguiment d'ambdós biofiltres percoladors. En aquestes figures es pot observar tant l'evolució del rendiment d'eliminació de COV com la pèrdua de pressió del llit de rebliment. També s'ha representat la porositat del primer terç de columna, zona pròxima a l'alimentació i on més quantitat de biomassa s'acumulava a causa de la major disponibilitat de substrat. Les fletxes verticals incloses en les Figures 5.2b i 5.3b indiquen els rentats amb aire a pressió per a desprendre l'excés de biomassa acumulat sobre el rebliment, que es realitzaven quan la pèrdua de pressió era superior a 400 Pam⁻¹ o quan visualment s'observava una quantitat de biomassa excessiva en alguna zona del llit de rebliment.

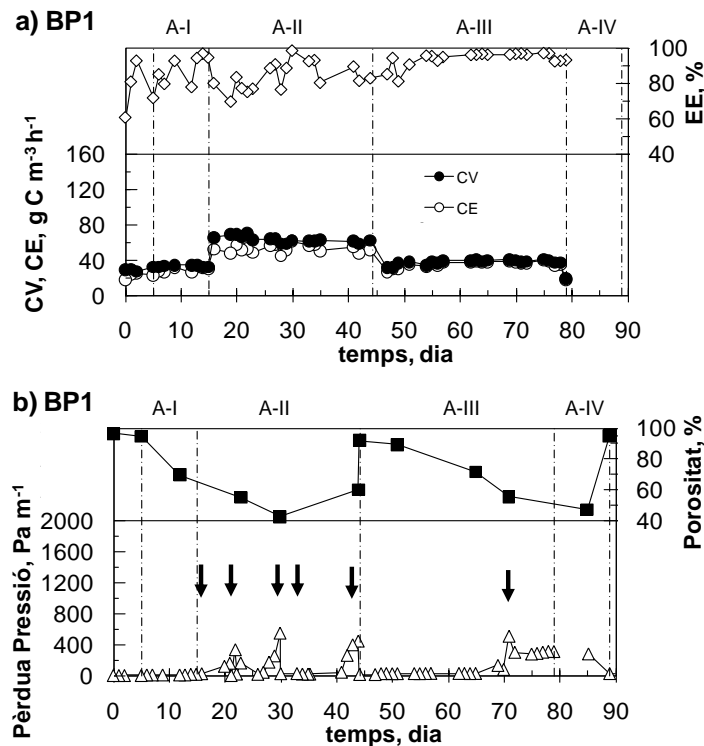


Figura 5.2. Seguiment del BP1 durant la fase A. (a) Rendiment respecte l'eliminació de COV. (b) Evolució de la pèrdua de pressió del llit de rebliment i de la porositat del primer terç de llit. Les fletxes (▼) indiquen rentats amb aire a pressió per desprendre excés de biomassa acumulada.

En finalitzar l'engegada dels biofiltres percoladors, dia 5, es va produir una davallada en l'eficàcia d'eliminació en els dos reactors. Aquesta disminució estava relacionada amb l'esgotament total del nitrogen durant el primer cap de setmana d'operació. Durant l'etapa A-I la dosificació de nutrients i el cabal d'aigua de recirculació es va regular per a incrementar l'eficàcia d'eliminació (EE). El cabal d'aigua de recirculació s'augmentà de 0.5 Lmin⁻¹ a valors entre 3 i 5 Lmin⁻¹ (velocitats superficials d'11 a 18 mh⁻¹ respectivament), valors que es van mantenir per a la resta d'experiments. És a causa d'aquests ajusts que aquest període es caracteritzà per certa variabilitat en les eficàcies d'eliminació, tot i que s'obtingueren valors superiors al 80%. Les pèrdues de pressió varen ser molt

baixes, per la qual cosa no va ser necessari efectuar cap rentat per a eliminar l'excés de biomassa.

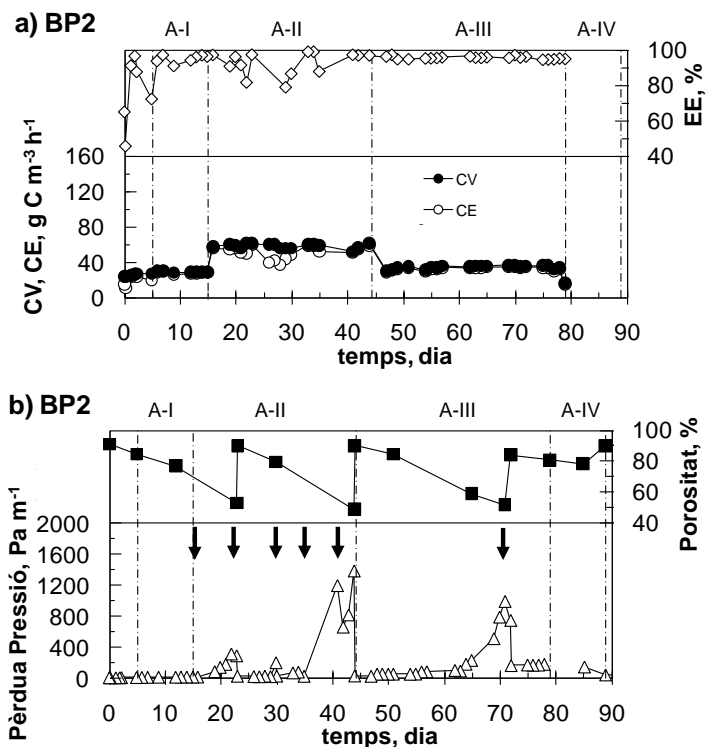


Figura 5.3. Seguiment del BP2 durant la fase A. (a) Rendiment respecte l'eliminació de COV. (b) Evolució de la pèrdua de pressió del llit de rebliment i de la porositat del primer terç de llit. Les fletxes (▼) indiquen rentats amb aire a pressió per desprendre excés de biomassa acumulada.

Quan en l'etapa A-II la càrrega va ser incrementada, la recirculació contínua del líquid va causar notables retencions d'aigua al llit de rebliment, amb negament parcial d'aquest. La pèrdua de pressió va augmentar progressivament a causa de l'acumulació de biomassa, assolint el dia 22 valors de fins a 332 i 308 Pam^{-1} per al BP1 i BP2 respectivament. Utilitzant aire a pressió per tal d'eliminar l'excés de biomassa es recuperaren valors baixos de la pèrdua de pressió. En aquest punt, el reg d'aigua es va canviar de continu a intermitent (freqüència de 15 min/4 h), produint-se un augment en l'eficàcia d'eliminació comparada amb el reg continu anteriorment aplicat. Havent-hi una quantitat acceptable de biofilm,

aquesta millora pot ser atribuïble a una disminució en la resistència a la transferència de matèria durant els períodes sense recirculació d'aigua. Les pèrdues de pressió baixes no es van poder mantenir més de 5 – 10 dies tot i els periòdics rentats del llit, finalitzant l'etapa A-II amb valors de 443 Pam^{-1} per al BP1, i de 1384 Pam^{-1} per al BP2. La porositat va disminuir fins a valors inferiors al 60% per a pèrdues de pressió superiors a 300 Pam^{-1} .

En vista de les dificultats per a controlar adequadament el problema de l'obturbació dels llits quan es treballava amb càrregues volumètriques d'aproximadament $60 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$, es desmuntaren ambdós bioreactors per tal d'eliminar l'excés de biomassa i preparar els biofiltres percoladors per a iniciar l'etapa A-III. En aquesta etapa es va disminuir tant el temps de residència a volum buit (TRVB) com la càrrega volumètrica de contaminant (CV), i es va fixar un règim de reg intermitent més sever (15 min/8 h). D'aquesta manera, amb aquest assaig es podia avaluar el màxim temps de funcionament del sistema en absència de problemes per obturbació del llit de rebliment.

Des del principi, dia 48, es va observar una operació estable i uniforme, amb elevades eficàcies d'eliminació (superiors al 94%) fins i tot quan s'assolien pèrdues de pressió altes. Després de 3 setmanes d'operació dels dos biofiltres percoladors, el dia 72 es va realitzar un rentat, amb una eliminació de biomassa més efectiva en el BP2 que en el BP1, on la pèrdua de pressió va continuar en valors elevats. Els sistemes es van mantenir amb elevades eficàcies d'eliminació durant una setmana, sense pèrdues de pressió importants. En qualsevol cas, es va demostrar que a pesar de treballar amb càrregues volumètriques de contaminant relativament baixes, la recirculació intermitent d'aigua no evitava l'obturbació dels reactors, ja que la presència de biofilm d'espessor gruix avançava els problemes de creixement i acumulació excessiva de biomassa, en cas de seguir amb l'alimentació de COV contínua.

Respecte al diferent rebliment utilitzat, cal dir que els resultats mostrats a la Taula 5.8 presenten valors molt similars per a ambdós biofiltres percoladors, amb un comportament anàleg durant totes les fases d'estudi i la mateixa resposta a la modificació dels paràmetres d'operació (aigua de recirculació, temps de residència, càrrega volumètrica de contaminant, estratègia de control de l'obturbació del llit), com es pot observar en les Figures 5.2 i 5.3.

El dia 80 s'inicià l'etapa A-IV, en la qual es va fixar la interrupció de l'alimentació de COV com a estratègia de control de l'obturbació del llit de rebliment mantenint constant el cabal d'aire. Sense perdre de vista el canvi d'escala de la tecnologia, amb aquesta nova estratègia s'aprofitaven les

característiques de les emissions de les indústries flexogràfiques, amb períodes sense emissió corresponents a parades programades de producció (principalment caps de setmana i vacances). Durant aquest període, l'aigua seguia recirculant-s'hi intermitentment, amb una freqüència de 15 min cada 4 hores, sense obtindre's, però, canvis substancials ni en la pèrdua de pressió ni en la porositat.

És per això que el dia 85 es va decidir provar una estratègia de control més severa, aturant també la recirculació de l'aigua, i així afavorir la deshidratació del biofilm que presentava un contingut en aigua superior al 83%. El dia 89 s'observaren biofilms més prims en ambdós biofiltres percoladors, amb mesures de la pèrdua de pressió i de la porositat pròximes a les inicials. Aquests resultats suggeriren que períodes de deshidratació aplicats durant els períodes sense emissió de contaminants, podien utilitzar-se com a tècnica de control de l'obturgació de biofiltres percoladors a causa de l'acumulació excessiva de biomassa. A més a més, com ja s'ha comentat anteriorment, aquesta tècnica de control era fàcilment traslladable a l'escala industrial, amb freqüents parades en la producció, i per tant, en l'emissió de COV. Posteriorment a la deshidratació del biofilm, l'alimentació es va reiniciar de forma discontinua (fase B), com ocorre habitualment a nivell industrial i, tal com es mostrarà a continuació, l'operació es va restablir sense problemes. És per aquests motius, que la deshidratació es seleccionà com a tècnica per a evitar els problemes d'obturgació del llit de rebliment en tots els posteriors experiments. Cal destacar, que aquest treball de tesi doctoral és el primer estudi en què es selecciona aquesta tècnica com a única forma de controlar el creixement del biofilm en biofiltres percolador en experiments sistemàtics de llarga durada.

5.2.2.1.1 Qualitat de l'aigua de recirculació

El protocol d'operació del biofiltre percolador inclou purgues periòdiques amb la finalitat de mantenir una qualitat fisicoquímica de l'aigua estable. Aquestes purgues, de freqüència setmanal, variaven entre un 50 i un 100% del volum total d'aigua.

Durant tot l'experiment, els paràmetres fisicoquímics del líquid de recirculació es van mesurar tres dies a la setmana, mantenint un volum d'aigua en el tanc de 6 litres per a cada biofiltre percolador. En la següent taula es mostren els valors mitjans d'aquests paràmetres.

Taula 5.9. Valors mitjans amb la seua desviació estàndard de la qualitat de l'aigua de recirculació en condicions d'alimentació contínua i de concentració constant (fase A).

	BP1	BP2
DQO_{solr}, mgL⁻¹	834±469	843±516
NO₃⁻, mgNL⁻¹	21±20	27±25
SS, mgL⁻¹	176±114	142±160
pH	8.74±0.43	8.82±0.35
Conductivitat, mScm⁻¹	5.24±2.42	5.09±2.63
T, °C	22.0±2.2	21.8±2.3

S'observa com els valors de pH i conductivitat varen ser adequats per al desenvolupament dels processos biològics (Tchobanoglous *et al.*, 2003). Així mateix, la concentració de sòlids en suspensió era molt baixa, indicant que l'activitat biològica es desenvolupava fonamentalment pels microorganismes inclosos en el biofilm. La concentració mitjana de nitrogen indica que, com es pretenia, es va mantenir per dalt dels 10 mgNL⁻¹.

En la Figura 5.4 es mostra l'evolució de la DQO soluble juntament amb l'eficàcia d'eliminació, on es pot observar l'estabilitat obtinguda en introduir un millor control de l'operació del procés durant les últimes etapes de l'estudi, amb valors inferiors a 1000 mgL⁻¹. En qualsevol cas, la quantitat de composts eliminats amb la purga del líquid de recirculació va ser inferior al 2.3% de la quantitat alimentada, i es pot assumir menyspreable front a l'eliminació biològica de COV.

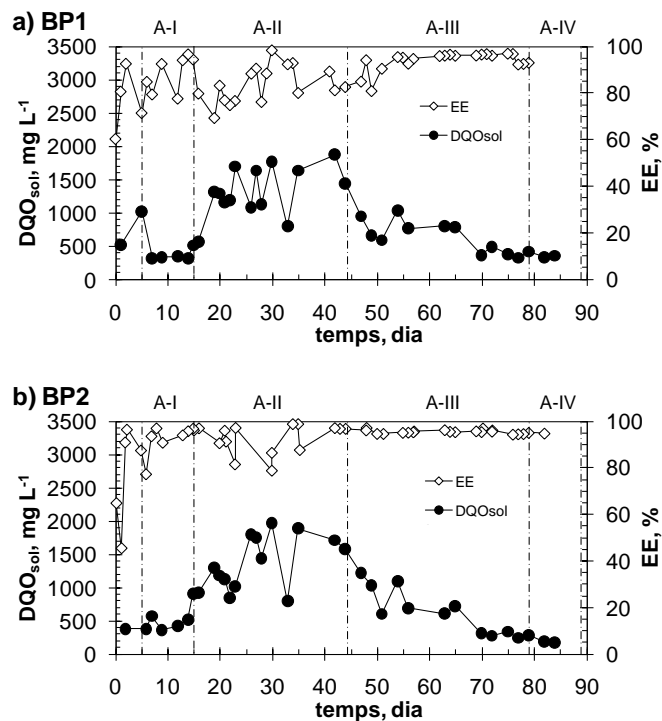


Figura 5.4. Evolució de la DQO soluble i de l'eficàcia d'eliminació amb alimentació contínua i de concentració constant durant la fase A. (a) BP1. (b) BP2.

5.2.3 Operació en condicions d'alimentació discontinua i de concentració constant

L'experimentació va continuar, sense desmuntar els biofiltres percoladors, fixant una alimentació discontinua amb concentració al corrent d'entrada constant. La discontinuïtat consistia en una alimentació de 16 hores diàries de dilluns a divendres amb interrupcions en l'emissió de COV durant les nits i els caps de setmana. A partir d'aquest punt, la resta de tot l'estudi experimental a escala de laboratori es va realitzar utilitzant la deshidratació com a única tècnica per a controlar les pèrdues de pressió a través del llit de rebliment.

5.2.3.1 Influència de la càrrega volumètrica de contaminant en el rendiment del biofiltre percolador (fase B)

En aquest estudi s'aplicaren quatre càrregues volumètriques entre 34 i 141 $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ mantenint constant el temps de residència en 15 segons, i així avaluar la influència de la càrrega de contaminant en condicions d'alimentació discontinua amb concentracions al corrent d'entrada constants. En la Taula 5.10 es mostren els valors mitjans de les eficàcies de funcionament durant aquesta fase, en la qual no s'han considerat les dades corresponents als dilluns, dia en què l'eficàcia d'eliminació disminuïa entre un 5 i un 10 % a causa de la reaclamació dels microorganismes al restabliment d'alimentació de COV. En les Figures 5.5 i 5.6 es presenta l'evolució del funcionament d'ambdós reactors.

Taula 5.10. Condicions d'operació i eficàcies de funcionament obtingudes amb alimentació discontinua i de concentració d'entrada constant (fase B). Mitjana dels valors junt amb la seua desviació estàndard durant el període d'alimentació de COV.

Composició aliment: Etanol, acetat d'etil i MEK (mescla equimàsica).

	B-I		B-II		B-III		B-IV	
	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2
Dies operació	91-104		110-122		125-141		143-165	
Aliment. COV	Discontinua		Discontinua		Discontinua		Discontinua	
TRVB, s	16	15	16	15	16	15	16	15
C_{entr}, mgCm^{-3}	164±12	140±11	279±15	243±10	626±17	554±16	523±8	461±8
C_{eix}, mg,C,m^{-3}	15±4	7±2	47±5	55±8	198±21	154±20	137±18	115±11
CV, $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$	36.9±2.7	33.7±2.7	62.8±3.4	58.4±2.4	140.8±4.0	133.0±4.0	117.7±1.8	110.6±1.8
CE, $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$	33.6±1.9	32.0±2.5	52.2±3.7	45.1±1.7	96.2±4.4	96.1±2.2	86.9±3.4	82.9±3.2
EE, %	91.0±1.9	95.0±0.9	83.1±2.1	77.2±2.8	68.3±3.2	72.3±2.9	73.9±3.1	75.0±2.4
Règim de reg	15 min/8 h		15 min/4 h		15 min/4 h		15 min/4 h	
Control obturació llit	Deshidratació							

Els valors corresponents al dilluns no s'han considerat.

En aquest estudi es va fixar una intermitència en el reg de 15 min/8 h per a la primera càrrega volumètrica aplicada i una freqüència major, de 15 minuts cada 4 hores, per a la resta. És important destacar que des del primer dia s'aconseguien les mateixes eficàcies d'eliminació obtingudes que abans d'aplicar el període de deshidratació, en què a més a més es va aturar l'alimentació de COV durant 9 dies, demostrant que ni la deshidratació ni l'alimentació discontinua van afectar negativament al funcionament del procés. En reprendre l'alimentació de

contaminants després de la interrupció relativament llarga de 9 dies de duració, el biofiltre percolador va mantenir les eficàcies d'eliminació assolides prèviament.

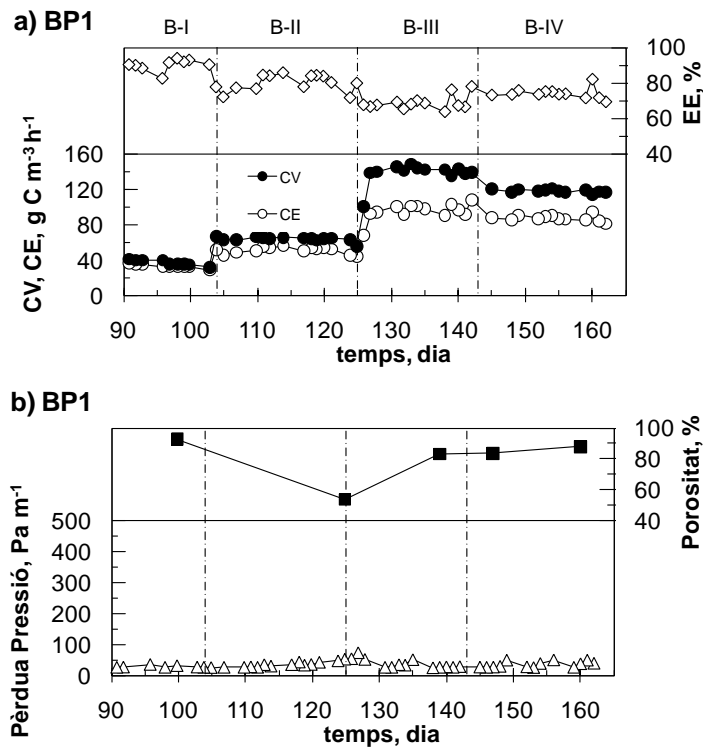


Figura 5.5. Seguiment del BP1 amb alimentació discontinua i de concentració constant (fase B). (a) Rendiment respecte l'eliminació de COV. (b) Evolució de la pèrdua de pressió del llit de rebliment i de la porositat del primer terç de llit.

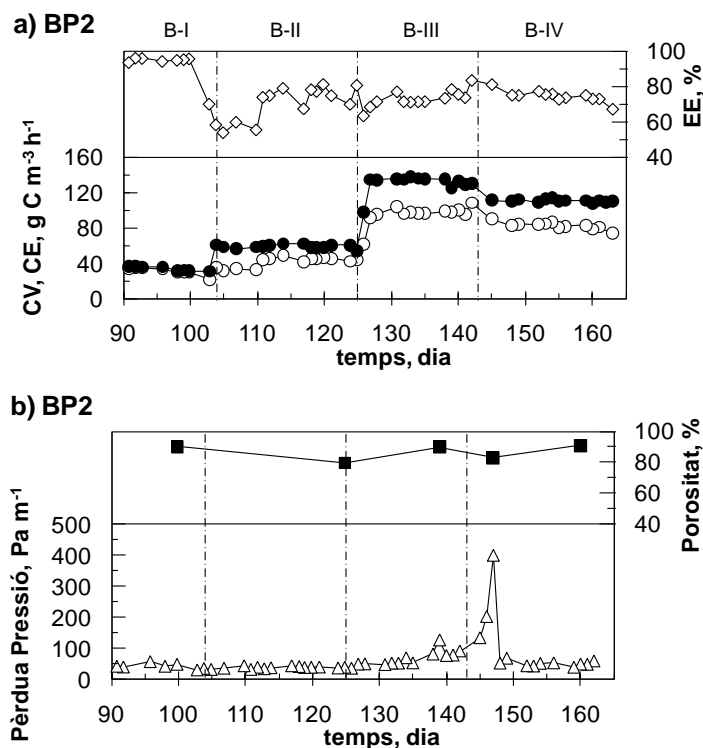


Figura 5.6. Seguiment del BP2 amb alimentació discontinua i de concentració constant (fase B). (a) Rendiment respecte l'eliminació de COV. (b) Evolució de la pèrdua de pressió del llit de rebliment i de la porositat del primer terç de llit.

En les figures es pot observar com durant llargs períodes, la pèrdua de pressió es va mantenir per baix de 75 Pa m^{-1} per als dos biofiltres percoladors. Solament en el BP2 es van començar a obtenir valors més elevats en finalitzar l'etapa B-III i començament de la B-IV, etapes amb càrregues volumètriques de contaminant elevades, superiors a $110 \text{ g C m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Així i tot, aquests valors de la pèrdua de pressió a través de la columna varen ser inferiors als obtinguts durant l'estudi amb alimentació contínua (fase A) en què sí que s'observaren problemes freqüents d'obturació del llit, a pesar de tractar-se càrregues d'entrada sensiblement més baixes. En aplicar la tècnica de la deshidratació per a controlar l'obturació del llit del BP2 durant el dia 147, es recuperaren pèrdues de pressió inferiors a 75 Pa m^{-1} . En el cas del BP1 la deshidratació aplicada el dia 135 va

incrementar el valor de la porositat fins al 80%. La porositat, es va controlar perfectament durant tota la fase d'estudi en ambdós reactors. La qual cosa demostra que la deshidratació, juntament amb l'alimentació discontinua pròpia de les emissions industrials, és una tècnica viable per al control de l'acumulació de biomassa en biofiltres percoladors durant llargs períodes d'operació, a pesar de treballar amb càrregues volumètriques relativament elevades.

A continuació s'avaluarà el comportament d'ambdós biofiltres percoladors en quant a capacitat d'eliminació, producció de diòxid de carboni i eliminació individual de cada contaminant.

5.2.3.1.1 Capacitat d'eliminació de contaminant i producció de diòxid de carboni

En la Figura 5.7 es mostra la variació de la capacitat d'eliminació amb la càrrega volumètrica de contaminant alimentada durant aquesta fase d'estudi (fase B), en la que les barres indiquen la desviació estàndard. Es va assolir una capacitat d'eliminació màxima de $96 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ per als dos biofiltres, obtinguda per a la màxima CV aplicada (141 i $133 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$, per al BP1 i BP2 respectivament).

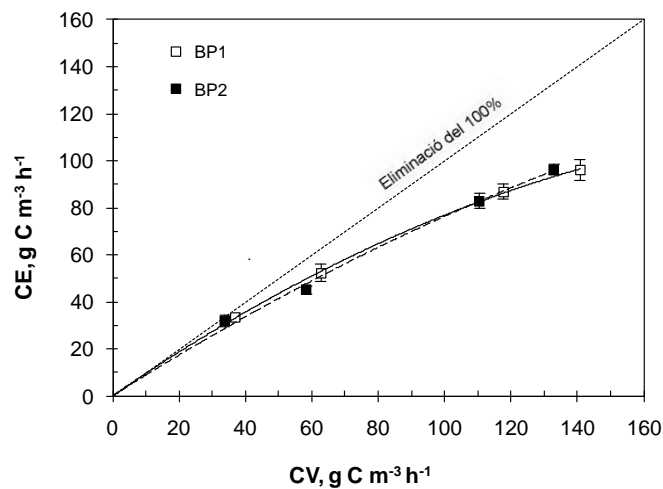


Figura 5.7. Valors mitjans de la capacitat d'eliminació (CE) front a la càrrega volumètrica (CV) en condicions d'alimentació de COV discontinua i de concentració constant (fase B). TRVB 15 segons.

En la figura es pot observar com no hi havia diferències significatives en el comportament d'ambdós biofiltres percoladors en quant a capacitat d'eliminació. Pràcticament es va observar una total eliminació per a una càrrega volumètrica d'alimentació de fins a $40 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$. Analitzant la capacitat d'eliminació, es pot assenyalar que en condicions d'alimentació discontinua de fins a $100 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ els biofiltres percoladors presenten un rendiment competitiu en el tractament de la mescla dels tres components oxigenats, utilitzant un TRVB tan baix com són els 15 segons; ja que les concentracions mitjanes diàries de contaminants del corrent d'eixida varen ser inferiors a 100 mgCm^{-3} (límit legal per a emissions de gasos residuals per a les indústries del sector flexogràfic amb un consum de dissolvents superior a 15 tones a l'any).

No hi ha dades en la bibliografia referents a l'eliminació de la mescla de contaminants tractada en aquest estudi, ni en condicions d'alimentació contínua ni intermitent. Les dades obtingudes es poden comparar amb resultats d'estudis previs d'eliminació de composts purs en biofiltres percoladors amb alimentació contínua. Així per exemple:

- Cox *et al.* (2001) determinaren una càrrega volumètrica crítica per a l'etanol de $70 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ (equivalents a $37 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$) i una capacitat d'eliminació màxima de $114 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ treballant a una càrrega volumètrica de $164 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ i amb 57 segons de TRVB en un biofiltre percolador amb rebliment desordenat de polipropilè.
- Koutinas *et al.* (2005) obtingueren eficàcies d'eliminació del 97% per a càrregues d'acetat d'etil de $600 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, (equivalent a $328 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$) treballant a un TRVB de 1.4 minuts en un biofiltre percolador amb anells de polipropilè al seu interior. És important destacar que en aquest estudi entre un 56 i un 96 % de l'acetat d'etil es degradava pels microorganismes en suspensió presents en el tanc de recirculació.
- Lu *et al.* (2001) en un biofiltre percolador amb carbó activat com a rebliment i operant a TRVB superiors a 1 minut varen obtenir eficàcies d'eliminació d'acetat d'etil del 95 i 90% per a càrregues volumètriques inferiors a 267 i $441 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ respectivament.
- Chou i Huang (1997) obtingueren una càrrega volumètrica de contaminant crítica de $40 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ de MEK (equivalent a $27 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$) i una capacitat d'eliminació màxima de $30 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ treballant amb una CV de $64 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ i un TRVB de 88 segons en un biofiltre percolador amb rebliment d'esferes de polipropilè.

- Cai *et al.* (2004) en un biofiltre percolador amb terra de diatomees com a rebliment obtingueren una capacitat d'eliminació màxima de MEK de $66 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ i una càrrega volumètrica crítica de $64 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ a 46 segons de TRVB. En aquest mateix treball, l'aplicació durant dos dies a la setmana d'interrupcions en l'alimentació de MEK, va provocar que la càrrega volumètrica de MEK aplicada havia d'estar per baix de $40 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ per a mantenir eficàcies d'eliminació del 99%, com les obtingudes sota condicions d'alimentació contínua.

Es pot dir que, en general, el funcionament dels biofiltres percoladors sota condicions d'alimentació discontinua i baix TRVB és comparable amb els resultats d'altres estudis realitzats amb alimentació contínua i majors TRVB.

D'altra banda, en la Figura 5.8 es mostra la variació de la producció de CO_2 amb les distintes capacitats d'eliminació obtingudes durant aquesta fase d'estudi, on les barres indiquen la desviació estàndard.

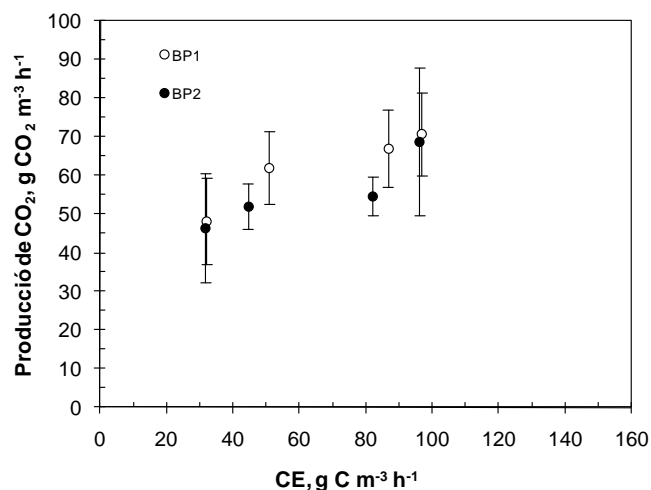


Figura 5.8. Producció de CO_2 front a la capacitat d'eliminació (CE) amb alimentació discontinua i de concentració constant (fase B). TRVB 15 segons.

Es pot observar com no hi havia diferències significatives entre ambdós biofiltres percoladors en quant a la producció de diòxid de carboni front a la capacitat d'eliminació tal i com també s'ha observat en la Figura 5.7. Conforme la capacitat d'eliminació augmenta també ho fa la producció de CO_2 , tant per al BP1 com per al BP2. El rendiment mitjà del diòxid de carboni va variar entre 0.66 i 1.45 $\text{gCO}_2 \text{ gC}^{-1}$ consumit per a la CE més alta i més baixa respectivament (equivalent a

un 18 – 40% de carboni mineralitzat). Aquests resultats estan d'acord amb l'estudi de Cox *et al.* (2001) en què s'obtingué una mineralització del carboni del 46% per a una eliminació d'etanol de $56.3 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$.

5.2.3.1.2 Perfils d'eliminació de cada compost

Amb la finalitat d'analitzar les interaccions entre els tres composts de la mescla, en la Figura 5.9 es mostra el perfil de concentracions amb la profunditat del llit d'ambdós reactors per a les quatre càrregues volumètriques aplicades durant aquesta fase d'alimentació discontinua.

Es pot observar com l'etanol i l'acetat d'etil es degradaren més eficientment que la MEK, eliminant-se de forma pràcticament completa. Les eficàcies d'eliminació més baixes d'etanol i d'acetat d'etil (91 i 95% respectivament) varen ser obtingudes per a la CV més elevada ($141 \text{ gCm}^{-3} \text{ h}^{-1}$). Amb càrregues de contaminant per baix dels $60 \text{ gCm}^{-3} \text{ h}^{-1}$, aquests dos composts es degradaven quasi completament en els primers dos terços de columna, amb un percentatge d'eliminació major en el primer terç. Per a CV superiors a $110 \text{ gCm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ continuava produint-se l'eliminació principalment en els dos primers terços del llit de rebliment, però en aquest cas, s'observava una major penetració del contaminant a través del llit.

En quant a la MEK, l'eliminació d'aquest compost va variar entre el 76 i 29% per al BP1, i el 82 i 27% per al BP2, segons s'incrementava la CV. L'eliminació de la MEK es produïa al llarg de tot el llit, amb variacions d'eliminació en el primer terç de reactor segons la CV aplicada, del 3 al 18% en el BP1, i del 8 al 12% en el BP2.

Aquests perfils indiquen que l'etanol i l'acetat d'etil es degradaven més i de forma més ràpida que la MEK. Per a comprovar l'existència de possibles efectes inhibitoris o competitiu en l'eliminació de MEK per la presència dels altres dos composts, posteriorment es presentaran els resultats experimentals corresponents al tractament d'aire contaminat amb metil etil cetona com a compost únic.

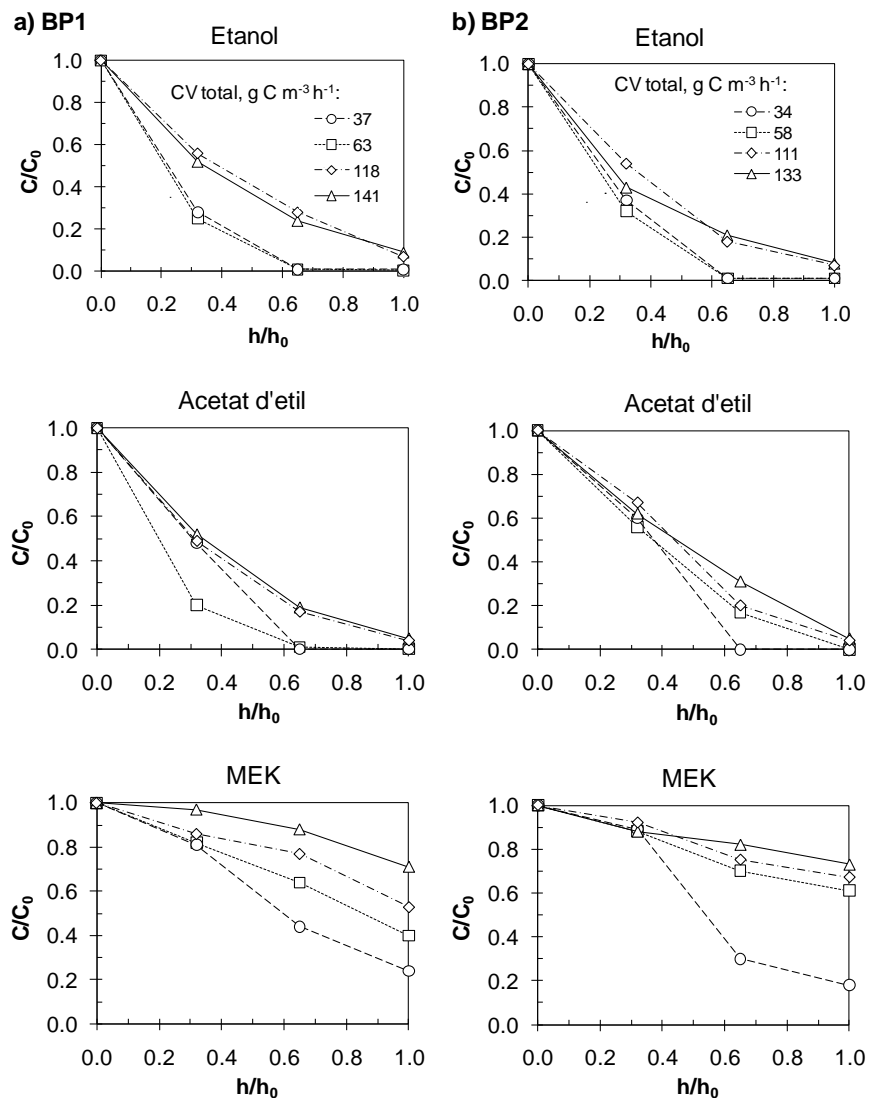


Figura 5.9. Perfils de concentració dels contaminants amb la profunditat del llit amb alimentació discontinua i de concentració constant (fase B) en (a) BP1 i (b) BP2. TRVB 15 segons.

5.2.3.1.3 Qualitat de l'aigua de recirculació

En la següent taula es mostren els valors mitjans dels paràmetres fisicoquímics de l'aigua de recirculació mesurats 3 dies a la setmana durant la fase B de l'estudi, en la qual es van mantenir 14 litres en el tanc de recirculació i es va seguir realitzant la purga amb una freqüència setmanal.

Taula 5.11. Valors mitjans amb la seua desviació estàndard de la qualitat de l'aigua de recirculació en condicions d'alimentació discontinua i de concentració constant (fase B).

	BP1	BP2
DQO_{solr}, mgL⁻¹	793±595	769±561
NO₃⁻, mgNL⁻¹	33±28	46±33
SS, mgL⁻¹	130±58	126±76
pH	8.50±0.26	8.41±0.49
Conductivitat, mScm⁻¹	3.01±0.90	2.82±1.05
T, °C	23.2±1.5	23.2±1.4

En la taula es pot observar com els sòlids en suspensió continuaven en valors baixos, així com també els de pH i conductivitat van ser adequats per a l'operació dels biofiltres percoladors. L'aportació de nutrients s'ajustà adequadament, amb concentracions de nitrogen per dalt dels 10 mgL⁻¹. Els valors obtinguts de la DQO soluble, tot i treballar amb càrregues volumètriques més elevades, foren similars als determinats amb alimentació contínua (Taula 5.9 fase A), ja que durant les nits i els caps de setmana la DQO disminuïa en servir de substrat per als microorganismes. Aquest efecte també es pot observar en la Figura 5.10, on es mostra l'evolució de la DQO soluble i de l'eficàcia d'eliminació de contaminant per als dos bioreactors: es mantenien valors de la DQO baixos per a les dues primeres etapes, a pesar de tenir eficàcies d'eliminació inferiors al 60% (com per exemple ocorria al BP2 durant els dies 104 a 110). En les dues últimes etapes, amb càrregues de contaminant superiors a 110 gCm⁻³h⁻¹ es van obtenir DQO solubles superiors a 1500 mgL⁻¹, no obstant el percentatge d'eliminació de COV amb la purga setmanal es pot considerar menyspreable, sense superar el 4.7% de la quantitat alimentada.

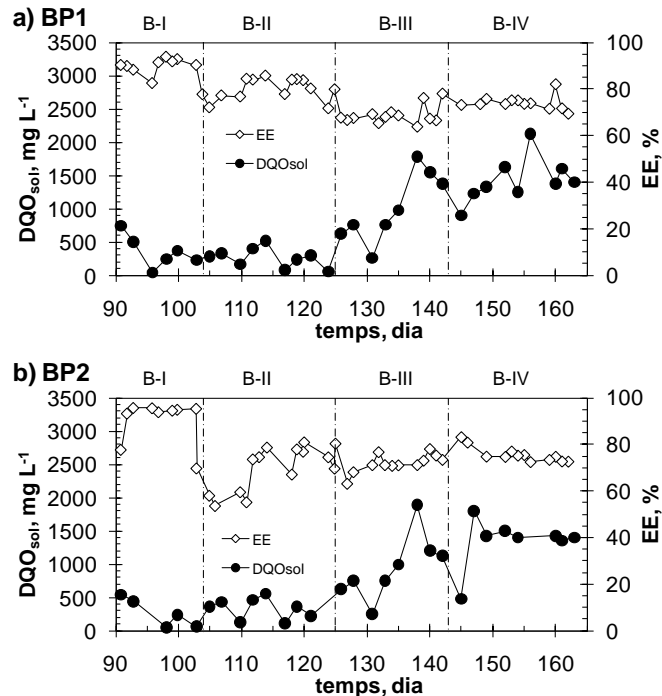


Figura 5.10. Evolució de la DQO soluble i de l'eficàcia d'eliminació amb alimentació discontinua i de concentració constant durant la fase B. (a) BP1 i (b) BP2.

5.2.4 Avaluació de la resposta del biofiltre percolador a una interrupció de llarga durada en l'alimentació de COV (fase C)

En acabar l'experiment anterior es va estudiar l'efecte d'una interrupció en l'alimentació de COV de tres setmanes, representativa d'una parada programada de llarga durada en la producció industrial, i així avaluar el comportament dels biofiltres percoladors en reprendre l'alimentació. Com es pot observar a la Taula 5.12, abans i després de la interrupció de contaminant es van fixar les mateixes condicions d'operació, relativament suaus, operant els bioreactors a un TRVB d'1 minut i una càrrega d'aproximadament $30 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$. A continuació, es va disminuir de nou el TRVB a 15 segons, temps d'operació que s'havia mostrat adequat per a complir els requeriments legals sempre que la càrrega volumètrica fóra inferior a $100 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ (fase B).

Taula 5.12. Condicions d'operació i eficàcies de funcionament obtingudes en les etapes anteriors i posteriors a la interrupció en l'alimentació de COV (fase C). Mitjana dels valors junt amb la seua desviació estàndard durant el període d'alimentació de COV.

Composició aliment: Etanol, acetat d'etil i MEK (mescla equimàssica).

	C-I		C-II		C-III		C-IV		C-V	
	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2
Dies operació	166-184		185-207		208-231		232-265 ^(a)		266-285	
Aliment. COV	Discontínua		Sense aliment		Discontínua		Discontínua		Discontínua	
TRVB, s	62	56	62	56	62	56	15	15	15	15
C_{ent}, mgCm⁻³	530±3	440±10	-	-	532±11	464±20	102±4	99±5	189±8	184±15
C_{eix}, mgCm⁻³	64±23	53±13	-	-	103±27	27±24	20±7	17±5	79±5	69±14
CV, gCm⁻³h⁻¹	30.8±0.2	28.3±0.7	-	-	30.9±0.6	29.8±1.3	24.6±1.4	23.8±1.3	45.4±3.6	44.1±3.6
CE, gCm⁻³h⁻¹	27.1±1.3	24.9±1.4	-	-	24.9±1.4	28.1±2.0	19.7±1.4	19.6±1.1	26.4±3.6	27.5±1.9
EE, %	88.0±4.1	88.0±2.9	-	-	80.6±4.8	94.1±5.0	80.1±5.4	82.4±4.5	58.1±3.6	62.7±5.1
Règim de reg	15 min/8 h		15 min/24 h		15 min/8 h		15 min/8 h		15 min/8 h	
Control obturació llit	Deshidratació									

Els valors corresponents als dilluns no s'han considerat.

^(a) El període entre els dies 232 i 244 no s'ha considerat.

Durant el període sense alimentació (etapa C-II), l'aigua es va recircular amb una freqüència de 15 minuts diaris per a assegurar condicions d'humitat i aportació de nutrients necessaris per al manteniment de l'activitat biològica. En les Figures 5.11 i 5.12 es representa gràficament l'evolució tant de l'eficàcia d'eliminació, com de la càrrega volumètrica i capacitat d'eliminació de contaminant per a ambdós reactors, on es pot observar el més que adequat comportament dels biofiltres percoladors front a la interrupció en l'alimentació de COV. En aquestes gràfiques també estan representades les pèrdues de pressió a través de tot el llit de rebliment i la porositat del primer terç de llit.

Des del començament de la restauració de l'alimentació discontínua de COV, el rendiment dels bioreactors es va recuperar totalment amb un període d'aclimatació pràcticament inexistent, i amb lleugeres diferències entre ambdós biofiltres percoladors que podien incloure's en la variació normal dels experiments en aquests sistemes biològics d'evolució complexa. La qual cosa demostra que la població bacteriana pot sobreviure durant 3 setmanes en condicions endògenes, sempre que es mantinguen les condicions d'operació adequades (sistema aerobi, humitat i aportació de nutrients). Zhang i Bishop (2003) varen determinar que quan els microorganismes estan privats de substrat extern poden utilitzar com a aliment les substàncies polimèriques extracel·lulars produïdes al mateix biofilm per la secreció natural de bacteris, mort cel·lular i hidròlisi de productes.

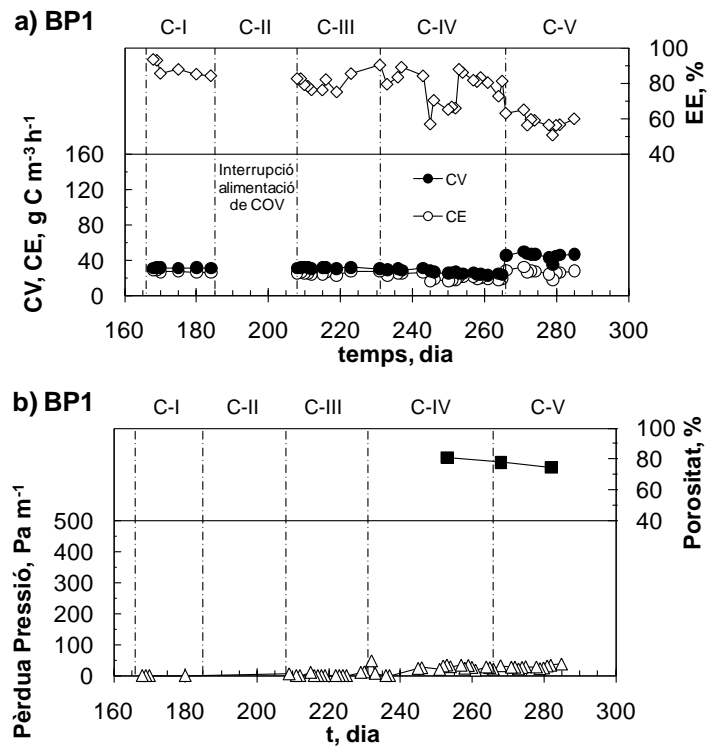


Figura 5.11. Seguiment del BP1 abans i després de la interrupció en l'alimentació de COV (fase C). (a) Rendiment respecte l'eliminació de COV. (b) Evolució de la pèrdua de pressió del llit de rebliment i de la porositat del primer terç del llit.

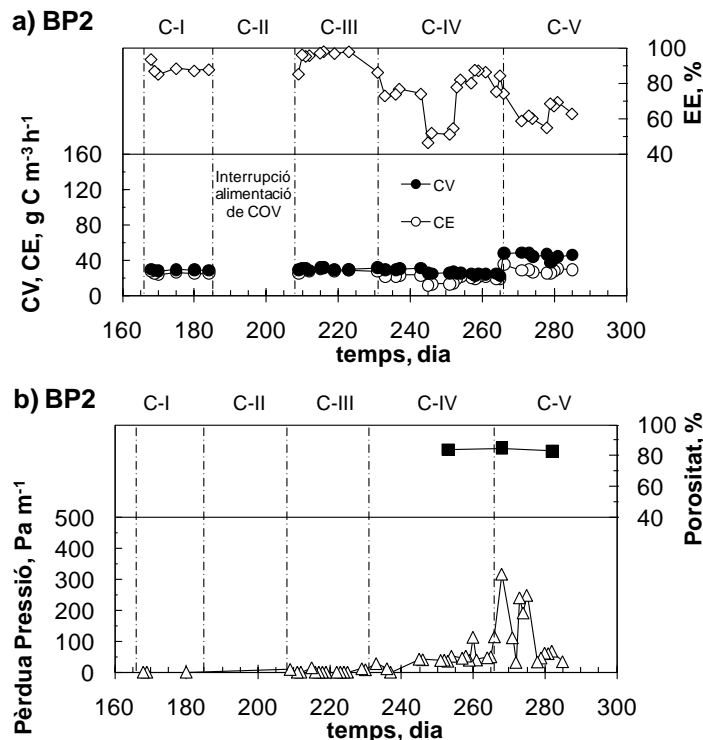


Figura 5.12. Seguiment del BP2 abans i després de la interrupció en l'alimentació de COV (fase C). (a) Rendiment respecte l'eliminació de COV. (b) Evolució de la pèrdua de pressió del llit de rebliment i de la porositat del primer terç del llit.

En l'etapa C-IV es va disminuir el temps de residència a 15 segons, mantenint la mateixa càrrega, i observant-s'hi un deteriorament en l'eficàcia d'eliminació causada per la disminució en l'eliminació de MEK (resultats no mostrats a la Taula 5.12), el qual era pràcticament l'únic compost present al corrent d'eixida. En aquesta etapa i en la següent (C-V) l'eficàcia d'eliminació va sofrir un deteriorament del 15 – 30% en comparació amb la fase anterior a la interrupció llarga en l'alimentació de COV en què s'aplicaren les mateixes condicions d'operació (fase B). Aquesta disminució s'atribueix, com ja s'ha mencionat, a la baixada en eliminació de MEK, doncs l'etanol i l'acetat d'etil presentaren solament un lleuger empitjorament en les seues eficàcies d'eliminació. Per exemple, l'eliminació de MEK va ser del 70 i 65% per al BP1 i BP2 respectivament, treballant a una càrrega volumètrica de contaminant de 60

$\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ abans de la interrupció de l'alimentació de COV (fase B), mentre que en aquesta fase es van obtenir valors tan baixos com són el 18 i 19% per al BP1 i BP2, respectivament, treballant amb càrregues de contaminant de $45 \text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$.

Posteriorment a la interrupció, la biomassa va perdre part de la capacitat de degradació de MEK, que com s'ha observat en els resultats corresponents als perfils d'eliminació (Figura 5.9) ja presentava una degradació menor i més lenta que la de l'etanol i l'acetat d'etil. Aquest deteriorament pot atribuir-se a una inactivació de les etapes metabòliques de degradació de la MEK, o a mort de part de la població bacteriana activa específica en la degradació d'aquest compost, mostrant que una interrupció llarga en l'alimentació pot afectar el consorci de microorganismes quan s'està tractant una mescla de components. En la següent figura s'ha representat la capacitat d'eliminació front a la càrrega volumètrica de contaminant per a la fase B i C conjuntament, on es pot observar com la capacitat d'eliminació va disminuir en aplicar el tall en el subministrament de contaminant de 3 setmanes de duració. Tampoc no es van observar diferències significatives en el comportament entre ambdós reactors.

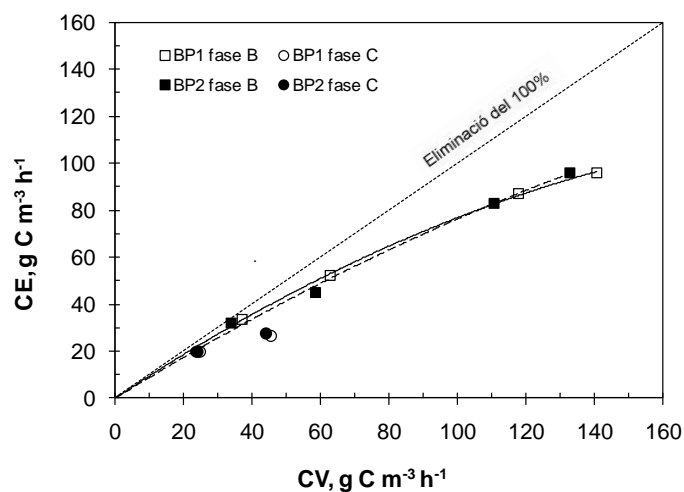


Figura 5.13. Valors mitjans de la capacitat d'eliminació (CE) front a la càrrega volumètrica (CV) en condicions d'alimentació de COV discontinua i concentració constant durant les fases B i C. TRVB 15 segons.

5.2.4.1.1 Qualitat de l'aigua de recirculació

Respecte la qualitat de l'aigua del tanc de recirculació es pot observar a la Taula 5.13 com no hi havia diferències significatives entre ambdós reactors. Es va mantenir durant tota l'experimentació un volum de líquid en cada tanc de 14 litres, amb purgues setmanals totals o parcials del líquid de recirculació.

Taula 5.13. Valors mitjans amb la seua desviació estàndard de la qualitat de l'aigua de recirculació en condicions d'alimentació discontinua i de concentració constant (fase C).

	BP1	BP2
DQO_{solr}, mgL⁻¹	429±385	492±427
NO₃⁻, mgNL⁻¹	35±21	33±28
SS, mgL⁻¹	320±71	385±143
pH	8.17±1.35	8.00±0.72
Conductivitat, mScm⁻¹	1.95±0.73	1.49±0.56
T, °C	20.9±2.9	21.1±2.6

En aquesta fase les eficàcies d'eliminació de contaminant varen ser menors que les obtingudes abans de produir-se la interrupció en l'alimentació de COV (fase B), la qual cosa va produir una baixada en el pH del líquid de recirculació d'uns valors propers a 8.5 a uns d'aproximadament 8.0 en aquesta fase. En qualsevol cas, tant el pH com la conductivitat i concentració de nitrogen es va mantenir en valors adequats per als processos biològics. La concentració de sòlids en suspensió, sense ser excessivament elevada, va augmentar. Aquest efecte pot ser atribuïble a la mort de part dels microorganismes que no s'adaptaren a les condicions endògenes durant un període de temps tan llarg, i per tant, es van desprendre del reblliment. El deteriorament en l'eliminació de MEK va repercutir en els percentatges de COV eliminats en la purga de l'aigua, majors que els obtinguts durant els dos estudis anteriors (fases A i B), representant, en qualsevol cas, menys del 5.4 i 6.5% del contaminant alimentat en el BP1 i BP2 respectivament.

En la Figura 5.14 es mostra l'evolució de la DQO soluble i de l'eficàcia d'eliminació, on es pot constatar com en l'etapa C-V s'obtingueren els valors més elevats, doncs va ser quan l'eficàcia d'eliminació disminuïa de forma més acusada, assolint eliminacions per baix del 60%.

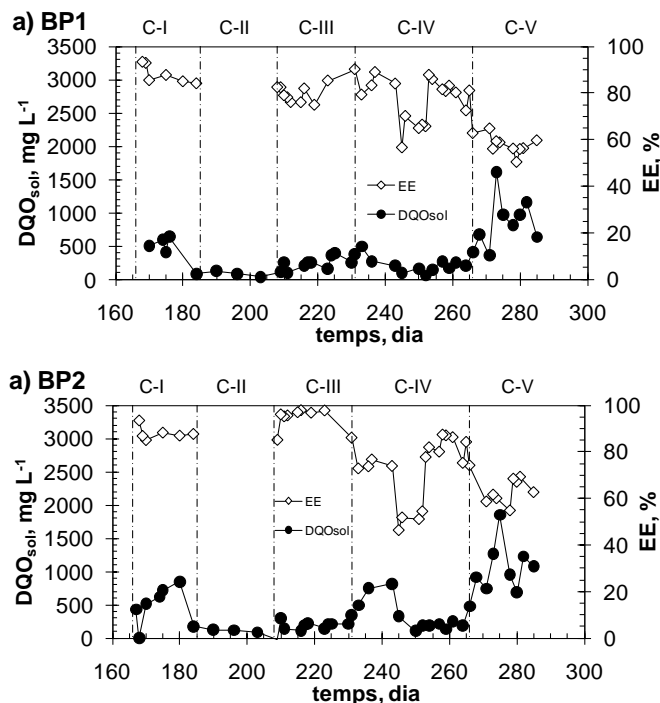


Figura 5.14. Evolució de la DQO soluble i de l'eficàcia d'eliminació abans i després de la interrupció en l'alimentació de COV durant la fase C. (a) BP1 i (b) BP2.

5.2.4.2 Eliminació de metil etil cetona com a contaminant únic (fase D)

En aquest estudi es va alimentar únicament metil etil cetona (MEK) com a compost pur per a determinar la influència de l'etanol i l'acetat d'etil en la seua eliminació, doncs la MEK s'havia presentat com el compost amb menor eliminació de la mescla.

Es van aplicar càrregues volumètriques entre 26 i 141 gCm⁻³h⁻¹, similars a les utilitzades amb la mescla dels tres composts (fase B). En la Taula 5.14 es presenten els valors mitjans del rendiment i les condicions d'operació aplicades durant aquest estudi, juntament amb les desviacions estàndard.

Taula 5.14. Condicions d'operació i eficàcies de funcionament obtingudes amb alimentació discontinua i de concentració constant de MEK com a compost únic (fase D). Mitjana dels valors junt amb la seua desviació estàndard durant el període d'alimentació de MEK.

Composició aliment: MEK.

	D-I		D-II		D-III	
	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2
Dies operació	286-299		300-313		314-324	
Aliment. COV	Discontinua		Discontinua		Discontinua	
TRVB, s	15	15	15	15	15	15
C_{entr}, mgCm⁻³	114±12	118±11	257±20	256±12	606±12	587±14
C_{eix}, mg,C,m⁻³	68±12	54±12	172±8	145±12	460±29	426±19
CV, gCm⁻³h⁻¹	26.5±3.0	27.5±2.6	59.9±4.4	59.5±2.9	141.0±2.8	136.5±3.2
CE, gCm⁻³h⁻¹	10.8±3.1	14.9±3.7	19.9±3.6	25.8±2.5	34.1±6.1	37.2±1.9
EE, %	40.5±8.9	53.9±10.6	33.0±4.0	43.4±3.9	24.2±4.3	27.3±1.8
Règim de reg	15 min/4 h					
Control obturació llit	Deshidratació					

Els valors corresponents als dilluns no s'han considerat

Es pot observar com conforme augmentava la càrrega volumètrica de contaminant, la capacitat d'eliminació disminuïa, obtenint durant tota la fase eficàcies d'eliminació per baix del 54%. Per a comparar l'efecte inhibitori o competitiu de l'etanol i l'acetat d'etil sobre la MEK, en la Figura 5.15 es mostren els valors mitjans de la capacitat d'eliminació front a la càrrega volumètrica alimentada corresponents al tractament de la MEK pura i a la MEK en la mescla.

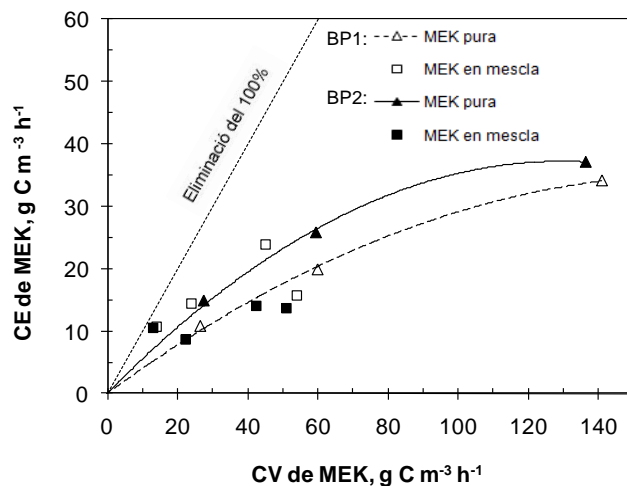


Figura 5.15. Valors mitjans de la capacitat d'eliminació (CE) front a la càrrega volumètrica de contaminant (CV) durant la fase D (MEK pura) juntament amb els valor de la fase B (MEK en mescla) per a ambdós biofiltres percoladors amb alimentació discontinua i de concentració constant. TRVB 15 segons.

Els resultats mostrats en la figura pareixen indicar que la capacitat d'eliminació de MEK en el BP1 va augmentar lleugerament amb la presència dels altres dos composts oxigenats. En canvi, la del BP2 es veia afectada en sentit contrari, disminuint la capacitat d'eliminació en presència d'etanol i d'acetat d'etil per a càrregues volumètriques superiors a 23 gCm⁻³h⁻¹ (equivalent a aproximadament 60 gCm⁻³h⁻¹ de la mescla de COV). No obstant, cal dir que les diferències entre ambdós biofiltres percoladors són superiors a les observades quan es compara l'eliminació del compost pur o en mescla. Les capacitats màximes d'eliminació de MEK varen ser de 37.2 i 34.1 gCm⁻³h⁻¹ per al BP1 i BP2 respectivament, per a càrregues volumètriques d'aproximadament 140 gCm⁻³h⁻¹.

Els perfils de degradació de MEK al llarg del llit de rebliment (Figura 5.16) van ser similars independentment de la presència o no dels altres dos composts. Aquests resultats, suggereixen que no s'apreciava un efecte inhibitori notable de l'etanol i l'acetat d'etil.

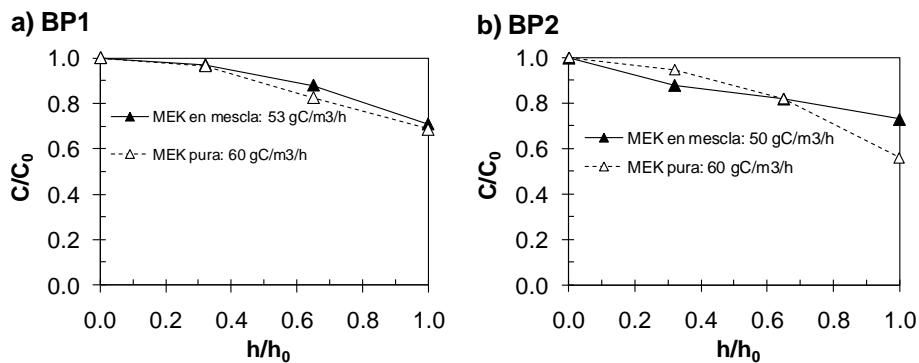


Figura 5.16. Perfils d'eliminació de MEK en presència o en absència d'etanol i acetat d'etil en (a) BP1 i (b) BP2. TRVB 15 segons.

Els valors obtinguts en la degradació de MEK són similars als descrits per Chou i Huang (1997), que indicaren una capacitat d'eliminació màxima de $30.2 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ amb una càrrega volumètrica de $64 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ operant un biofiltre percolador amb alimentació de COV contínua i 88 segons de TRVB, temps molt superior al que s'ha emprat en aquest experiment. En aquest treball, els autors obtingueren un perfil de contaminant molt pronunciat, assolint pràcticament la capacitat d'eliminació màxima en el primer quart del llit de rebliment. Altre treball és el realitzat per Cai *et al.* (2004) utilitzant un biofiltre percolador amb terra de diatomees com a rebliment i treballant a 46 segons de TRVB, en el qual aplicant interrupcions en l'alimentació de MEK de dos dies a la setmana amb càrregues volumètriques inferiors a $40 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ varen obtenir eficàcies d'eliminació del 99%. En eixe mateix treball, a les 100 hores del restabliment de l'alimentació de MEK amb càrregues volumètriques de $80 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ l'eficàcia d'eliminació disminuïa fins a aproximadament el 75%, amb una capacitat d'eliminació màxima de $60 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$.

5.2.4.2.1 Qualitat de l'aigua de recirculació

El pH i conductivat es van mantenir en valors adequats per als processos biològics, com es pot observar en la Taula 5.15, i la concentració de sòlids en suspensió va disminuir respecte a la utilització de la mescla equimàsica d'etanol, acetat d'etil i MEK. L'adició de nutrients es va controlar perfectament, evitant l'esgotament de nitrogen a l'aigua de recirculació. Els valors de DQO soluble indiquen que tot i les baixes eficàcies d'eliminació, l'alimentació als bioreactors de MEK en absència d'etanol i acetat d'etil produeix DQO solubles lleugerament

menors que en presència dels altres composts oxigenats, amb percentatges d'eliminació de COV en la purga del líquid de recirculació inferiors al 6.5%.

Taula 5.15. Valors mitjans junt amb la seua desviació estàndard de la qualitat de l'aigua de recirculació en condicions d'alimentació discontinua i de concentració constant de MEK com a compost únic (fase D).

	BP1	BP2
DQO_{sol}, mgL⁻¹	357±150	390±221
NO₃⁻, mgNL⁻¹	40±22	33±18
SS, mgL⁻¹	216±112	153±174
pH	8.65±0.21	8.41±0.25
Conductivitat, mScm⁻¹	2.63±0.74	1.70±0.62
T, °C	18.0±1.7	18.3±1.6

5.2.5 Operació en condicions d'alimentació discontinua i de concentració oscil·lant (fase E)

Aquest experiment va ser dissenyat simulant les característiques d'emissió de l'empresa flexogràfica prevista per a instal·lar el prototip industrial de biofiltre percolador. Aquesta empresa presentava emissions discontinues d'una mescla d'etanol i acetat d'etil de 8 a 12 hores diàries de dilluns a divendres i amb un patró de concentració oscil·lant. Amb un consum de dissolvents superior a 15 tones a l'any el límit d'emissió en gasos residuals aplicat per la legislació europea vigent (Directiva 1999/13/CE de 11 de març de 1999) que ha de complir és de 100 mgCm⁻³.

Per tant, un dels principals objectius d'aquesta fase d'experimentació va ser estudiar la influència dels diferents paràmetres d'operació en el rendiment del biofiltre percolador, des del règim i freqüència de reg, a les càrregues volumètriques de contaminant i temps de residència a volum buit de reactor. Inicialment es va avaluar l'efecte del règim de reg i posteriorment es va estudiar la influència de la CV i el TRVB sobre l'eficàcia del procés, determinant les condicions d'operació que permetien assolir concentracions en el corrent d'eixida inferiors al límit legal d'emissió (100 mgCm⁻³). Posteriorment, en l'última part d'aquesta fase es va instal·lar un filtre de carbó activat precedint el biofiltre percolador, per tal d'amortir les concentracions tan oscil·lants del corrent d'entrada i disminuir els períodes sense alimentació de COV. Es va estudiar el rendiment del bioreactor

amb aquest prefiltrat acoblat avaluant les condicions d'operació que permetien el compliment dels límits legals d'emissió.

La concentració oscil·lant en l'alimentació de la mescla de contaminants es va realitzar programant cicles repetitius consistents en escalons d'increments i disminucions de la concentració, com es pot observar en la Figura 5.17 en què es mostra com a exemple el patró aplicat durant l'etapa E-I (el patró per a les altres etapes és anàleg, canviant la concentració i durada dels cicles segons la càrrega volumètrica i temps de residència que es va aplicar).

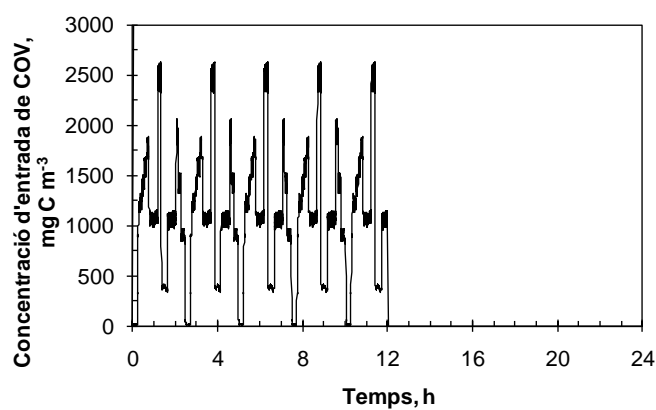


Figura 5.17. Patró de la concentració oscil·lant al corrent d'entrada durant l'alimentació discontinua (Valors mitjans de 0:00 a 12:00: CV 50 gCm⁻³h⁻¹, TRVB 60 segons).

Durant tota aquesta fase no hi hagueren problemes d'obturació del llit de rebliment, mantenint-s'hi la pèrdua de pressió per baix de 360 Pam⁻¹.

5.2.5.1 Influència del règim de recirculació d'aigua

En la Taula 5.16 es mostren les condicions d'operació aplicades durant la primera etapa de l'estudi, en què es va avaluar la influència de diferents règims de recirculació d'aigua sobre l'eficàcia d'eliminació de la mescla binària de contaminants. L'experiment va començar fixant un reg diari de 15 minuts de duració, augmentant progressivament fins a realitzar 24 regs de 15 minuts al dia.

Taula 5.16. Condicions d'operació i eficàcies de funcionament obtingudes amb alimentació discontinua i de concentració oscil·lant (etapa E-I). Mitjana dels valors junt amb la seua desviació estàndard durant el període d'alimentació de COV.

Composició aliment: Etanol, acetat d'etil (mescla equimàsica).

Règim de reg	E-I				
	15 min/24h	15 min/12h	15 min/4h	15 min/2h	15 min/h
Dies d'operació	1-25	26-51	52-76	77-101	102-129
Configuració	BP3	BP3	BP3	BP3	BP3
Alimentació COV	Discontinua	Discontinua	Discontinua	Discontinua	Discontinua
TRVB, s ^(a)	60	60	60	60	60
C _{ent} , mgCm ⁻³	737±89	917±38	916±35	887±30	877±24
C _{eix} , mgCm ⁻³	126±28	211±12	157±78	165±12	158±12
CV, gCm ⁻³ h ⁻¹	44.2±5.4	55.0±2.1	55.0±2.1	53.2±1.8	52.6±1.5
CE, gCm ⁻³ h ⁻¹	36.6±4.7	42.4±2.7	45.5±2.6	43.3±1.1	43.1±0.8
EE, %	82.9±4.8	77.0±2.1	82.9±8.0	81.4±0.7	82.0±0.9

^(a) En absència d'alimentació de COV (de 12:00 a 24:00h) el TRVB va ser de 175s.

A partir dels valor d'eficàcia i de capacitat d'eliminació inclosos en la Taula 5.16, es pot concloure que per a les condicions assajades, no s'aprecien diferències significatives entre els diferents règims de recirculació estudiats, amb una eliminació d'aproximadament el 80% i una concentració mitjana del corrent d'eixida per a tota l'etapa de 163 mgCm⁻³, superior al valor límit legal de 100 mgCm⁻³. Per a les següents etapes de l'estudi (E-II a E-V) es va adoptar un valor intermedi de reg de 15 min/4h, el mateix règim que va ser utilitzat per a treballar amb càrregues volumètriques superiors a 60 gCm⁻³h⁻¹ durant els experiments amb alimentació discontinua i concentració constant.

5.2.5.2 Operació del biofiltre percolador

Durant les etapes E-II i E-III es va estudiar el comportament del biofiltre percolador amb CV més elevades i a temps de residència menors. L'objectiu d'aquests experiments va ser el d'obtenir resultats que serviren de control per a comparar-los amb els resultats de les etapes E-IV i E-V en què al biofiltre percolador se li va acoblar un filtre de carbó activat. En la Taula 5.17 es mostren els resultats obtinguts.

Taula 5.17. Condicions d'operació i eficàcies de funcionament obtingudes amb alimentació discontinua i de concentració oscil·lant (fase E). Mitjana dels valors junt amb la seua desviació estàndard durant el període d'alimentació de COV.

Composició aliment: Etanol i acetat d'etil (mescla equimàsica).

	E-II	E-III
Dies d'operació	130-150	151-171
Configuració	BP3	BP3
Alimentació COV	Discontinua	Discontinua
TRVB, s^(a)	40	25
C_{entr}, mgCm⁻³	772±34	605±13
C_{eixr}, mgCm⁻³	241±30	323±38
CV, gCm⁻³h⁻¹	70.5±3.1	86.6±1.9
CE, gCm⁻³h⁻¹	48.5±2.8	40.3±5.8
EE, %	68.9±3.5	46.6±6.4
Règim de reg	15 min/4h	15 min/4h
Control obturació llit	Deshidratació	

^(a) En absència d'alimentació de COV (de 12:00 a 24:00h) el TRVB va ser de 175s.

El seguiment de la concentració en els corrents d'eixida i entrada del biofiltre percolador es presenta per a dos dies de funcionament en la Figura 5.18, on es pot observar com el límit legal imposat a les flexogràfiques era àmpliament superat durant la major part del dia.

Durant el període d'alimentació de COV el patró del corrent d'eixida seguia el mateix tipus de fluctuació que el d'entrada: les concentracions màximes i mínimes s'obtenien per a les concentracions d'alimentació més elevades i més baixes, demostrant que els biofiltres percoladors amb reblliment desordenat de polipropilè presenten poca capacitat d'amortiment front a alimentacions de contaminant oscil·lants, especialment quan s'apliquen temps de residència reduïts.

Per altra banda, no es va observar cap temps d'aclimatació en reprendre l'alimentació diària de COV, obtenint-se durant les dues primeres hores de funcionament els valor més baixos en el corrent d'eixida, la qual cosa indica que el metabolisme dels bacteris es reactivava immediatament en reprendre l'alimentació del substrat orgànic després de 12 hores sense alimentació. Tampoc no es van observar diferències significatives durant la represa després de les interrupcions de les nits o de les del cap de setmana. Durant aquests períodes, nits

i caps de setmana, la DQO soluble de l'aigua de recirculació era utilitzada com a font de carboni per al manteniment de l'activitat microbiana.

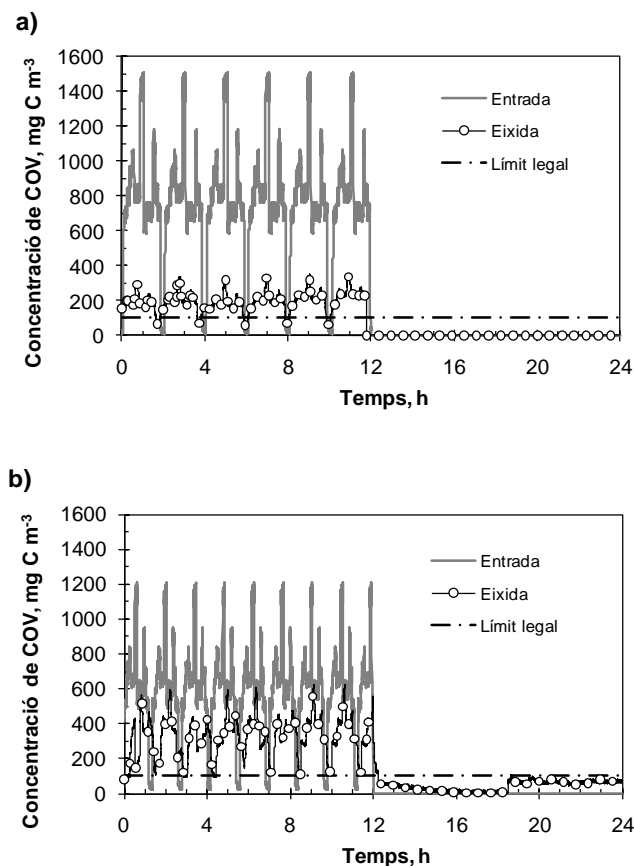


Figura 5.18. Seguiment del funcionament del biofiltre percolador per a un dia de funcionament amb l'alimentació discontinua i de concentració oscil·lant en les etapes (a) E-II i (b) E-III.

En les hores d'alimentació de COV, les concentracions mitjanes al corrent efluent varen ser de 241 i 323 mgCm⁻³ per a les etapes E-II i E-III respectivament. Sota aquestes condicions d'operació el bioreactor va disminuir considerablement la seua capacitat de degradar la concentració fluctuant, amb una capacitat d'eliminació màxima de 48.5 gCm⁻³h⁻¹ obtinguda durant l'etapa E-II (CV de 70.5 gCm⁻³h⁻¹ i TRVB de 40 segons). La disminució del temps de residència a 25 segons, va causar una davallada de la capacitat d'eliminació, assolint-s'hi un valor màxim

de $40.3 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ corresponent a una càrrega volumètrica de contaminant de $86.6 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$. Aquests valors són sensiblement menors que els obtinguts amb alimentació discontinua de concentració constant (fase B), en què operant a 15 segons s'obtingueren capacitats d'eliminació de $96 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ per a una càrrega de la mescla d'etanol, acetat d'etil i MEK de $141 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$, demostrant que una alimentació de contaminant discontinua, amb concentracions en l'alimentació oscil·lants, afecta negativament al rendiment del biofiltre percolador, tal i com altres autors han indicat (Choi *et al.*, 2004).

5.2.5.3 Operació del biofiltre percolador amb un prefiltre de carbó activat acoblat

En assolir concentracions en l'efluent superiors a 100 mgCm^{-3} únicament amb el biofiltre percolador, es va instal·lar un filtre de carbó activat precedint el bioreactor, per a així avaluar la capacitat del carbó activat d'atenuar els pics en la concentració emesa i l'efecte d'aquesta atenuació sobre l'alimentació en el rendiment del bioreactor.

En estudis precedents realitzats per Moe i Li (2005a), s'indica que és possible dissenyar el sistema per a què la regeneració del carbó activat es realitzi en absència de cap altre mitjà que no siga la força impulsora que es genera durant les disminucions de concentració de contaminant associades als períodes sense alimentació de COV. Així doncs, el filtre de carbó activat utilitzat en les etapes E-IV i E-V va ser dissenyat tant per a adsorbir el COV durant les hores d'alimentació, com per a desorbir-lo durant les interrupcions d'alimentació, utilitzant un temps de contacte en el carbó activat inferior als 2 segons.

En la Taula 5.18 es mostren els resultats de les dues etapes en què es va utilitzar el filtre de carbó activat, d'un volum de 750 mL i amb una massa de 379 g (triturat i tamissat a 0.75 – 2 mm). La càrrega volumètrica i el temps de residència van ser els mateixos que els aplicats durant les etapes E-II i E-III en absència del prefiltre, per tal de poder comparar els resultats. En la Taula 5.18 s'inclouen els valors experimentals dels corrents d'entrada, tant al filtre de carbó activat com al biofiltre percolador, separant les dades en dos períodes: el d'alimentació de COV i el període sense alimentació.

Taula 5.18. Condicions d'operació i eficàcies de funcionament obtingudes amb alimentació discontinua i de concentració oscil·lant. Configuració prefiltrre+BP3 (etapes E-IV i E-V). Mitjana dels valors junt amb la seua desviació estàndard.

Composició aliment: Etanol i acetat d'etil (mescla equimàssica).

	Prefiltrre			BP3				
	TRVB, s	C _{entr} , mgCm ⁻³	CV, gCm ⁻³ h ⁻¹	TRVB, s	C _{entr} , mgCm ⁻³	C _{eixid} , mgCm ⁻³	CV, gCm ⁻³ h ⁻¹	CE, gCm ⁻³ h ⁻¹
E-IV (171 – 259):								
0 – 12 h	1.5	731±9	65.8±0.8	40	599±126	50±40	54.6±11.5	50.0±12.0
12 – 24 h	6.5	0	0	175	496±67	28±24	10.2±1.4	9.6±1.4
E-V (260 – 281):								
0 – 12 h	0.9	633±31	91.1±4.5	25	573±21	288±95	82.0±3.0	40.8±3.0
12 – 24 h	6.5	0	0	175	495±32	103±40	10.1±0.7	8.1±0.7

Comparant els valors de la Taula 5.18 amb els de la Taula 5.17, s'observa com l'ús del filtre de carbó activat va millorar de forma notable el rendiment del biofiltrre percolador quan aquest s'operava a un TRVB de 40 segons (CV de 65.8 gCm⁻³h⁻¹). En canvi, el límit legal imposat per la Unió Europea no es complia per a 25 segons de TRVB i una CV de 91.1 gCm⁻³h⁻¹.

Durant el període sense alimentació de COV es van desorbir 10 gCm⁻³h⁻¹ del prefiltrre que van ser alimentats al biofiltrre percolador (Taula 5.18, CV alimentada al BP3 de 12:00 a 24:00h). Mentre va durar l'experiment, el filtre de carbó activat va operar de forma estable amb cicles reversibles d'adsorció/desorció. La càrrega volumètrica total aplicada al biofiltrre percolador durant els dos períodes d'operació (alimentació i interrupció en el subministrament de COV) es corresponia amb la càrrega volumètrica alimentada al filtre de carbó activat, mantenint aquest la seua capacitat d'adsorció i d'amortiment dels pics de concentració d'entrada al sistema durant tot el període d'operació.

Els resultats de l'etapa E-IV mostren valors de concentració al corrent d'eixida de 50 i 28 mgCm⁻³ durant el període amb i sense alimentació de COV respectivament, amb una capacitat d'eliminació total de 59.6 gCm⁻³h⁻¹ (un 23% superior comparada amb la capacitat d'eliminació sense el filtre de carbó activat, etapa E-II). Per a un TRVB en el bioreactor de 25 segons (etapa E-V), es va obtenir una capacitat d'eliminació total de 48.9 gCm⁻³h⁻¹ (un 21% superior que la

corresponent a la de l'etapa E-III sense el prefiltre), increment elevat però insuficient per a complir amb el límit legal establert.

En la Figura 5.19 es mostra l'evolució diària del biofiltre percolador per a un dia de funcionament durant les fases E-IV i E-V en la qual no es mostra la concentració d'entrada al sistema. L'entrada de COV que rebia el prefiltre presentava un patró de concentració similar al mostrat en les etapes E-II i E-III (Figura 5.18), per tant, es pot comprovar l'elevat amortiment en els pics de concentració que s'aconseguia amb el prefiltre, així com la desorció produïda durant les nits.

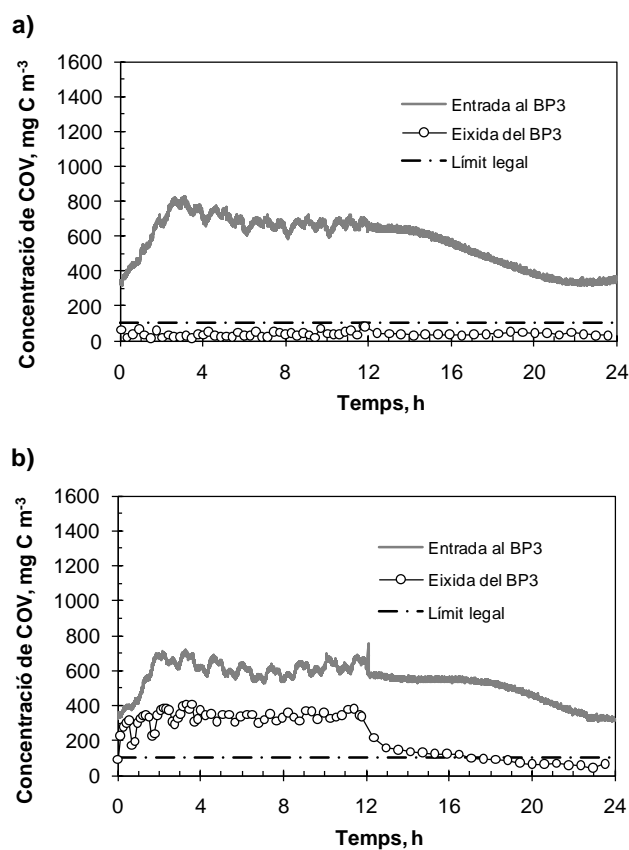


Figura 5.19. Configuració prefiltre+BP3. Seguiment del funcionament del biofiltre percolador per a un dia de funcionament amb alimentació discontinua i de concentració oscil·lant en les etapes (a) E-IV i (b) E-V.

En la Figura 5.19a corresponent a l'experiment amb el temps de residència de 40 segons es pot observar com la concentració del corrent d'eixida es situava durant tot el dia per baix del límit legal d'emissions de gasos residuals de 100 mgCm^{-3} , mentre que en la Figura 5.19b, amb un temps de residència de 25 segons, aquest límit es sobrepassava àmpliament durant les hores corresponents a la producció.

A escala pilot Popov *et al.* (2004) van depurar una emissió industrial d'una impremta flexogràfica amb un biofiltre percolador al que li van acoblar un filtre de carbó activat amb un temps de contacte d'1.2 segons. Amb aquesta configuració obtingueren una eficàcia d'eliminació mitjana del 89%, per a una càrrega volumètrica de $161 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ (mescla d'etanol, n-propanol, isopropanol i acetat d'etil), operant a un TRVB de 14 segons i obtenint una concentració depurada de 71 mgCm^{-3} .

Hi ha altres treballs en què filtres de carbó activat han estat utilitzats prèviament a bioreactors com és el tractament d'acetat d'etil emès durant les operacions de neteja d'una empresa de producció d'epoxi i de poliuretà, en que es va aconseguir disminuir el pic de concentració d'acetat d'etil de 1686 a 200 ppmv (Chang *et al.*, 2001). Weber i Hartmans (1995) varen augmentar l'eficàcia d'eliminació d'un biofiltre fins al 100% a causa de la disminució en les variacions del corrent d'entrada de toluè. Així mateix, Moe i Li (2005b) en la depuració d'una mescla d'acetona i toluè van comparar el funcionament d'un biofiltre que tenia un filtre de carbó activat acoblat amb el rendiment d'un biofiltre sense el prefiltre. En aquest estudi, als 20 dies de funcionament van obtenir eliminacions superiors al 99% per a ambdós composts, per al biofiltre amb el filtre de carbó activat, mentre que en l'altre biofiltre es va eliminar el 99% d'acetona i el 50% de toluè al cap de vora 40 dies d'operació. Durant les diferents fases de l'estudi el biofiltre precedit del prefiltre de carbó activat va eliminar un 50% més de toluè, i substancialment més acetona, utilitzant un temps de contacte en el prefiltre d'entre 2.5 i 10 segons. Més recentment, Kim *et al.* (2007) han utilitzat filtres de carbó activat, però instal·lant-ne dos en sèrie, un primer adsorbia el toluè mentre el segon es regenerava desorbint el contaminant i alimentant-lo a un biofiltre convencional, realitzant el cicle invers en quant aquest segon filtre de carbó activat es saturava.

5.2.5.4 Qualitat de l'aigua de recirculació

La qualitat de l'aigua de recirculació per a les etapes E-II a E-V es presenta en la Taula 5.19, on s'han separat els valors segons es va utilitzar o no el prefiltre de carbó activat. Durant aquesta experimentació es van mantenir 14 litres al tanc

de recirculació i la purga d'aigua es va realitzar parcial o totalment amb una freqüència que va variar entre 7 i 14 dies.

Taula 5.19. Valors mitjans de la qualitat d'aigua de recirculació en condicions d'alimentació discontinua i de concentració oscil·lant d'una mescla equimàsica d'etanol i acetat d'etil (fase E).

Configuració	E-II i E-III	E-IV i E-V
	BP3	Prefiltre + BP3
DQO _{sol} , mgL ⁻¹	1835±1190	969±866
NO ₃ ⁻ , mgNL ⁻¹	35±24	21±18
SS, mgL ⁻¹	1143±387	1248±455
pH	8.10±0.41	8.20±0.33
Conductivitat, mScm ⁻¹	2.2±1.0	3.1±1.2
T, °C	22.5±3.0	21.7±1.6

Els valors de pH, conductivitat i concentració de nitrogen varen ser adequats per al desenvolupament de l'activitat biològica. La concentració de sòlids en suspensió va ser elevada, superior a 1100 mgL⁻¹, atribuïble a les condicions d'operació més estressants que provocaren despreniments de biomassa així com DQO solubles prou elevades. No obstant, la quantitat de contaminant eliminada amb la purga setmanal va ser sempre inferior al 8.0% de la quantitat alimentada, amb un valor mitjà del 6.6%. En la Figura 5.20 es pot observar com amb l'ús del filtre de carbó activat s'obtenen DQO solubles lleugerament menors, treballant en les mateixes condicions experimentals.

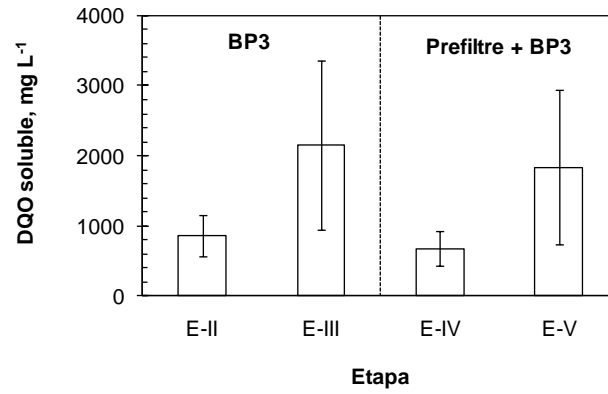


Figura 5.20. Comparació de la DQO soluble del tanc de recirculació per a la configuració del biofiltre percolador en absència i en presència del prefiltre durant les etapes E-II a E-V.

5.3 CONCLUSIONS

Les conclusions que s'extrauen de la investigació de la biodegradació d'una mescla equimàsica de contaminants oxigenats (etanol, acetat d'etil i MEK) en biofiltres percoladors a escala de laboratori es presenten a continuació:

El fang activat procedent d'una depuradora d'aigües residuals es va adaptar satisfactòriament com a inòcul dels biofiltres percoladors, assolint ràpidament elevades eficàcies d'eliminació durant el procés d'engegada (inferior a 5 dies).

El comportament dels dos biofiltres percoladors, amb una configuració de rebliment diferent per a cadascun d'ells, va ser similar en termes d'eficàcia d'eliminació, capacitat d'eliminació, així com dels problemes derivats del creixement i acumulació excessiva de biomassa. Per tant, es pot concloure que els diferents rebliments de polipropilè utilitzats, anells Flexiring i Cascade, no varen introduir diferències significatives ni en l'operació ni en el rendiment dels bioreactors, més enllà de la variabilitat habitual que mostren aquests processos biològics.

En condicions d'operació d'alimentació de contaminant contínua (fins a $65 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ de CV i 15 segons de TRVB), tant amb recirculació d'aigua contínua com intermitent el creixement de la biomassa causava l'obturació dels llits de rebliment, incrementant les pèrdues de pressió i impeding un correcte funcionament d'ambdós reactors. Aquesta obturació es produïa en un període de 2 a 4 setmanes d'operació. En aquestes condicions, rentats setmanals amb aigua i aire a pressió foren insuficients per a controlar aquest creixement, evitar pèrdues de pressió majors i un col·lapse final del sistema.

L'alimentació discontinua de COV durant 16 hores al dia i 5 dies a la setmana, semblant a la de moltes emissions industrials, permet curts períodes sense alimentació que poden utilitzar-se per a deshidratar el biofilm, aturant la recirculació d'aigua i mantenint l'entrada d'aire sec. Aquesta estratègia va proporcionar una operació estable dels biofiltres percoladors (a càrregues volumètriques elevades i 15 segons de temps de residència) amb valors baixos de la pèrdua de pressió i de la porositat i evitant l'obturació del llit de rebliment durant més de 75 dies. Aquest treball en què aquesta tècnica ha estat aplicada representa el primer estudi en què es selecciona la deshidratació com a única forma de controlar el creixement del biofilm en experiments sistemàtics de llarga durada. En aquestes condicions, la màxima càrrega volumètrica que permetia obtenir una concentració al corrent d'eixida inferior a 100 mgCm^{-3} (valor límit

d'emissió de gasos residuals per al sector d'impressió flexogràfica) va ser de $100 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$. A més a més, es va demostrar que el sistema va respondre satisfactòriament a una interrupció en l'alimentació de contaminant de 3 setmanes de duració. En quant als composts presents en la mescla, l'etanol i l'acetat d'etil presentaren perfils d'eliminació similars, amb una eliminació total i degradant-se majoritàriament en el primer terç de la columna. En canvi, la MEK presentà una major penetració a través del llit, amb una velocitat d'eliminació més lenta, sense estar associada a inhibició per presència d'etanol i d'acetat d'etil.

En l'eliminació d'una mescla equimàssica d'etanol i acetat d'etil sota condicions d'alimentació de COV discontinua (12 hores diàries, 5 dies a la setmana) i amb concentració d'entrada variable simulant un patró d'emissió industrial d'una flexogràfica, s'han obtingut les següents conclusions:

L'aplicació d'una alimentació discontinua i de concentració oscil·lant, amb condicions d'operació similars a l'assaig anterior en el que es treballava a concentració constant, va afectar adversament al rendiment sense que ni per a càrregues volumètriques de $50 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ i temps de residència de 60 segons fóra possible obtenir concentracions emeses inferiors a 100 mgCm^{-3} . Tampoc es va observar cap influència del règim de reg en el rendiment del procés.

La instal·lació d'un filtre de carbó activat precedint el biofiltre percolador va amortir satisfactòriament els pics d'alimentació de contaminant. La disminució del cabal d'aire durant les interrupcions nocturnes en què no s'alimentava COV va ser suficient per a forçar la completa desorció de contaminants del filtre de carbó activat. Aquest filtre va permetre operar el bioreactor sota concentracions més estables durant les hores de producció, mentre que durant les nits, la desorció de contaminant va servir com una font de substrat extra per als microorganismes; de manera que va ser possible obtenir emissions que permetien complir amb el límit legal en treballar amb càrregues volumètriques mitjanes inferiors a $70 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ i temps de residència superiors a 40 segons.

Aquests resultats demostren la viabilitat de la tecnologia per a tractar emissions procedents de les indústries flexogràfiques amb etanol, acetat d'etil i MEK com a contaminants. Els resultats posen de manifest la importància de simular al laboratori unes condicions experimentals el més ajustades possibles als patrons d'emissió habituals en les instal·lacions industrials. A més a més, els experiments realitzats a escala de laboratori han permès l'establiment de protocols d'operació dels biofiltres percoladors pilot i industrial utilitzats en aquest treball de tesi.

6. ELIMINACIÓ A ESCALA DE LABORATORI DE COMPOSTS OXIGENATS I AROMÀTICS HABITUALS EN LES OPERACIONS DE PINTAT I ENVERNISSAT DE LA INDÚSTRIA DEL MOBLE

Part d'aquest capítol ha estat publicat en:

Sempere, F., Martínez-Soria, V., Penya-roja, J.M., Izquierdo, M., Palau, J., Gabaldón, C. (2010). *Comparison between laboratory and pilot biotrickling filtration of air emissions from painting and wood finishing*. J. Chem. Technol. Biotechnol., 85:364-370.

La composició de composts orgànics volàtils de les emissions a l'atmosfera de les indústries de fabricació de mobles depèn de l'aplicació realitzada, però normalment són mescles de composts aromàtics (com el toluè, xilens i trimetilbenzè) i oxigenats (per exemple l'acetat d'n-butil, l'acetona, la metil propil cetona i la metil etil cetona entre d'altres cetones). Aquestes emissions es caracteritzen per elevats cabals d'aire, de concentracions baixes, discontinües i fluctuants.

Encara que els tractaments biològics han estat eficients en l'eliminació de contaminants purs o mescles senzilles, les mescles complexes poden ser problemàtiques (Ottengraff, 1987). En aquestes mescles, l'eliminació completa de tots els composts comparant-la amb el seu tractament com a composts únics pot ser difícil, fins i tot per a aquells que són fàcilment biodegradables. Per exemple Kazenski i Kinney (2000) observaren que la degradació de toluè i p-xilè en un biofiltre percolador no ocorria fins a obtenir concentracions molt baixes de metil n-propil cetona, etil 3-etoxipropianat i acetat d'n-butil.

En aquest capítol es va estudiar la depuració a escala de laboratori d'un corrent d'aire contaminat amb una mescla d'acetat d'n-butil, toluè i m-xilè, composts seleccionats com a representatius de les emissions de les operacions de pintat i envernissat, aplicacions d'acabament en la fabricació de mobles. Aquest estudi es va realitzar amb l'objectiu de proporcionar informació útil per al canvi d'escala de la tecnologia des del biofiltre percolador de laboratori a la unitat pilot a instal·lar en una empresa del sector del moble. A continuació es presenta el pla de treball.

6.1 PLA DE TREBALL

La planificació de l'estudi va estar dissenyada d'acord amb els resultats obtinguts durant l'eliminació de la mescla de contaminants habituals de les emissions de la indústria flexogràfica, i en base a les característiques d'emissió d'un dels focus de l'empresa de fabricació de moble Gamadecor Grupo-Porcelanosa on anava a instal·lar-se el biofiltre percolador a escala pilot, concretament de les emissions procedents d'una cabina tancada de pintat automàtic. L'empresa treballa amb dos torns laborals i el focus seleccionat presentava emissions discontinües de gasos residuals de concentració oscil·lant, entre 40 i 700 mgCm⁻³ i amb concentracions mitjanes entre 140 i 200 mgCm⁻³. El valor límit d'emissió de gasos residuals que Gamadecor Grupo-Porcelanosa per les seues característiques ha de complir és de 75 mgCm⁻³ (Reial

Decret 117/2003). En l'experimentació presentada en aquest capítol es va seleccionar una mescla de composts representativa d'aquest focus emissor, tant en composició com en proporció i que va consistir en una composició en pes de 50% d'acetat d'n-butil (compost oxigenat i hidròfil), 25% de toluè i 25% de m-xilè, aquests dos últims composts aromàtics i hidrofòbics són d'eliminació més difícil.

L'estudi, es va dividir segons els diferents tipus d'alimentació i concentració aplicades, mantenint concentracions en el corrent d'entrada inferiors a 350 mgCm^{-3} i sota:

- Alimentació contínua i de concentració constant.
- Alimentació discontinua i de concentració oscil·lant.

Després d'avaluar el rendiment del biofiltre percolador en aquestes últimes condicions es va utilitzar un filtre de carbó activat per a amortir les oscil·lacions en la concentració del corrent d'entrada i estudiar, així, la seua influència en el rendiment del bioreactor.

Per a realitzar els experiments es va utilitzar el biofiltre percolador de laboratori descrit al capítol 4, l'esquema del qual s'ha mostrat a la Figura 4.1, i que estava omplert amb anells Flexiring de 25 mm de grandària.

6.1.1 Operació en condicions d'alimentació contínua i de concentració constant

6.1.1.1 *Influència de la càrrega volumètrica de contaminant i del temps de residència a volum buit de reactor en el rendiment del biofiltre percolador (fase A)*

En aquesta fase de l'estudi es va variar tant la càrrega volumètrica de contaminant (CV) com el temps de residència a volum buit de reactor (TRVB), amb l'objectiu de determinar la màxima càrrega i el mínim temps de residència que permetien complir la normativa legal. En la Taula 6.1 es detallen les condicions d'operació aplicades. La càrrega volumètrica es va variar entre 10 i $70 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ i l'experiment es va iniciar fixant un temps de residència de 60 segons, per a disminuir-lo progressivament fins a 15 segons mantenint concentracions d'entrada inferiors a 350 mgCm^{-3} . El subministrament de nutrients es va fixar durant tota l'experimentació en una relació màsica de carboni alimentat i nitrogen dosificat de 20, valor suficient per a mantenir en excés la concentració de nitrogen en el

líquid de recirculació. El tanc de recirculació es va purgar amb una periodicitat setmanal, eliminant entre el 50 i 100% del volum total en cada purga. La presència de toluè i m-xilè, composts d'eliminació més difícil, va comportar l'aplicació de càrregues volumètriques de contaminant menys elevades que les utilitzades amb els composts oxigenats i la utilització d'un règim de reg continu.

Taula 6.1. Planificació de les condicions d'operació amb alimentació contínua i concentració constant (fase A).

Composició en pes de l'aliment: 50% acetat n-butil, 25% toluè i 25% m-xilè.

	A-I	A-II	A-III	A-IV	A-V	A-VI
Alimentació COV	Contínua	Contínua	Contínua	Contínua	Contínua	Contínua
TRVB, s	60	60	30	30	15	15
C_{entr}, mgCm⁻³	167	333	167	250	167	292
CV, gCm⁻³h⁻¹	10	20	20	30	40	70
Règim de reg	Continu					
Nutrients	Dissolució B					

6.1.2 Operació en condicions d'alimentació discontinua i de concentració oscil·lant

L'operació amb alimentació discontinua i concentració oscil·lant es va fixar per a avaluar el rendiment del biofiltre percolador en aquestes condicions d'operació més exigents, característiques i habituals en les instal·lacions industrials, que a banda de mescles de components presenten patrons de producció diferents i, per tant, emissions discontinues de concentració variable (com era el cas concret de l'empresa manufacturera del moble en la qual estava previst instal·lar el prototip a escala pilot).

Dels resultats obtinguts durant l'experimentació mostrada al capítol 5 d'aquest treball es va concloure que el biofiltre percolador es podia operar satisfactòriament sense alimentació de COV durant els caps de setmana. És per això que en aquest estudi, i per a facilitar el treball al laboratori, es va fixar una introducció de COV de 16 hores al dia de dilluns a diumenge sense interrupcions de cap de setmana en el subministrament. Durant les interrupcions nocturnes en l'alimentació de contaminant, el cabal volumètric d'aire es va mantenir constant en el mateix valor que durant les hores de producció. El patró oscil·lant va consistir en una concentració de COV base, amb pics on aquesta concentració es triplicava o duplicava.

6.1.2.1 *Influència de la càrrega volumètrica de contaminant i del temps de residència a volum buit de reactor en el rendiment del biofiltre percolador (fase B)*

Aquesta fase es va iniciar a continuació de l'anterior d'alimentació contínua, augmentant el TRVB de 15 a 30 segons i disminuint la càrrega volumètrica de 70 a 30 gCm⁻³h⁻¹, per tal de començar aquest experiment en unes condicions d'operació més moderades. A la Taula 6.2 es mostren les condicions d'operació planificades durant aquesta fase d'estudi.

Taula 6.2. Planificació de les condicions d'operació amb alimentació discontinua i de concentració oscil·lant durant el període d'alimentació de COV, de 6:00 a 22:00h (fase B).

Composició en pes de l'aliment: 50% acetat n-butílic, 25% toluè i 25% m-xilè.

	B-I	B-II	B-III
Alimentació COV	Discontínua	Discontínua	Discontínua
TRVB, s	30	15	15
C_{ent} mitjana, mgCm⁻³	250	125	167
CV, gCm⁻³h⁻¹	30	30	40
Règim de reg	Continu		
Nutrients	Dissolució B		

6.1.2.2 *Influència de la càrrega volumètrica de contaminant i del temps de residència a volum buit de reactor sobre el rendiment del biofiltre percolador precedit d'un filtre de carbó activat (fase C)*

Per tal d'operar el biofiltre percolador (BP) en condicions més estables, es va decidir instal·lar un prefiltre de carbó activat de 825 mL, amb la finalitat d'amortir els pics de concentració en el corrent d'entrada i així alimentar al biofiltre percolador un corrent d'aire en absència de concentracions oscil·lants de COV. El filtre de carbó activat va ser dissenyat amb un temps de retenció inferior a 1.5 segons per a promoure tant l'adsorció durant les hores de producció (de 6:00 a 22:00h) com la desorció de contaminant durant les nits (de 22:00 a 6:00h). En la Taula 6.3 es mostren les condicions d'operació planificades en aquesta fase, que coincideixen amb les de la fase B en quant a TRVB i concentració mitjana de COV en el corrent d'entrada durant les hores de producció.

Taula 6.3. Planificació de les condicions d'operació amb alimentació discontinua i de concentració oscil·lant durant el període d'alimentació de COV, de 6:00 a 22:00h. Configuració prefiltrre+BP (fase C).

Composició en pes de l'aliment: 50% acetat n-butil, 25% toluè i 25% m-xilè.

	C-I	C-II	C-III
Configuració	Prefiltre+BP	Prefiltre+BP	Prefiltre+BP
Alimentació COV	Discontinua	Discontinua	Discontinua
TRVB, s	30	15	15
C_{ent} mitjana, mgCm⁻³	250	125	167
CV, gCm⁻³h⁻¹	30	30	40
Règim de reg		Continu	
Nutrients		Dissolució B	
TRVB al prefiltrre, s	1.2	0.6	0.6

6.2 RESULTATS I DISCUSSIÓ

6.2.1 Operació en condicions d'alimentació contínua i de concentració constant

6.2.1.1 *Influència de la càrrega volumètrica de contaminant i del temps de residència a volum buit de reactor en el rendiment del biofiltre percolador (fase A)*

En aquest experiment es va disminuir el temps de residència des de 60 fins a 15 segons, variant la càrrega volumètrica de contaminant des d'11 fins a 72 gCm⁻³h⁻¹. L'objectiu principal va consistir en determinar les condicions d'operació amb menor temps de residència i major càrrega volumètrica de contaminant que permetien complir el valor límit legal d'emissió de gasos residuals de 75 mgCm⁻³. El règim de reg fixat durant tota l'experimentació es va mantenir constant, doncs no s'apreciaren problemes d'obturació del llit de rebliment. El cabal de recirculació, per a aquesta fase i per a totes les realitzades en aquesta experimentació, va ser relativament baix, entre 0.5 i 0.8 Lmin⁻¹ (velocitats superficials de 1.8 a 3.0 mh⁻¹). Es va decidir fixar aquest cabal, que no banyava completament tota la superfície del rebliment, perquè la mescla de contaminants a tractar estava composta de composts hidròfils i hidrofòbics. Un cabal més elevat podria limitar la transferència de toluè i m-xilè entre el gas i el biofilm,

mentre que el cabal escollit mantenia el subministrament de nutrients i humitat necessària per al desenvolupament de l'activitat biològica. En la Taula 6.4 es mostren les condicions d'operació i rendiment del bioreactor durant aquesta fase d'estudi i en la Figura 6.1 es pot observar l'evolució de la càrrega volumètrica, la capacitat d'eliminació i l'eficàcia d'eliminació de contaminant per al període en què es va realitzar aquest experiment.

Taula 6.4. Condicions d'operació i eficàcies de funcionament obtingudes amb alimentació contínua i de concentració constant (fase A). Mitjana dels valors junt amb la seua desviació estàndard.

Composició en pes de l'aliment: 50% acetat n-butil, 25% toluè i 25% m-xilè.

	A-I	A-II	A-III	A-IV	A-V	A-VI
Dies operació	0-12	12-36	36-50	50-63	63-79	79-92
Aliment. COV	Contínua	Contínua	Contínua	Contínua	Contínua	Contínua
TRVB, s	60	60	30	30	15	15
C_{entr}, mgCm⁻³	183±14	346±32	163±12	264±24	165±8	302±7
C_{eix}, mg,C,m⁻³	42±14	156±44	56±2	84±6	77±1	166±3
CV, gCm⁻³h⁻¹	11.0±1.0	21.1±1.9	19.6±1.4	31.7±2.9	39.6±1.7	72.4±1.2
CE, g,C,m⁻³,h⁻¹	8.0±1.5	11.5±3.1	13.0±1.4	21.2±3.3	21.2±2.4	32.5±1.6
EE, %	77.0±6.7	54.8±7.6	66.0±2.5	68.0±4.5	53.5±2.6	44.8±1.0
EE d'acetat d'n-butil, %	>99	>99	>99	>99	>99	>99
EE de toluè, %	59.2±3.2	28.7±3.7	53.6±2.4	53.8±3.6	26.5±2.2	7.1±1.1
EE de m-xilè, %	48.4±4.1	21.3±3.9	34.2±2.7	36.6±3.9	18.4±2.5	9.6±1.3
Règim de reg	Continu					

A causa de la presència dels composts aromàtics en la mescla a degradar, les eficàcies globals d'eliminació varen ser baixes comparades amb les obtingudes amb la mescla de composts oxigenats (capítol 5), disminuint conforme s'augmentava la càrrega volumètrica aplicada. En incrementar la càrrega volumètrica, es mantenia la degradació completa d'acetat d'n-butil, mentre que l'eliminació de toluè i m-xilè es veia afectada de forma considerable. Kinney i Moe (2004) en l'estudi de l'eliminació d'una mescla de dissolvents habituals en l'ús de pintures i composta per metil n-propil cetona, acetat d'n-butil, etil 3-etoxipropianat, toluè i p-xilè en un biofiltre percolador amb rebliment desordenat de polipropilè també van observar la dificultat en la degradació dels composts aromàtics. En experiments realitzats a temps de residència d'entre 30 i 90 segons obtingueren una eliminació total de la mescla fins a 75 gm⁻³h⁻¹, per sobre d'aquesta càrrega volumètrica l'eliminació no era del 100% a causa de la menor

degradació de toluè i p-xilè, amb capacitats d'eliminació individual màximes d' $11 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ per al toluè, i de $10 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ per al p-xilè.

La disminució del temps de residència també va empitjorar el rendiment del biofiltre percolador, exceptuant el canvi produït de la fase A-II a l'A-III en la que una disminució del TRVB va implicar una major eliminació, atribuïble al fet que aquest canvi va anar acompanyat d'una disminució significativa en la concentració de COV al corrent d'entrada.

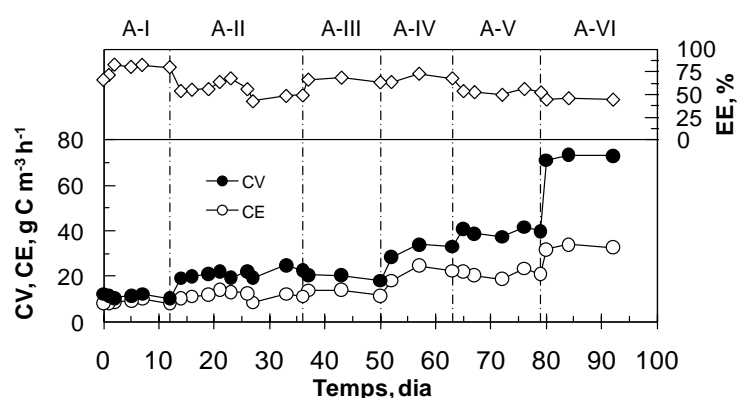


Figura 6.1. Seguiment del rendiment del biofiltre percolador durant l'alimentació contínua i de concentració constant.

En la Figura 6.2 es mostra, per a tots els temps de residència aplicats durant aquesta fase d'estudi, tant la capacitat d'eliminació de contaminant respecte la càrrega volumètrica com l'eficàcia d'eliminació respecte a la concentració d'entrada de contaminant.

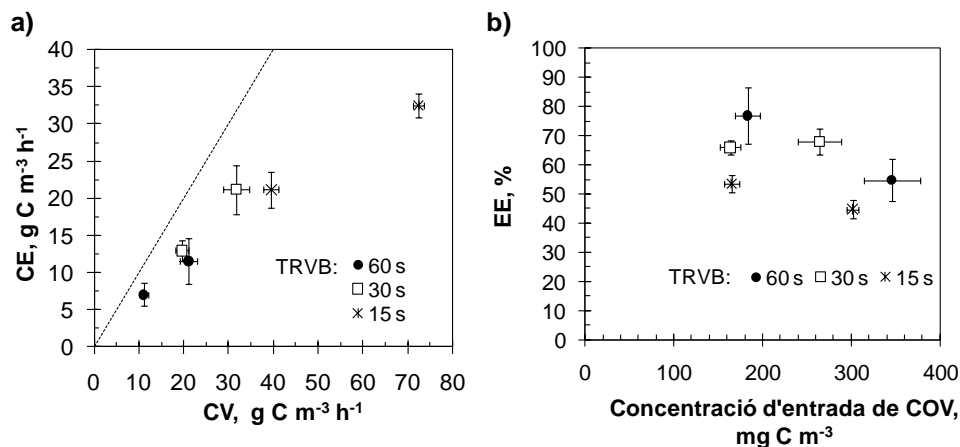


Figura 6.2. (a) Capacitat d'eliminació (CE) respecte la càrrega volumètrica de contaminant (CV), i (b) eficàcia d'eliminació (EE) respecte la concentració del corrent d'entrada per als TRVB estudiats, en condicions d'alimentació contínua i de concentració constant (fase A).

Es pot observar com la capacitat d'eliminació màxima es va obtenir a 15 segons de TRVB, amb un valor de $32.5 \text{ g C m}^{-3} \text{h}^{-1}$ i una eliminació del 44.8% aplicant una càrrega volumètrica de contaminant de $72.4 \text{ g C m}^{-3} \text{h}^{-1}$ (concentració del corrent d'entrada de 302 mg C m^{-3}). En la Figura 6.2b es veu com l'eficàcia d'eliminació va augmentar amb l'increment en el temps de residència. Per exemple, amb concentracions en el corrent d'entrada d'aproximadament 170 mg C m^{-3} , un increment del TRVB de 15 a 60 segons va produir un augment en l'eficàcia d'eliminació del 53 al 78%. Per a aquesta concentració i per a tots els TRVB estudiats, el biofiltre percolador va ser capaç de complir el límit legal establert, amb mitjanes diàries en la concentració del corrent d'eixida de 42 i 56 mg C m^{-3} per a 60 i 30 segons respectivament; i de 77 mg C m^{-3} per a 15 segons, valor similar al límit legal. En canvi, l'eficàcia d'eliminació es va veure afectada quan la concentració es va duplicar, i no va ser possible complir les limitacions legals (Taula 6.4). En aquestes condicions, l'increment en el TRVB de 15 a 60 segons va augmentar lleugerament l'eficàcia d'eliminació del 45 al 55%. D'aquest estudi es desprèn que treballant a 15 segons de TRVB, la concentració màxima al corrent d'aire d'entrada que es podia subministrar complint la normativa legal era de 165 mg C m^{-3} , corresponent a una càrrega volumètrica d'aproximadament $40 \text{ g C m}^{-3} \text{h}^{-1}$.

Els resultats del seguiment del diòxid de carboni estan representats per a tots els temps de residència estudiats en la Figura 6.3, on es mostren els resultats de la producció de diòxid de carboni en funció de la capacitat d'eliminació de contaminant. De la correlació entre ambdós paràmetres s'obté una producció d'1.74 grams de CO₂ per cada gram de C eliminat.

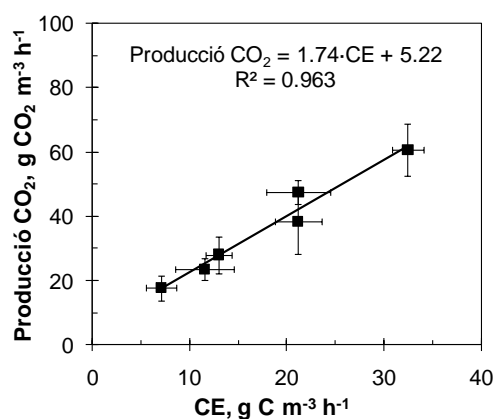


Figura 6.3. Producció de CO₂ en funció de la capacitat d'eliminació en condicions d'alimentació contínua i de concentració constant.

Assumint que les pèrdues de carboni orgànic i inorgànic amb la purga són negligibles, es va obtenir un rendiment cel·lular de 0.53 ± 0.05 grams de C de biomassa produïda per cada gram de C eliminat. Aquest valor és similar a l'obtingut per Darlington (1964) per al creixement microbià en condicions aeròbies d'hidrocarburs que va ser de 0.55 grams de C de biomassa produïda per grams de C eliminat.

Amb la finalitat d'examinar de forma individual l'eliminació de cadascun dels contaminants, en la Figura 6.4 s'ha representat el perfil d'eliminació de cada compost amb la profunditat del llit de rebliment per a les tres càrregues volumètriques més elevades.

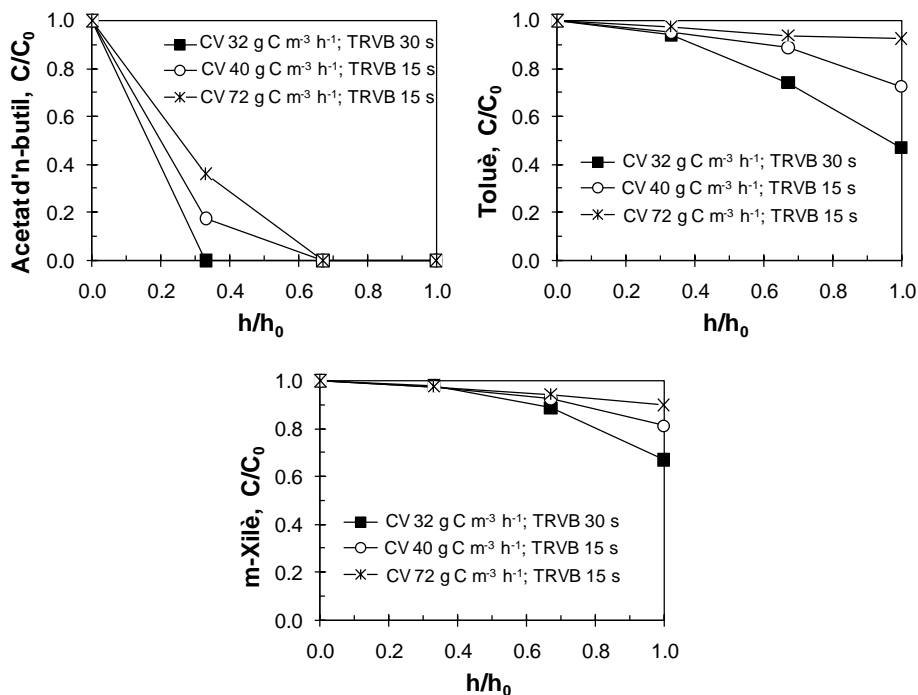


Figura 6.4. Perfils de concentració dels contaminants amb la profunditat del llit amb alimentació contínua i de concentració constant.

Dels perfils de concentració es pot observar com l'acetat d'n-butil es degradava completament en els primers dos terços de la columna, i com pràcticament no s'apreciava eliminació dels composts aromàtics en el primer terç. La degradació del toluè i el m-xilè era més lenta i el biofiltre percolador no va ser capaç d'eliminar-los totalment ni tan sols quan l'acetat d'n-butil ja s'havia degradat per complet. No està clar a quin mecanisme és atribuïble aquesta diferent resposta en l'eliminació dels contaminants, si a efectes inhibitoris, competitius o diàuxics (Kinney i Moe, 2004), però altres estudis indiquen el mateix comportament. Per exemple, Kazenski i Kinney (2000) utilitzant un biofiltre percolador amb rebliment desordenat de polipropilè varen observar que la degradació de toluè i p-xilè no es produïa fins a què s'assolien concentracions molt baixes de metil n-propil cetona, etil 3-etoxipropianat i acetat d'n-butil. En estudis realitzats per Moe i Qi (2005) es van obtenir velocitats d'eliminació més ràpides per a l'acetona i MEK que per als composts aromàtics (toluè, etilbenzè i p-xilè) utilitzant biofiltres amb espuma de poliuretà com a rebliment. Altre exemple és el

treball de Paca *et al.* (2006), en el qual es va utilitzar un biofiltre percolador per a eliminar una mescla complexa de composts hidròfils (MEK, MIBK i acetat d'n-butil) i hidrofòbics (toluè i xilens), obtenint una degradació més eficaç dels primers. En aquest estudi els composts hidròfils es degradaven completament en la primera meitat del llit de rebliment mentre no es sobrepassara la capacitat catabòlica del cultiu, en canvi la degradació de toluè i xilè era més lenta, penetrant a través de tot el llit fins i tot per a mescles amb composició menor de composts hidròfils que en hidrofòbics.

Respecte a les pèrdues de pressió, aquestes es van mantenir en valors menyspreables, excepte per a l'última etapa del treball amb càrregues volumètriques superiors a la resta en què s'obtingueren 228 Pam^{-1} . Aquest valor va disminuir fins a 34 Pam^{-1} en deshidratar el biofilm mitjançant l'aturada del règim de reg, estratègia desenvolupada en aquest treball de tesi tal i com s'ha detallat anteriorment.

6.2.1.1.1 Qualitat de l'aigua de recirculació

Durant l'experimentació amb alimentació de COV contínua i de concentració constant es va mantenir un volum al tanc de recirculació de 10 litres, realitzant una purga d'entre el 50 i 100% del volum d'aigua amb una periodicitat setmanal. En la següent taula es mostren els valors dels paràmetres fisicoquímics mesurats.

Taula 6.5. Valors mitjans amb la seua desviació estàndard de la qualitat de l'aigua de recirculació durant la fase A.

	Fase A
DQO_{solr}, mgL⁻¹	154±56
NO₃⁻, mgNL⁻¹	133±55
SS, mgL⁻¹	548±252
pH	8.67±0.28
Conductivitat, mScm⁻¹	4.32±1.41
T, °C	21.2±2.3

Tot i la recirculació contínua d'aigua, els valors obtinguts de la DQO soluble van ser baixos ja que el compost amb major solubilitat en aigua, l'acetat d'n-butil, es degradava completament. El pH i la conductivitat es van mantenir en valors adequats per a l'operació del biofiltre percolador. La concentració mitjana de sòlids en suspensió es va mantenir en valors moderats i la concentració de

nitrogen en aigua va ser superior a 100 mgNL^{-1} , doncs l'aportació de nutrients es va realitzar mantenint una relació del carboni i nitrogen alimentat de 20 i la concentració de nitrogen en el tanc de recirculació va variar segons ho feia l'eficàcia d'eliminació i, per tant, el nitrogen consumit. El percentatge d'eliminació de COV en la purga del líquid de recirculació va ser molt baix, inferior a l'1.4%.

Si es compara la qualitat de l'aigua de recirculació d'aquest estudi amb el del tractament d'emissions procedents del sector flexogràfic (composts oxigenats i hidròfils), es pot observar com l'efluent generat en la indústria de fabricació de moble és de més senzilla gestió, a causa dels menors valors de DQO soluble que s'hi obtingueren.

6.2.1.1.2 Seguiment del biofilm

El seguiment de la quantitat de biomassa present al rebliment per a diferents altures de la columna es va realitzar setmanalment una vegada el biofilm ja estava desenvolupat. Els valors obtinguts es mostren en la següent taula.

Taula 6.6. Quantitat de biomassa a diferents altures del llit de rebliment amb alimentació contínua i de concentració constant (fase A).

Altura del llit de rebliment	g biomassa/anell
$1/3 \cdot h_0$	4.33 ± 0.64
$2/3 \cdot h_0$	2.04 ± 0.27
$3/3 \cdot h_0$	2.70 ± 0.63

Es pot observar com era el primer terç de columna el que presentava més quantitat de biomassa, en ser la zona on la disponibilitat de substrat era major i on es produïa l'eliminació més important d'acetat d'n-butil. Aquesta estratificació amb major biomassa en la zona pròxima a l'alimentació és habitual en els reactors biològics (Álvarez-Hornos *et al.*, 2007). Per tal d'homogeneïtzar la quantitat de biomassa al llarg de tot el llit de rebliment, alguns autors han avaluat alternatives en quant al mode d'introducció de l'aire al bioreactor, com és canviar alternativament la direcció d'entrada (operant el bioreactor en paral·lel o en contracorrent respecte al líquid de recirculació). Song i Kinney (2000 i 2001) van comparar el canvi i el manteniment en la direcció d'introducció del corrent contaminant a un biofiltre percolador. No varen trobar diferències en quant a la quantitat total de biomassa entre ambdós bioreactors però sí respecte a la seua

distribució, més homogènia al llarg de la columna del biofiltre percolador al qual se li canviava la direcció d'entrada del corrent d'aire contaminat, i que també presentava un rendiment més estable. Altres formes d'introducció de l'aire poden afectar a l'activitat de la biomassa present al llit de rebliment. Per exemple, Park i Kinney (2001) van dividir el corrent d'entrada al llarg de la columna d'un biofiltre percolador resultant en un increment de l'activitat microbiana d'aproximadament el 30%. A més a més, aquest biofiltre percolador va necessitar menys temps d'aclimatació després d'interrupcions en l'alimentació de COV en comparació amb un biofiltre percolador sense divisió del cabal d'entrada. Aquesta millora de l'activitat és probable que també afavorisca una homogeneïtzació de la biomassa al llarg del llit. No obstant, aquestes formes d'operar el biofiltre percolador introdueixen una gran complexitat en la implementació industrial de la tecnologia.

En la següent figura es mostren dues imatges obtingudes mitjançant microscòpia electrònica de rastreig, on es poden observar tant bacteris en agrupació ordenada com d'estructura filamentosa distribuïts desordenadament.

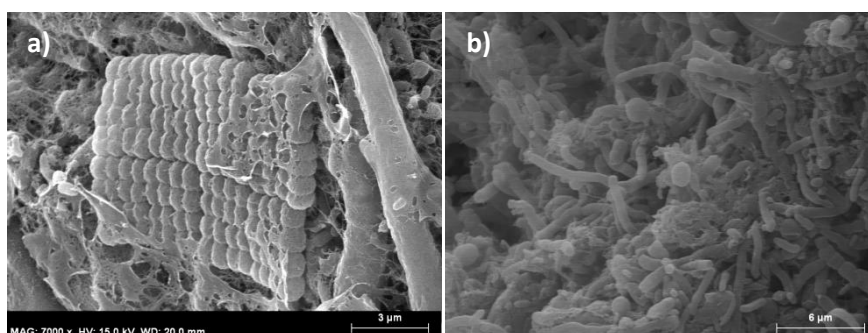


Figura 6.5. Imatges del biofilm obtingudes mitjançant microscòpia electrònica de rastreig en condicions d'operació del biofiltre percolador d'alimentació contínua i de concentració constant, obtingudes els dies d'operació (a) 7 i (b) 56.

6.2.2 Operació en condicions d'alimentació contínua i de concentració oscil·lant

L'experiment va continuar utilitzant una alimentació discontinua de 16 hores diàries durant 7 dies a la setmana, amb una entrada d'aire de concentració de COV oscil·lant. L'oscil·lació consistia en cicles repetitius de dues hores en què una concentració base es duplicava o triplicava durant escalons de 30 minuts, per tal de simular les emissions industrials a l'atmosfera de l'empresa destinatària del prototip pilot de biofiltre percolador (com es mostrarà al capítol 8). En la Figura 6.6 es representa a mode d'exemple el corresponent patró oscil·lant de concentració en el corrent d'entrada per a una càrrega volumètrica de $38 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ i 15 segons de temps de residència (fase B-III).

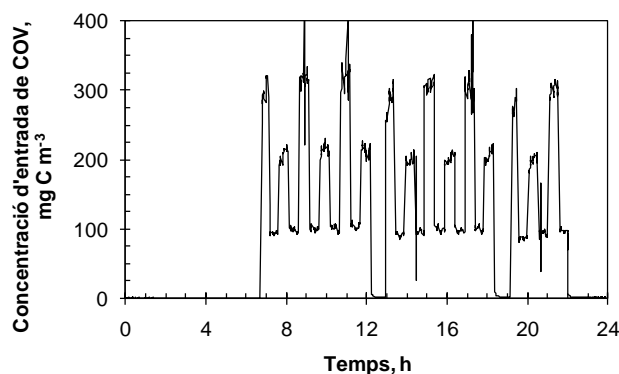


Figura 6.6. Patró de la concentració oscil·lant al corrent d'entrada durant l'alimentació discontinua ($CV 38 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$, TRVB 15 segons, fase B-III).

Inicialment es va estudiar el rendiment del biofiltre percolador i a continuació es va instal·lar un filtre de carbó activat precedint-lo, per a avaluar l'efecte d'aquest en el rendiment del bioreactor.

6.2.2.1 *Influència de la càrrega volumètrica de contaminant i del temps de residència a volum buit de reactor en el rendiment del biofiltre percolador (fase B)*

Tal com estava planificat (Taula 6.2) aquesta fase es va iniciar fixant unes condicions de temps de residència i càrrega volumètrica de contaminant menys exigents que les establides en finalitzar l'estudi amb alimentació contínua i de

concentració constant, ja que s'esperava que la utilització d'un patró oscil·lant provocaria un efecte advers en el rendiment del procés. Per tant el TRVB es va augmentar de 15 a 30 segons, i la càrrega volumètrica de contaminant es va disminuir de 72 a 26 $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$. A continuació en la segona etapa el TRVB i la càrrega de contaminant es van baixar a 15 segons i 25 $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ respectivament, per a finalment, mantenint els 15 segons de TRVB es va augmentar la càrrega volumètrica a 38 $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$, valor màxim que en condicions d'alimentació contínua i de concentració constant va permetre complir la normativa legal. En la Taula 6.7 es mostren els resultats del rendiment del biofiltre percolador durant aquesta fase d'estudi.

Taula 6.7. Condicions d'operació amb alimentació discontinua i de concentració oscil·lant (fase B). Mitjana dels valors junt amb la seua desviació estàndard durant el període d'alimentació (de 6:00 a 22:00h).

Composició en pes de l'aliment: 50% acetat n-butílic, 25% toluè i 25% m-xilè.

	B-I	B-II	B-III
Dies operació	92-107	107-121	121-137
Alimentació COV	Discontinua	Discontinua	Discontinua
TRVB, s	30	15	15
C_{ent} mitjana, mgCm^{-3}	220±14	105±6	157±7
C_{eix} mitjana, mgCm^{-3}	103±10	57±6	92±7
CV, $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$	26.4±2.0	25.0±0.5	37.6±1.7
CE, $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$	13.8±1.2	11.4±1.0	15.6±2.7
EE, %	53.2±4.0	45.7±4.4	41.4±5.4
EE d'acetat d'n-butílic, %	>99	>99	92.7±2.7
EE de toluè, %	22.9±1.7	9.9±1.8	8.2±1.9
EE de m-xilè, %	20.3±2.8	9.2±2.4	6.2±0.9
Règim de reg	Continu		

Comparant les dades obtingudes en aquesta fase amb els resultats de l'alimentació contínua (Taula 6.4) es pot observar com les oscil·lacions en el corrent d'entrada, juntament amb les interrupcions nocturnes en l'alimentació de COV, van afectar el rendiment del biofiltre percolador, especialment a causa de la disminució en l'eficàcia d'eliminació de toluè i m-xilè. Aquest efecte es va obtenir per a tots els experiments. Per exemple, a 15 segons de TRVB i amb una concentració al corrent d'entrada d'aproximadament 150 mgCm^{-3} (etapa B-III), l'eficàcia d'eliminació total va decaure del 53 al 41% quan el mode d'alimentació va canviar de continu a discontinu, provocant una concentració mitjana al corrent

d'eixida superior als 75 mgCm^{-3} (valor límit d'emissió). En aquest cas, l'eficàcia d'eliminació de toluè i m-xilè va disminuir a valors inferiors al 10%, quan amb alimentació contínua es van obtenir eficàcies d'eliminació de 26.5 i de 18.4% per al toluè i el m-xilè respectivament (Taula 6.4, etapa A-V). En la Figura 6.7 s'ha representat la capacitat d'eliminació de contaminant front a la càrrega volumètrica de contaminant per a les fases d'alimentació contínua i d'alimentació discontinua oscil·lant (fases A i B respectivament). Les capacitats d'eliminació obtingudes amb concentracions al corrent d'entrada oscil·lants disminueixen apreciablement respecte l'alimentació contínua i de concentració constant, com ja s'ha comentat anteriorment, a causa de la menor eliminació dels composts aromàtics.

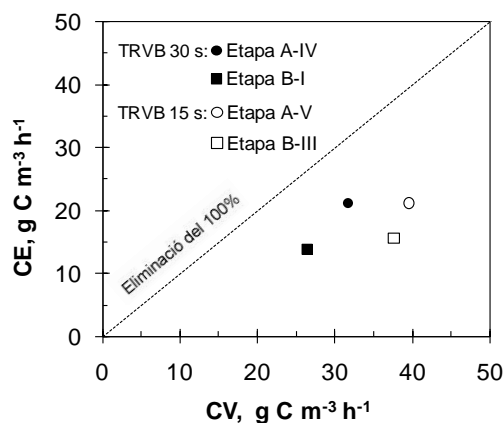


Figura 6.7. Capacitat d'eliminació de contaminant (CE) front a la càrrega volumètrica de contaminant (CV) per a les etapes A-IV i A-V d'alimentació contínua i de concentració constant, i per a les etapes B-I i B-III d'alimentació discontinua i de concentració oscil·lant.

L'ús de patrons de concentració oscil·lant implica que la màxima càrrega volumètrica de contaminant que es pot aplicar per tal de complir els requeriments legals d'emissió a 15 segons de TRVB és de tan sols $25 \text{ gCm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (etapa B-II), i per tant un 32.2% inferior a l'obtinguda sota alimentació contínua. L'empitjorament del rendiment dels bioreactors a causa de les variacions en la concentració de contaminant, amb curts o llargs períodes en què la càrrega volumètrica instantània s'incrementa fins a valors superiors o pròxims a la capacitat de reacció biològica, és un efecte estudiat per diversos autors. Per exemple, Atoche i Moe (2004) varen estudiar l'eliminació d'una mescla composta per un compost oxigenat (MEK) i

altre aromàtic (toluè) en un biofiltre percolador amb espuma de poliuretà com a rebliment. En sotmetre el sistema a períodes d'una hora de duració durant els quals la concentració d'ambdós composts s'incrementava quatre vegades es produïa una important fuga tant de MEK com de toluè, en no ser el bioreactor capaç d'eliminar-los. Altre estudi és el de Mathur i Mujamder (2008), que varen estudiar l'eliminació d'una mescla de dissolvents representatius de l'ús de pintures composta de MEK, acetat d'n-butil, toluè i o-xilè en un biofiltre percolador amb carbó activat com a rebliment. En aquest estudi l'eliminació dels composts oxigenats va ser superior a la dels aromàtics, però totes elles es van veure afectades en variar la càrrega d'entrada d'un dia a l'altre en valors compresos entre 50 i 190 $\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$. L'efecte en l'eficàcia d'eliminació a causa del canvi sobtat en la càrrega alimentada va ser mínim per a l'acetat d'n-butil amb valors normalment superiors al 80%.

En la Figura 6.8 es mostra el seguiment d'un dia de la concentració en el corrent d'entrada i eixida del biofiltre percolador durant l'etapa B-III, on es pot observar com la concentració del corrent d'eixida (composat majoritàriament pels composts aromàtics) segueix les oscil·lacions del d'entrada.

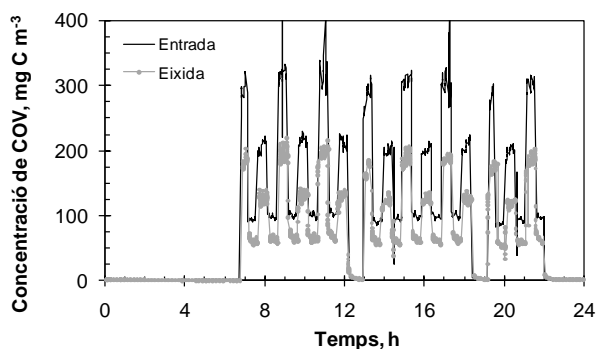


Figura 6.8. Seguiment del funcionament del biofiltre percolador per a un dia de funcionament amb alimentació discontinua i de concentració oscil·lant de l'etapa B-III (CV 37.6 $\text{gCm}^{-3} \text{h}^{-1}$ i 15 segons de TRVB).

Aquests resultats corroboren, tal i com s'havia assenyalat en el capítol anterior, la importància de dissenyar experiments específics en funció dels patrons d'emissió esperats, amb la finalitat d'ajustar adequadament les condicions d'operació del bioreactor.

6.2.2.2 *Influència de la càrrega volumètrica i del temps de residència a volum buit de reactor sobre el rendiment del biofiltre percolador precedit d'un filtre de carbó activat (fase C)*

El deteriorament produït en el rendiment del biofiltre percolador a causa de l'aplicació de l'alimentació discontinua amb concentracions al corrent d'entrada oscil·lants va implicar que una concentració mitjana de contaminant en el corrent d'eixida inferior a 75 mgCm^{-3} sols es va obtenir per a concentracions en el corrent d'entrada inferior a 105 mgCm^{-3} (etapa B-II, CV de $25 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ i TRVB de 15 segons). Per tant, en la següent fase de l'estudi i sense canviar les condicions d'alimentació, es va instal·lar un filtre de carbó activat de 0.825 litres de capacitat precedint el biofiltre percolador (BP); amb la finalitat d'avaluar la influència que el prefiltre com a element amortidor de les oscil·lacions en l'alimentació podia tenir sobre el rendiment del bioreactor.

El disseny del prefiltre es va realitzar amb l'objectiu tant d'amortir els pics de concentració com de desorbir el contaminant durant els períodes nocturns (de 22:00 a 6:00h), quan la concentració de COV al corrent alimentat era nul·la. Amb aquests objectius es pretenia operar el biofiltre percolador en condicions menys estressant i similars a les de la fase d'alimentació contínua i de concentració constant, en la qual el rendiment del biofiltre percolador va ser superior al de l'alimentació discontinua i de concentració oscil·lant. En la Taula 6.8 es mostren les condicions d'operació i el rendiment del sistema compost pel filtre de carbó activat i el biofiltre percolador, on es presenten les dades corresponents al període d'alimentació de COV (de 6:00 a 22:00h) i al període nocturn amb interrupció de l'alimentació (de 22:00 a 6:00h).

Taula 6.8. Condicions d'operació i eficàcies de funcionament obtingudes amb alimentació discontinua i de concentració oscil·lant. Configuració prefiltre+BP (fase C). Mitjana dels valors junt amb la seua desviació estàndard.

Composició en pes de l'aliment: 50% acetat n-butílic, 25% toluè i 25% m-xilè.

	Prefiltre			BP				
	TRVB, s	C _{ent} , mgCm ⁻³	CV, gCm ⁻³ h ⁻¹	TRVB, s	C _{ent} , mgCm ⁻³	C _{eix} , mgCm ⁻³	CV, gCm ⁻³ h ⁻¹	CE, gCm ⁻³ h ⁻¹
C-I (137 – 159):								
6 – 22 h	1.2	219±8	26.4±1.8	30	160±11	64±5	19.2±1.5	11.5±1.0
22 – 6 h	1.2	0	0	30	121±13	51±12	14.5±1.5	8.4±1.5
Mitjana diària					147±12	60±6	17.6±1.5	10.5±1.2
C-II (159 – 175):								
6 – 22 h	0.6	108±9	26.0±1.4	15	76±8	40±6	18.3±1.8	8.6±1.2
22 – 6 h	0.6	0	0	15	63±10	33±8	15.2±2.4	7.3±1.5
Mitjana diària					72±9	38±7	17.3±2.0	8.2±1.3
C-III (175 – 188):								
6 – 22 h	0.6	162±7	39.1±2.1	15	94±5	55±3	22.6±1.1	9.4±0.4
22 – 6 h	0.6	0	0	15	137±2	77±2	33.0±1.6	12.2±0.5
Mitjana diària					108±4	62±3	26.1±1.3	10.3±.4

De l'anàlisi de les dades es pot observar com l'ús del filtre de carbó activat va permetre, per a les tres càrregues estudiades, assolir concentracions mitjanes diàries en el corrent d'eixida del biofiltre percolador per baix del límit legal establert per a l'empresa de les operacions de pintat i envernissat de la fabricació de mobles destinatària de la unitat pilot, amb mitjanes diàries de 60, 38 i 62 mgCm⁻³ (etapes C-I, C-II i C-III respectivament).

Amb la càrrega més elevada (39.1 gCm⁻³h⁻¹ i 15 segons de TRVB) l'ús del filtre de carbó activat permetia amortir la concentració oscil·lant del corrent d'entrada adsorbint els pics de concentració. Com a resultat s'alimentava un corrent al biofiltre percolador de 94 mgCm⁻³ de concentració mitjana durant el període de producció i sense oscil·lacions de concentració brusques. Aquesta disminució va permetre obtenir una concentració mitjana al corrent d'eixida durant el període de treball de 55 mgCm⁻³, complint àmpliament el límit legal si es compara amb els 77 mgCm⁻³ obtinguts amb alimentació contínua i constant (etapa A-V, CV de 39.6 gCm⁻³h⁻¹ i 15 segons de TRVB). Aquesta emissió de 55 mgCm⁻³ va ser un 40% inferior a la concentració emesa amb alimentació discontinua i

oscil·lant en absència del filtre de carbó activat acoblat (etapa B-III, CV de $37.6 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ i 15 segons de TRVB). Així mateix, l'ús del carbó activat va millorar lleugerament l'eliminació de toluè i m-xilè, amb valors de 9.3 i 7.3% respectivament, en comparació amb les obtingudes sense el prefiltrat acoblat, que van ser de 8.2 i 6.2% per a cadascun d'ells (Taula 6.7, etapa B-III).

En la següent figura es pot observar l'evolució dels corrents d'entrada al prefiltrat i al biofiltrat percolador i el d'eixida del biofiltrat percolador durant l'etapa C-III d'aquesta fase d'estudi.

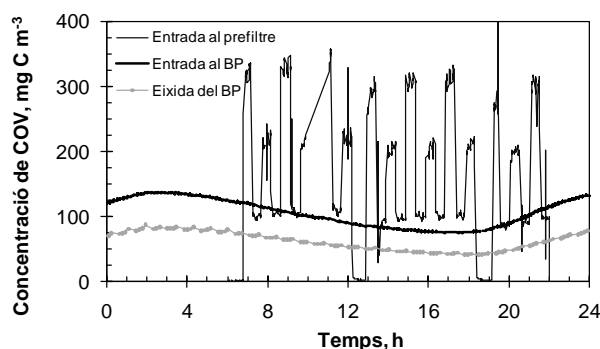


Figura 6.9. Seguiment del funcionament del biofiltrat percolador per a un dia de funcionament amb alimentació discontinua i concentració oscil·lant durant l'etapa C-III (CV $39.1 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ i 15 segons de TRVB). Configuració prefiltrat+BP.

El filtre de carbó activat va amortir els pics de concentració donant com a resultat una alimentació al reactor sinuosa, amb un valor mínim i màxim d'aproximadament 75 i 130 mgCm^{-3} . Per tant, es va aconseguir aconseguir tant l'amortiment com el subministrament de COV durant les nits a causa de la desorció dels contaminants, i així operar el biofiltrat percolador en condicions més estables. L'ús de filtres de carbó activat precedint bioreactors també ha estat estudiat en altres treballs, com s'ha detallat al capítol 5, en els quals els pics de concentració del corrent d'entrada van ser amortits satisfactòriament, alimentant corrents de concentració menys variable (Chang *et al.*, 2001; Weber i Hartmans, 1995, Moe i Li, 2005a i 2005b; Kim *et al.*, 2007 o Cai i Sorial, 2009).

Tenint en compte l'absència de degradació observada dels composts aromàtics en presència d'acetat d'n-butil, en finalitzar aquesta fase d'estudi es va

realitzar un canvi en la composició de l'aliment per a avaluar la influència de l'acetat d'n-butil en l'eliminació de toluè i m-xilè amb la configuració prefiltrre+BP. Es va eliminar el compost oxigenat de la mescla, alimentant únicament una mescla equimàsica dels dos composts aromàtics, mantenint les condicions aplicades, és a dir, TRVB constant de 15 segons i la càrrega volumètrica discontinua i de concentració oscil·lant en $39 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ aplicada en la darrera etapa de l'estudi (etapa C-III). Es van obtenir eficàcies d'eliminació del 26%, amb valors similars per al toluè i el m-xilè, la qual cosa va suposar un augment considerable respecte als valors obtinguts amb la mescla dels tres contaminants (9.3 i 7.3% per al toluè i el m-xilè respectivament). Aquest fet corrobora com la presència d'acetat d'n-butil, compost hidròfil, interfereix en la degradació de toluè i de m-xilè, encara que s'hauria d'aprofundir en l'estudi d'aquest fenomen per tal de determinar el mecanisme associat a aquesta interferència.

La pèrdua de pressió durant l'experimentació es va mantenir per baix de 300 Pam^{-1} , sense haver-hi problemes d'obturació del llit de rebliment.

6.2.2.3 Qualitat de l'aigua de recirculació

El volum d'aigua al tanc de recirculació es va mantenir, com a l'estudi amb alimentació contínua, en 10 litres, realitzant purgues setmanals del 50 i 100% del volum total de líquid. En la següent taula es mostren els valors dels paràmetres fisicoquímics mesurats.

Taula 6.9. Valors mitjans amb la seua desviació estàndard de la qualitat de l'aigua de recirculació durant l'alimentació discontinua i de concentració oscil·lant (fases B i C).

	Fase B	Fase C
Configuració	BP	Prefiltrre + BP
DQO_{solr}, mgL⁻¹	102±47	182±61
NO₃⁻, mgNL⁻¹	173±60	160±89
SS, mgL⁻¹	188±278	222±25
pH	8.43±0.21	8.40±0.49
Conductivitat, mScm⁻¹	3.31±0.38	3.15±0.75
T, °C	19.5±1.6	21.1±1.2

Els valors dels paràmetres fisicoquímics del líquid de recirculació varen ser els normals i adequats per a l'operació dels biofiltres percoladors, sense observar-se diferències significatives entre l'ús i absència del filtre de carbó activat.

Solament en la DQO soluble s'aprecià un lleuger augment amb l'ús del prefiltrat, però no obstant, són valors baixos que representen menys d'un 1% de la quantitat de COV alimentada, indicant que la baixa eliminació dels composts aromàtics no influeix negativament en la qualitat de l'aigua de recirculació.

6.2.2.4 Seguiment del biofilm

El seguiment de la quantitat de biomassa present a diferents altures del llit de rebliment també es va realitzar setmanalment per a l'estudi amb alimentació discontinua i concentració oscil·lant. Aquests valors es mostren en la Taula 6.10.

Taula 6.10. Quantitat de biomassa a diferents altures del llit de rebliment amb alimentació discontinua i de concentració oscil·lant (fases B i C).

Altura del llit de rebliment	Fase B, BP	Fase C, prefiltrat+BP
	g biomassa/anell	g biomassa/anell
$1/3 \cdot h_0$	6.71±2.99	6.85±2.67
$2/3 \cdot h_0$	2.25±1.02	2.13±0.7
$3/3 \cdot h_0$	2.54±0.49	2.62±2.11

Si es comparen aquests valors amb els obtinguts per a l'alimentació contínua (Taula 6.6), es pot observar com solament s'apreciava un augment substancial de la biomassa en el primer terç de columna, de 4.33 a 6.85 g per anell per a les fases A i C respectivament. Aquest augment de la biomassa és atribuïble al creixement del biofilm per la degradació, principalment d'acetat d'n-butil, durant el llarg temps d'operació del biofiltre percolador. En canvi, en la resta del llit de rebliment no s'apreciava aquest efecte, doncs la quantitat de biomassa en l'últim terç de columna (zona on la disponibilitat d'acetat d'n-butil era molt menor) va disminuir lleugerament de 2.70 a 2.62 g per anell, també per a les fases A i C respectivament. En quant als resultats obtinguts amb la configuració BP o prefiltrat+BP, no s'observaren grans canvis respecte a la quantitat de biomassa acumulada al llarg del llit de rebliment.

A continuació es presenten algunes imatges realitzades amb el microscopi electrònic de rastreig on es poden observar imatges generals del biofilm (Figura 6.10b i c) en les quals s'observa l'estructura formada pel polímer extracel·lular; i

altres on s'aprecien els bacteris, en agrupació desordenada i ordenada (Figura 6.10a i d respectivament).

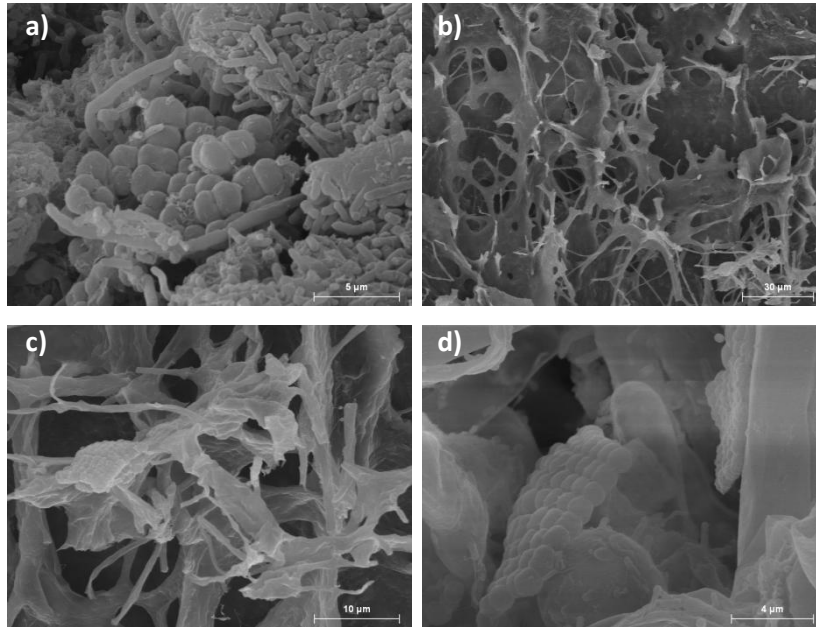


Figura 6.10. Imatges del biofilm mitjançant microscopi electrònic de rastreig per a l'alimentació discontinua de concentració oscil·lant durant els dies d'operació (a) 86, (b) i (c) 129 i (d) 180.

6.3 CONCLUSIONS

El tractament mitjançant un biofiltre percolador de laboratori d'un corrent d'aire contaminat amb una mescla de compost hidròfils i hidrofòbics (amb una composició en pes de 50% d'acetat d'n-butil, 25% de toluè i 25% de m-xilè), simulant la composició i patró de concentració de les emissions procedents d'una cabina tancada de pintat i envernissat automàtic d'una empresa de fabricació de moble, va demostrar que:

Sota condicions d'alimentació contínua i concentració constant es va complir el límit legal de gasos residuals de 75 mgCm^{-3} en el corrent d'eixida per a concentracions en el corrent d'entrada de 165 mgCm^{-3} i 15 segons de TRVB (CV de $39.6 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ amb una eficàcia d'eliminació del 53.5%). En aquestes condicions d'alimentació, l'eliminació del compost hidròfil, l'acetat d'n-butil era pràcticament total, produint-se principalment en el primer terç del llit de rebliment. L'eliminació dels dos composts hidrofòbics va ser més lenta i incompleta (un 26.5% i 18.4% per al toluè i m-xilè respectivament), produint-se penetració dels contaminants al llarg de tota la columna de rebliment. La influència de l'acetat d'n-butil sobre l'eliminació de toluè i m-xilè va quedar demostrada en eliminar el compost oxigenat de la mescla alimentada al biofiltre percolador, obtenint-s'hi majors capacitats d'eliminació d'ambdós composts aromàtics que en presència de l'acetat d'n-butil.

El rendiment del biofiltre percolador es va veure afectat en aplicar condicions d'alimentació discontinua de 16 hores diàries durant 7 dies a la setmana amb un patró al corrent d'entrada de concentració oscil·lant. Sota aquestes condicions el deteriorament del rendiment es va produir a causa de la disminució en l'eliminació de toluè i de m-xilè, que va empitjorar fins a valors inferiors al 10%. Únicament amb concentracions mitjanes d'entrada inferiors a 105 mgCm^{-3} (CV de $25.0 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ i 15 segons de TRVB) es va poder complir el valor límit d'emissió.

La instal·lació d'un filtre de carbó activat de 0.825 litres de capacitat precedint el bioreactor, va permetre complir el límit d'emissió, obtenint concentracions en el corrent d'eixida del biofiltre percolador inferiors a 75 mgCm^{-3} per a les mateixes condicions experimentals que les obtingudes sota un patró d'alimentació continu i de concentració constant (concentracions mitjanes d'entrada de 162 mgCm^{-3} , CV de $39.1 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ i 15 segons de TRVB). Aquest resultat demostra que la capacitat amortidora del carbó activat, amb desorció del contaminant de forma cíclica durant les interrupcions nocturnes en l'alimentació

de COV, pot ampliar la capacitat de tractament d'una instal·lació industrial de depuració.

Aquests resultats demostren que el biofiltre percolador és adequat per al tractament de les emissions discontinües i de concentració oscil·lant produïdes en les operacions de pintat i envernissat de la indústria del moble. Els resultats obtinguts permeten l'establiment de condicions d'operació adequades per al control de la unitat de biofiltre percolador a escala pilot a instal·lar en una empresa de fabricació de moble.

7. ELIMINACIÓ A ESCALA DE LABORATORI D'ESTIRÈ

L'estirè és un compost de gran importància en la indústria química que es troba entre els composts aromàtics de major volum de producció a nivell industrial. S'utilitza en moltes indústries químiques com és la de síntesi de polímers com el poliestirè, làtex d'estirè-butadiè, copolímers d'estirè, resines de polièster insaturades i gomes. L'alliberament d'estirè a l'atmosfera pot ocórrer en qualsevol punt de la manipulació d'estirè o dels seus productes: procés de síntesi, emmagatzematge, transport o utilització (Jorio *et al.*, 2000). També es pot emetre per altres vies com els abocaments industrials d'aigües residuals, i l'evaporació i piròlisi de poliestirè (Sorial *et al.*, 1998).

En els anteriors capítols s'ha estudiat la importància dels diferents paràmetres d'operació del biofiltre percolador en experiments realitzats a escala de laboratori i específicament per a uns contaminants determinats, tant composts oxigenats i aromàtics seleccionats com a model de la indústria flexogràfica i de la de fabricació de moble. Entre els principals paràmetres avaluats destaquen la càrrega volumètrica de contaminant, el temps de residència a volum buit de reactor, el cabal d'aigua de recirculació, el règim de reg i el control de la pèrdua de pressió al llarg de la columna per acumulació excessiva de biomassa. Així mateix, s'ha avaluat el comportament del biofiltre percolador en condicions habituals pròpies d'aquestes emissions industrials: mescles de contaminants, períodes sense alimentació de contaminant i corrents volumètrics d'aire amb un patró de contaminant de concentració oscil·lant.

En aquest capítol es presenta l'estudi de l'eliminació d'estirè en aire, compost representatiu de la indústria de síntesi i processament de polímers. L'experimentació es va realitzar mitjançant biofiltres percoladors a escala de laboratori sota condicions d'alimentació contínua i concentració estable d'estirè al corrent d'aire a tractar. Es va avaluar la influència en el rendiment del bioreactor de la càrrega volumètrica de contaminant i del temps de residència a volum buit de reactor. Així mateix, s'avaluà la influència de la font de nitrogen utilitzada en la dissolució de nutrients sobre el rendiment del procés, emprant dues dissolucions, una basada en urea i una altra en nitrat. Addicionalment, en aquest experiment es va implementar un procediment per a la determinació de la concentració cel·lular del biofilm al llarg del llit de rebliment. A continuació es presenta el pla de treball realitzat.

7.1 PLA DE TREBALL

Per a la realització dels experiments es van utilitzar dos biofiltres percoladors de laboratori operats en paral·lel, els quals han estat descrits al capítol 4 d'aquest treball. Ambdós bioreactors es van omplir amb 20 litres de rebliment desordenat de polipropilè de 25 mm de grandària (Flexiring, Koch-Glitsch B.V.B.A., Bèlgica). En una primera fase de l'experimentació es va avaluar la influència d'emprar dues fonts de nitrogen diferents (nitrat potàssic i urea) en el rendiment del biofiltre percolador, utilitzant un temps de residència a volum buit de reactor (TRVB) constant de 60 segons i incrementant la càrrega volumètrica de contaminant (CV) per sobre de la càrrega volumètrica crítica. En una segona fase, amb la dissolució de nutrients basada en la font de nitrogen que va proporcionar millors resultats, es va estudiar la influència del TRVB i de la càrrega volumètrica sobre el rendiment dels bioreactors. El règim de reg fixat va ser continu, utilitzant cabals d'aigua de recirculació entre 3 i 5 L min⁻¹, que es corresponen amb velocitats superficials d'entre 11 i 18 m h⁻¹.

7.1.1 Influència de la font de nitrogen en el rendiment del biofiltre percolador (fase A)

En aquesta primera fase de l'estudi es va avaluar el rendiment dels bioreactors utilitzant diferent font de nitrogen en la composició de la dissolució de nutrients de cadascun d'ells. En el primer biofiltre percolador (BP1) es va utilitzar una dissolució de nutrients basada en nitrat potàssic (dissolució B, Taula 4.8) i en el segon biofiltre percolador (BP2) una altra dissolució amb urea com a font de nitrogen (dissolució C, Taula 4.9), de mateixa relació nitrogen/fòsfor, concentració de nitrogen, micronutrients i igualment amortida a pH 7. La quantitat de dissolució de nutrients dosificada es va realitzar, en ambdós biofiltres percoladors, mantenint la mateixa relació massica carboni/nitrogen alimentat dins de l'interval entre 15 i 20. Song *et al.* (2003b) varen establir que la relació massica C/N necessària per tal que la concentració de nitrogen no fóra limitant en la degradació de toluè i p-xilè en un biofiltre percolador amb material ceràmic com a rebliment hauria de tenir un de 17. Un valor semblant, C/N de 18, ha estat utilitzat per diversos autors per al tractament d'estirè mitjançant biofiltres percoladors (Sorial *et al.*, 1998; Kim *et al.*, 2005). Addicionalment, per a evitar la nitrificació de l'amoni (producte de la hidròlisi de la urea) posteriorment a la purga setmanal de l'aigua del tanc de recirculació del BP2 s'hi afegia 1-alil-2-tiourea (Sigma Aldrich, EEUU) com a inhibidor de la nitrificació per tal de tenir una concentració a la dissolució de recirculació de 40 mgL⁻¹.

Els dos biofiltres percoladors varen treballar en paral·lel i a un únic temps de residència a volum buit de 60 segons. Es va realitzar el seguiment del seu rendiment aplicant i incrementant la mateixa càrrega volumètrica de contaminant en cadascun d'ells, des de 10 fins a 125 $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$, juntament amb el seguiment de la quantitat de biomassa adherida sobre la superfície de reblliment dels bioreactors. En aquest experiment es va implementar un procediment addicional de seguiment relacionat amb l'evolució del biofilm consistent en quantificar la concentració cel·lular al biofilm del BP2, escollit aquest com a bioreactor pilot de prova.

En la Taula 7.1 es mostra la planificació dels experiments, en la que cada etapa va tenir una duració mínima d'una setmana. En l'última etapa d'aquesta fase, etapa A-IX, es va canviar la dissolució de nutrients dosificada al BP1 de nitrat a urea, amb l'objectiu de preparar aquest bioreactor a la nova composició de nutrients a utilitzar en la següent fase de l'estudi.

Taula 7.1. Planificació de les condicions d'operació per a l'estudi de la influència de la font de nitrogen sobre el rendiment dels biofiltres percoladors (fase A).

Composició aliment: Estirè.

	A-I		A-II		A-III		A-IV		A-V	
	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2
TRVB, s	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
C_{entr} , mgCm^{-3}	167	167	250	250	333	333	417	417	583	583
CV, $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$	10	10	15	15	20	20	25	25	35	35
Diss. nutrients ^(a)	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C
Règim de reg	Continu									

	A-VI		A-VII		A-VIII		A-IX	
	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2
TRVB, s	60	60	60	60	60	60	60	60
C_{entr} , mgCm^{-3}	750	750	1083	1083	1583	1583	1167	2000
CV, $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$	45	45	65	65	95	95	70	120
Diss. nutrients ^(a)	B	C	B	C	B	C	C ^(b)	C
Règim de reg	Continu						Continu	

^(a) B: Dissolució B basada en nitrat, composició en la Taula 4.8.

C: Dissolució C basada en urea, composició en la Taula 4.9.

^(b) En aquesta etapa es va canviar la font de nutrients en el BP1 de nitrat a urea per a preparar aquest bioreactor per a la següent fase de l'estudi.

7.1.2 Influència de la càrrega volumètrica de contaminant i del temps de residència a volum buit en el rendiment del biofiltre percolador (fase B)

Aquesta segona fase de l'estudi es va realitzar a continuació de l'anterior i després de comprovar que el BP1 s'havia adaptat correctament a la dissolució de nutrients amb urea. Per tant, en aquesta fase, ambdós biofiltres percoladors van treballar utilitzant la mateixa dissolució de nutrients (dissolució C), basada en urea.

En aquesta fase, a diferència de l'anterior en la que no es va variar el temps de residència, es va avaluar tant la influència de la càrrega volumètrica com del temps de residència sobre el rendiment dels biofiltres percoladors. Per a realitzar aquests experiments el BP1 es va operar a 30 segons de TRVB, mentre que en el BP2 es va fixar un TRVB de 15 segons. En ambdós biofiltres percoladors la càrrega volumètrica es va incrementar successivament des de 20 fins a 100 $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$, i es va mantenir la mateixa quantitat de nutrients subministrada, amb una relació màssica de carboni/nitrogen alimentada de 15. També en ambdós bioreactors es va afegir setmanalment al tanc de recirculació 1-alil-2-tiourea com a inhibidor de la nitrificació per a obtenir una concentració al líquid de recirculació de 40 mgL^{-1} . En la següent taula es mostra la planificació per a cada etapa d'aquesta fase de l'estudi, en què les condicions d'operació es varen mantenir durant un període mínim d'una setmana.

Taula 7.2. Planificació de les condicions d'operació planificades per a l'estudi de la influència de la càrrega volumètrica i el temps de residència en el rendiment dels biofiltres percoladors (fase B).

Composició aliment: Estirè.

	B-I		B-II		B-III		B-IV		B-V	
	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2
TRVB, s	30	15	30	15	30	15	30	15	30	15
C_{entr} , mgCm^{-3}	167	83	333	167	500	250	667	333	833	417
CV, $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$	20	20	40	40	60	60	80	80	100	100
Nutrients	Dissolució C basada en urea (Taula 4.9)									
Règim de reg	Continu									

7.2 RESULTATS

7.2.1 Influència de la font de nitrogen en el rendiment del biofiltre percolador (fase A)

En aquest experiment, realitzat a un temps de residència constant de 60 segons, es va incrementar progressivament la càrrega volumètrica de contaminant des d'aproximadament $10 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ fins a $120 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$, sota unes condicions d'alimentació contínua sense interrupció (les 24 hores del dia els 7 dies de la setmana). El BP1 va treballar amb una dissolució de nutrients basada en nitrat com a font de nitrogen (dissolució B), mentre que el BP2 ho va fer amb una de composició idèntica, però amb urea com a font de nitrogen (dissolució C). En la Taula 7.3 es mostren les condicions d'operació i rendiment d'ambdós bioreactors durant aquesta fase d'estudi.

Taula 7.3. Condicions d'operació aplicades i rendiments obtinguts en l'estudi de la influència de la font de nitrogen (fase A). Mitjana dels valors junt amb la seua desviació estàndard.

Composició de l'aliment: Estirè.

	A-I		A-II		A-III		A-IV		A-V	
	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2
TRVB, s	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
$C_{entr} \text{ mgCm}^{-3}$	182±4	161±13	255±5	256±19	359±16	358±20	452±25	432±41	614±54	592±49
$C_{eix} \text{ mgCm}^{-3}$	71±11	18±8	12±4	24±19	20±0	50±6	20±8	29±9	37±2	44±9
$CV, \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$	11.0±0.3	9.6±0.8	15.3±0.3	15.2±1.1	21.6±1.0	21.4±1.2	27.2±1.5	25.8±2.4	36.9±3.3	35.3±3.0
$CE, \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$	10.5±0.2	8.5±0.3	14.6±0.5	13.8±1.6	20.4±1.0	18.4±1.6	26.0±1.8	24.0±2.6	34.7±3.3	32.7±2.9
EE, %	96.2±0.2	88.8±4.0	95.4±1.7	90.6±7.3	94.5±0.2	86.1±2.5	95.5±1.9	93.2±2.6	94.0±0.7	92.5±1.6
Dissolució nutrients ^(a)	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C
Règim de reg	Continu									

	A-VI		A-VII		A-VIII		A-IX	
	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2
TRVB, s	60	60	60	60	60	60	60	60
$C_{entr} \text{ mgCm}^{-3}$	801±65	794±58	1099±81	1095±74	1606±116	1574±62	1190±40	2009±62
$C_{eix} \text{ mg,C,m}^{-3}$	224±79	91±76	475±47	130±60	1097±39	744±109	273±130	1069±183
$CV, \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$	48.2±3.9	47.4±3.5	66.0±4.9	65.4±4.4	96.5±97.0	93.9±3.7	71.5±2.4	119.9±3.7
$CE, \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$	34.7±5.1	42.0±5.0	37.5±2.9	57.6±3.0	30.6±5.7	49.5±5.8	55.1±6.5	56.1±10.5
EE, %	72.2±9.2	88.7±9.3	56.8±2.3	88.3±4.9	31.5±3.6	52.7±6.4	77.2±10.5	46.8±8.8
Diss. Nutrients ^(a)	B	C	B	C	B	C	C ^(b)	C
Règim de reg	Continu						Continu	

^(a) B: Dissolució B, basada en nitrat, composició en la Taula 4.8.

C: Dissolució C, basada en urea, composició en la Taula 4.9.

^(b) En aquesta etapa es va canviar la font de nutrients en el BP1 de nitrat a urea per a preparar aquest bioreactor per a la següent fase de l'estudi.

Com es pot observar en el primer biofiltre percolador que utilitzava la dissolució de nutrients amb nitrat es van obtenir eficàcies d'eliminació relativament elevades, superiors al 94.0%, fins a càrregues volumètriques de $36.9 \text{ gCm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (etapes A-I a A-V). En el mateix període d'operació, el segon biofiltre percolador, que utilitzava urea com a font de nitrogen, també va tenir rendiments elevats, amb valors entre el 86.1 i 93.2%, però lleugerament inferiors als assolits pel BP1. A partir de l'etapa A-VI l'eficàcia d'eliminació del BP1 va disminuir de forma progressiva en les següents etapes d'operació, des del 72.2% fins a assolir un valor mínim del 31.5% per a la màxima càrrega volumètrica aplicada de $96.5 \text{ gCm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (etapa A-VIII). En canvi, en el BP2 es va mantenir una eficàcia d'eliminació relativament elevada a l'etapa A-VII en què es va alimentar una CV de $65.4 \text{ gCm}^{-3} \text{ h}^{-1}$, que va començar a disminuir a partir de càrregues volumètriques aplicades superiors a $93.9 \text{ gCm}^{-3} \text{ h}^{-1}$, assolint un valor mínim d'eliminació del 46.8% per a la màxima CV alimentada de $119.9 \text{ gCm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (etapa A-IX). A continuació en la Figura 7.1 es mostra la variació de la capacitat d'eliminació amb la càrrega volumètrica alimentada durant aquesta fase d'estudi (fase B), en la que les barres indiquen la desviació estàndard.

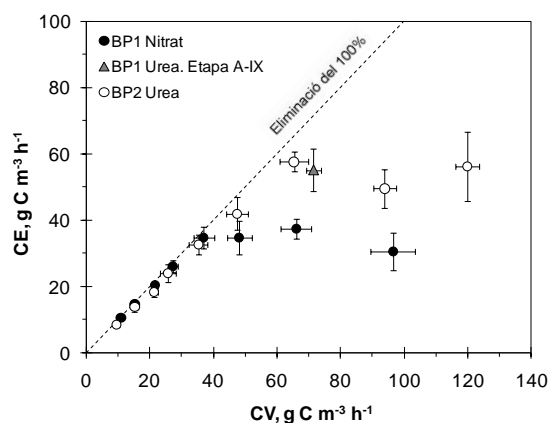


Figura 7.1. Valors mitjans de la capacitat d'eliminació (CE) front a la càrrega volumètrica (CV) en funció de la font de nitrogen (fase A). TRVB 60 segons.

En el gràfic s'observa el diferent comportament d'ambdós biofiltres percoladors. Fins a una càrrega volumètrica d'aproximadament $40 \text{ gCm}^{-3} \text{ h}^{-1}$, tant en un com en l'altre es varen obtenir eficàcies d'eliminació pròximes al 100%. El BP2 mantenia elevades eficàcies d'eliminació fins a càrregues volumètriques de $65 \text{ gCm}^{-3} \text{ h}^{-1}$, en què es va obtenir la seua màxima capacitat d'eliminació de contaminant amb un valor de $57.6 \text{ gCm}^{-3} \text{ h}^{-1}$. En canvi, en el BP1 es va obtenir una

càrrega volumètrica crítica de $36.9 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ valor molt pròxim a la capacitat d'eliminació màxima de $37.5 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ assolida.

Aquest mateix efecte va ser observat per Jorio *et al.* (2000) en el tractament d'estirè mitjançant biofiltres convencionals, estudi en el qual s'avaluava la influència de la font de nitrogen (amoni i nitrat) en el rendiment dels bioreactors. Els autors varen obtenir una capacitat d'eliminació màxima d'estirè de $130 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ a una CV de $151 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ i a 25 segons de TRVB per al biofiltre que utilitzava amoni en la dissolució de nutrients. En canvi, amb el biofiltre que utilitzava nutrients basats en nitrat com a font de nitrogen, la capacitat d'eliminació màxima que es va assolir va ser de $46 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ per a una CV de $69 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ i un TRVB de 127 segons. Altre exemple en què s'ha observat aquesta major eliminació de contaminant amb amoni com a font de nitrogen és el realitzat per Kopchynski i Maier (1996) en la degradació d'hexà mitjançant biofiltres percoladors. Els autors varen obtenir velocitats d'eliminació d'hexà compreses entre 0 i 4.28 mgh^{-1} per al biofiltre percolador alimentat amb nitrat, i entre 9.46 i 13.46 mgh^{-1} per al que va treballar amb amoni com a font de nitrogen. Aquest augment en l'eliminació pot ser atribuïble a què l'amoni és una font de nitrogen més fàcilment assimilable que el nitrat per a la majoria d'organismes (Grady *et al.*, 1999).

Finalment, en l'última etapa d'aquesta fase (A-IX), es va canviar la font de nitrogen utilitzada en el BP1 de nitrat a urea, i es pot observar com la capacitat d'eliminació va augmentar fins a un valor de $55.1 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$. Aquest valor es trobava dins la variació de capacitats d'eliminació obtingudes per al BP2, demostrant una ràpida adaptació de la biomassa al canvi de la font de nitrogen.

La penetració de l'estirè al llarg del llit de reblliment es pot avaluar a partir de la Figura 7.2, en la que es mostren els perfils d'eliminació per a ambdós biofiltres percoladors durant les etapes A-I a A-VI.

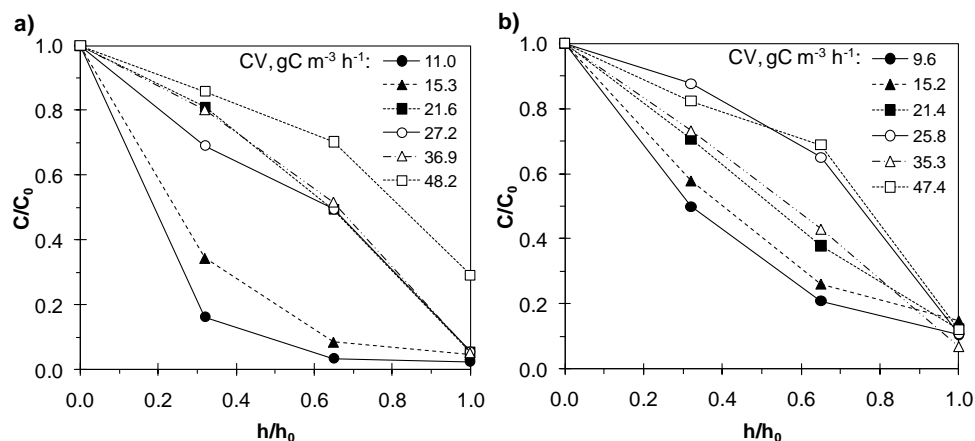


Figura 7.2. Perfils d'eliminació d'estirè al llarg del llit de rebliment per al (a) BP1 (Nitrat) i (b) BP2 (Urea). TRVB 60 segons.

En la figura es pot observar com en el BP1 per a les càrregues volumètriques inferiors d'11.0 i de 15.3 $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ l'eliminació d'estirè es produïa principalment en el primer terç del llit de rebliment, i tot el contaminant era eliminat en els primers dos terços del llit. En canvi, per a càrregues volumètriques superiors l'estirè penetrava a través de tota la columna del bioreactor, produint-se una major eliminació de contaminant en l'últim terç del llit i mantenint elevades eficàcies d'eliminació globals fins a una CV de 48.2 $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ en què s'observà una fuga de contaminant. Utilitzant urea com a font de nitrogen, (BP2), malgrat que les tendències observades van ser similars a les presentades per al BP1, no s'apreciaren diferències tan significatives en els perfils de concentració, obtenint uns perfils d'eliminació prou més lineals des de l'inici de l'operació. Aquest efecte podria indicar una distribució més homogènia de bacteris degradadors d'estirè en aquest segon reactor.

En la Figura 7.3 es mostra la variació de la producció de diòxid de carboni amb la capacitat d'eliminació de contaminant per a les distintes capacitats d'eliminació obtingudes durant aquesta fase d'estudi i per a cada biofiltre percolador, on les barres indiquen la desviació estàndard. En el BP2, que era el que presentava capacitats d'eliminació més elevades, també es van obtenir valors superiors de producció de CO_2 , així com una relació de CO_2 produït per capacitat d'eliminació de contaminant superior.

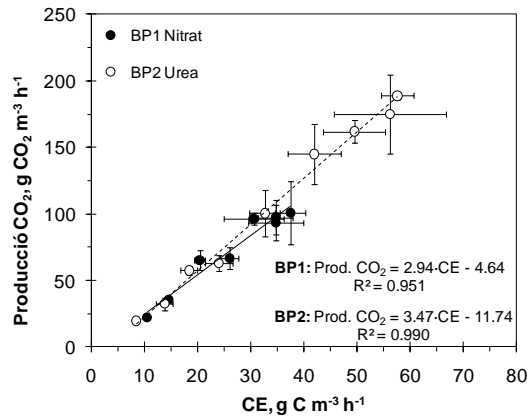


Figura 7.3. Producció de CO₂ front a la capacitat d'eliminació (CE) per al (a) BP1 i (b) BP2. TRVB 60 segons.

Assumint que les pèrdues de carboni orgànic i inorgànic amb la purga d'aigua del tanc de recirculació eren negligibles, el rendiment cel·lular obtingut per al biofiltre percolador que utilitzava nitrat, va ser de 0.20 ± 0.07 grams de C de biomassa produïda per gram de C d'estirè eliminat. D'altra banda, el coeficient cel·lular per al BP2 que treballava amb urea va ser sensiblement inferior, de 0.05 ± 0.03 grams de C de biomassa produïda per gram de C d'estirè eliminat. Aquesta diferència en el coeficient de rendiment cel·lular, que implica una menor síntesi de biomassa per compost degradat quan s'utilitza urea com a font de nitrogen (BP2), es va veure reflectida en una menor densitat de biofilm, tal i com es presentarà posteriorment.

El resultat del rendiment cel·lular obtingut al BP2 coincideix amb el que varen determinar Hwang *et al.* (2008) en l'estudi de la degradació d'estirè en un biofiltre percolador mitjançant un cultiu pur de *Brevibacillus* sp., utilitzant una dissolució de nutrients basada en sulfat amònic com a font de nitrogen. També Jang *et al.* (2004) varen obtenir un rendiment cel·lular similar, de 0.06 grams de C de biomassa produïda per gram de C d'estirè eliminat en un biofiltre amb material ceràmic com a rebliment i utilitzant el bacteri aïllat *Pseudomonas* sp. SR-5 i sulfat amònic com a font de nitrogen. D'altra banda, Sorial *et al.* (1998), en el tractament d'emissions d'estirè mitjançant un biofiltre percolador amb terra de diatomees com a rebliment i una dissolució de nutrients basada en nitrat sòdic, varen obtenir un coeficient de rendiment cel·lular de 0.15 grams de C de biomassa produïda per gram de C d'estirè eliminat, similar al valor obtingut en aquest treball en l'operació del BP1 amb nitrat com a font de nitrogen.

Al capítol 6 anterior també es va obtenir una correlació lineal entre la producció de diòxid de carboni i la capacitat d'eliminació d'acetat d'n-butil, toluè i m-xilè (Figura 6.3). Per tant, el seguiment de la producció de diòxid de carboni pot utilitzar-se com a un paràmetre indirecte de l'avaluació del rendiment del bioreactor.

7.2.1.1 Seguiment del biofilm

A continuació es presenten els resultats relatius al seguiment del biofilm. En la Figura 7.4 es representa l'evolució de la quantitat de biomassa per anell de reblliment per a cada terç del llit dels dos biofiltres percoladors. La quantitat de biomassa per gram d'anell al BP2 va ser sensiblement inferior a l'obtinguda al BP1, fins i tot amb valors de capacitat d'eliminació més elevats. Aquest fet corrobora els resultats de rendiment cel·lular mostrats anteriorment, inferiors amb l'ús d'urea com a font de nitrogen. A més a més, cal destacar que a banda de l'estalvi econòmic que suposa l'ús d'urea front al nitrat, es previndrien els potencials problemes d'obturació del llit de reblliment durant prolongats temps d'operació.

Es pot observar com la distribució de biomassa al llarg de tot el llit de reblliment va ser més homogènia quan s'emprà com a font de nitrogen urea (BP2) en compte de nitrat (BP1), la qual cosa està relacionada amb els perfils d'eliminació mostrats a la Figura 7.2b, els quals eren més lineals en el cas del BP2 que en el BP1. Rene *et al.* (2009) varen obtenir un perfil de concentracions d'estirè lineal al llarg del llit de perlita d'un biofiltre. Aquests perfils lineals no es troben sempre en l'operació de biofiltres i biofiltres percoladors, i els autors, també el van atribuir a la relativament homogènia distribució de biomassa al llarg de tot el llit de reblliment.

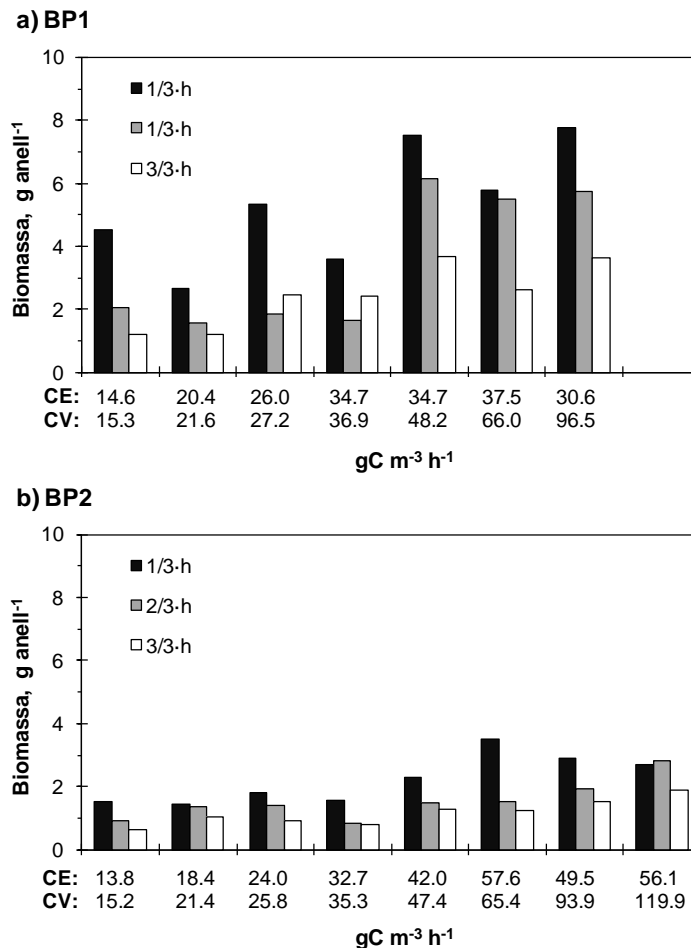


Figura 7.4. Seguiment de la quantitat de biomassa al llit de rebliment per al (a) BP1 i (b) BP2. TRVB 60 segons.

Respecte a les pèrdues de pressió a través de les columnes dels biofiltres percoladors, aquestes es varen controlar perfectament amb valors per baix dels 60 Pam^{-1} durant la major part de l'operació. El valor màxim obtingut al BP1, amb més quantitat de biomassa, va ser de 314 Pam^{-1} , mentre que per al BP2 va ser de 194 Pam^{-1} .

En aquest experiment es va enllestir un procediment de determinació de concentració cel·lular al biofilm mitjançant una tècnica de recompte cel·lular directe basat en la tinció amb fluorocroms. El protocol experimental, descrit al capítol 4 d'aquest treball, és una adaptació del desenvolupat per l'equip

d'investigació per a biofiltres convencionals (Álvarez-Hornos, 2009). Es va seleccionar el BP2 com a bioreactor pilot per a determinar la concentració cel·lular tant de les cèl·lules viables com de les no viables, però a causa de l'elevada concentració de cèl·lules no viables presents en les mostres de biofilm la seua determinació finalment no es va realitzar.

Pel que respecta a les cèl·lules viables, el recompte cel·lular realitzat per a cada terç del llit de rebliment i per a les distintes etapes es trobava dins del mateix ordre de magnitud, al voltant de $10^9 - 10^{10}$ bacteris g^{-1} de biofilm. La desviació estàndard de les mesures estigué compresa entre l'1.7 i el 28.6%, amb un valor mitjà del 17.0%. En la Figura 7.5 es mostra l'evolució de la concentració de cèl·lules viables per gram de biofilm humit amb la capacitat d'eliminació i càrrega volumètrica de contaminant per al BP2 que emprava urea com a font de nitrogen.

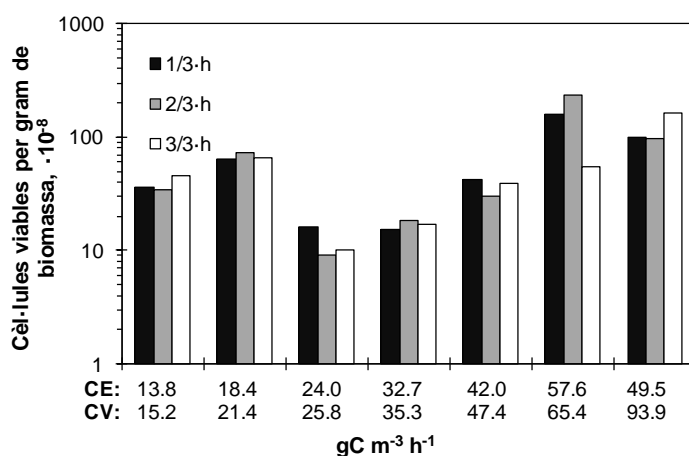


Figura 7.5. Concentració de cèl·lules viables per gram de biofilm al llarg del llit de rebliment durant l'operació del BP2.

Per a les diferents CV aplicades la concentració cel·lular al llarg de tot el llit de rebliment va ser prou homogènia, la qual cosa es pot relacionar amb les tendències lineals obtingudes en el perfil d'eliminació i en la distribució de biomassa. L'evolució de la concentració cel·lular va augmentar conforme incrementava la capacitat d'eliminació de contaminant, excepte en la transició entre les etapes A-III i A-IV, en què la concentració cel·lular va disminuir notablement a pesar què la càrrega volumètrica va augmentar lleugerament. Aquesta disminució en la concentració de cèl·lules viables no es va veure reflectida en una davallada del rendiment del biofiltre percolador, més bé al contrari, va

incrementar la capacitat d'eliminació de contaminant. Per tant, aquesta disminució de concentració de bacteris viables podria ser atribuïble a una menor diversitat de la població microbiana, causada per la mort de part dels bacteris presents en el biofilm; i l'especificació dels bacteris viables va mantenir, i fins i tot augmentar, la capacitat d'eliminació d'estirè. A l'última etapa, la càrrega volumètrica aplicada més elevada va causar una lleugera disminució de la concentració cel·lular, el que pot indicar un efecte advers en la biomassa quan aquesta està exposada a concentracions d'estirè elevades. Tresse *et al.* (2003) en la depuració de toluè en aire en un biofiltre percolador amb rebliment desordenat de polipropilè de 15 mm de grandària varen determinar, mitjançant tinció amb fluorocroms, concentracions cel·lulars d' $1.1 \cdot 10^{10}$ bacteris per anell de rebliment, valor molt similar als obtinguts en el BP2 d'aquest treball: $9.1 \cdot 10^8 - 5.5 \cdot 10^{10}$ bacteris per anell, amb un valor mitjà d' $1.1 \cdot 10^{10}$ bacteris per anell.

En la Figura 7.6 es pot observar una imatge de microscòpia electrònica de rastreig obtinguda dels sòlids del tanc de recirculació d'ambdós reactors el dia de la inoculació amb fang activat. Els sòlids es van separar de la fase líquida mitjançant centrifugació a 5400 rpm durant 8 minuts. En les dues imatges es poden observar els bacteris aglomerats, imatges molt similars entre sí ja que es va utilitzar el mateix fang activat com a inòcul en tots dos biofiltres percoladors. En la Figura 7.7 es mostren unes imatges del biofilm on es poden observar exemples del biofilm desenvolupat en ambdós biofiltres percoladors. Comparant aquesta darrera figura amb la Figura 7.6, es poden observar tant restes de polímer extracel·lular com la població bacteriana que va evolucionar amb bacteris de forma allargada i esfèrica.

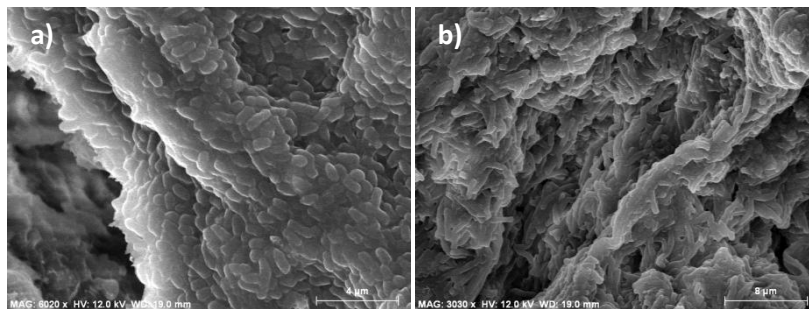


Figura 7.6. Imatges mitjançant microscòpia electrònica de rastreig dels sòlids en el tanc de recirculació el dia de la inoculació dels biofiltres percoladors per al (a) BP1 i (b) BP2.

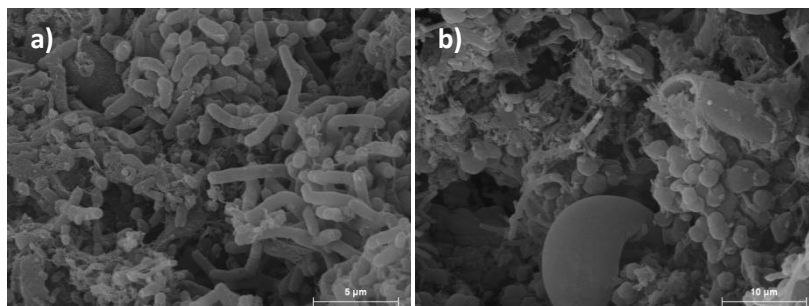


Figura 7.7. Imatges mitjançant microscòpia electrònica de rastreig del biofilm durant la fase d'operació A-VI en el (a) BP1 i (b) BP2.

7.2.1.2 Qualitat de l'aigua de recirculació

En l'operació dels biofiltres percoladors durant aquest estudi la qualitat del líquid de recirculació es va mesurar un dia a la setmana. La mesura es va realitzar prèviament a la purga setmanal, el volum de la qual va variar depenent de la concentració de sòlids en suspensió i d'oxigen en l'aigua de recirculació. En la Taula 7.4 es mostren els valors mitjans dels paràmetres fisicoquímics mesurats al tanc de recirculació, en el qual es va mantenir un volum total de 10 litres.

Taula 7.4. Valors mitjans amb la seua desviació estàndard de la qualitat de l'aigua de recirculació durant l'estudi de la influència de la font de nitrogen en el rendiment dels bioreactors (fase A).

	BP1	BP2
Dissolució nutrients	B (Nitrat)	C (Urea)
DQO_{solr}, mgL⁻¹	210±109	487±409
N_{Totalr}, mgNL⁻¹	59±55	217±138
SS, mgL⁻¹	1862±1442	1732±921
pH	8.72±0.20	8.18±0.35
Conductivitat, mScm⁻¹	6.54±2.38	3.00±1.14
T, °C	21.2±2.1	21.9±2.1

L'ús de nitrat com a font de nitrogen va resultar en valors de la DQO soluble inferiors als obtinguts amb urea, encara que les concentracions d'estirè en fase gas varen ser superiors, sobretot a càrregues volumètriques elevades. En qualsevol cas els valors de la DQO soluble obtinguts en el BP2 varen representar

menys de l'1.8% de l'estirè alimentat setmanalment, amb un valor mitjà de l'1%. En quant a la concentració de nitrogen a l'aigua de recirculació, el BP2 va presentar valors superiors, la qual cosa es pot relacionar amb el menor coeficient de rendiment cel·lular obtingut amb aquest biofiltre percolador respecte el del BP1. Assumint que el contingut en nitrogen en la biomassa és del 12%, segons la seua composició elemental típica de $C_5H_7O_2N$ (Tchobanoglous *et al.*, 2003), la relació entre el carboni eliminat i el nitrogen consumit va ser de 88 i 22 $gCgN^{-1}$ per al BP2 i BP1 respectivament. Aquest menor consum de nitrogen explicaria perquè la concentració d'aquest element al tanc de recirculació va ser major en el BP2 que en el BP1.

La concentració de sòlids en suspensió en ambdós tancs fou relativament elevada a causa de despreniments puntuals de biomassa, així com del creixement cel·lular de biomassa en suspensió. Va ser per aquest motiu que es va fixar un règim de reg continu per tal de mantenir condicions aeròbies al tanc de recirculació. En tenir els dos biofiltres percoladors concentracions de sòlids en suspensió similars, el millor rendiment observat en el BP2 no pot associar-se a una major contribució en l'eliminació de la fase en suspensió, com tampoc a la temperatura d'operació, la mateixa per als dos bioreactors. Pel que respecta als valors de pH i conductivitat, aquests es varen mantenir dins l'interval òptim per a l'operació dels biofiltres percoladors.

7.2.2 Influència de la càrrega volumètrica de contaminant i del temps de residència a volum buit en el rendiment del biofiltre percolador (fase B)

A continuació de l'experiment desenvolupat en la fase anterior es va procedir a avaluar la influència de la càrrega volumètrica de contaminant juntament amb el temps de residència a volum buit de reactor. Per a dur a terme aquests experiments es va utilitzar una única dissolució de nutrients, la basada en urea com a font de nitrogen (dissolució C), que en la fase anterior havia donat millors resultats amb majors capacitats d'eliminació d'estirè i menor acumulació de biomassa sobre el llit de rebliment. El canvi de la font de nutrients de nitrat a urea realitzat en el BP1 durant l'última etapa de la fase anterior havia demostrat que aquest biofiltre percolador s'havia adaptat perfectament a la nova font de nitrogen, assolint capacitats d'eliminació similars a les del BP2, i habilitant el seu ús en aquestes condicions per a l'estudi de la fase B. Per tant, en l'operació del BP1 es va utilitzar un TRVB de 30 segons i en el BP2 un de 15 segons, incrementant successivament la càrrega volumètrica d'estirè en ambdós biofiltres percoladors

des d'aproximadament 20 fins a 100 $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$. En la Taula 7.5 es detallen les condicions d'operació aplicades i els rendiments obtinguts en cada etapa d'aquesta fase d'experimentació, cadascuna de les quals es va mantenir durant un període de temps mínim d'una setmana.

Taula 7.5. Condicions d'operació aplicades i rendiments obtinguts en l'estudi de la influència de la càrrega volumètrica de contaminant i del TRVB (fase B). Mitjana dels valors junt amb la seua desviació estàndard.

Composició de l'aliment: Estirè.

	B-I		B-II		B-III		B-IV		B-V	
	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2
TRVB, s	30	15	30	15	30	15	30	15	30	15
$C_{\text{ent}}, \text{mgCm}^{-3}$	181±12	85±4	332±22	161±8	540±42	256±18	686±13	348±23	849±5	417±9
$C_{\text{eix}}, \text{mgCm}^{-3}$	21±5	39±7	68±10	88±12	99±11	135±17	348±35	237±17	381±25	327±23
$CV, \text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$	21.7±1.4	19.9±0.9	39.8±2.6	38.1±1.8	64.6±5.1	60.5±4.3	82.1±1.5	82.1±5.5	101.6±0.6	98.3±2.1
$CE, \text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$	19.2±1.5	10.8±1.6	31.6±3.5	17.4±2.7	52.8±4.4	28.5±2.9	40.4±3.1	26.4±2.6	55.9±3.2	21.3±6.6
EE, %	88.4±2.6	54.3±7.7	79.2±4.1	45.8±6.7	81.7±1.5	47.3±4.9	49.3±4.3	32.1±2.3	55.0±3.0	21.6±6.4
Nutrients	Dissolució C basada en urea (composició en la Taula 4.9)									
Règim de reg	Continu									

Es pot observar com aplicant càrregues volumètriques similars, la utilització d'un temps de residència de 30 segons permetia obtenir majors capacitats d'eliminació que l'ús d'un TRVB de 15 segons. En l'operació del BP1 a 30 segons de temps de residència es varen obtenir eficàcies d'eliminació superiors al 49% durant tot l'interval de càrregues volumètriques aplicades, i superiors al 81% per a càrregues inferiors a 64.6 $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ (etapa B-III). D'altra banda, en el BP2, a 15 segons de TRVB es varen obtenir eficàcies d'eliminació al voltant del 50% per a càrregues volumètriques inferiors a 60 $\text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ (etapa B-III). En la Figura 7.8 s'ha representat la càrrega volumètrica front a la capacitat d'eliminació de contaminant en funció del temps de residència a volum buit de reactor, en la qual s'han inclòs les dades corresponents al TRVB de 60 segons, dades obtingudes en la fase anterior amb el BP2 que havia utilitzat urea com a font de nitrogen. Les barres del gràfic representen la desviació estàndard dels valors mitjans.

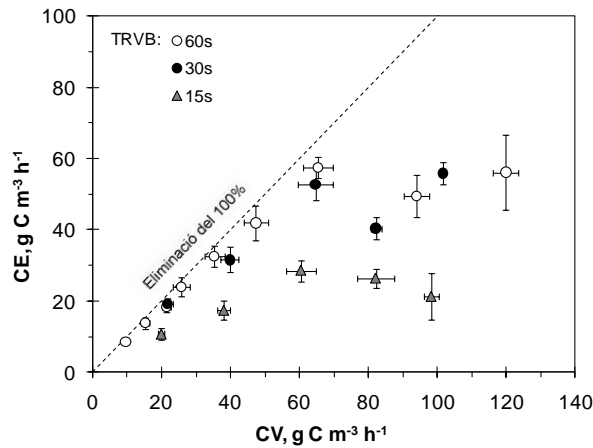


Figura 7.8. Valors mitjans de la capacitat d'eliminació (CE) front a la càrrega volumètrica (CV) en funció del TRVB per a l'operació dels biofiltres percoladors amb la dissolució de nutrients basada en urea.

L'operació del biofiltre percolador a TRVB de 60 o 30 segons va proporcionar capacitats d'eliminació similars, lleugerament superiors amb 60 segons, obtenint en ambdós casos una càrrega volumètrica crítica d'aproximadament $65 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$. En canvi, la utilització d'un TRVB de 15 segons va resultar en capacitats d'eliminació sensiblement menors. Aquest fet es pot relacionar en la forma predominant que adopten les expressions cinètiques en funció de les concentracions de contaminant. Per a concentracions suficientment elevades la cinètica que governa el procés és habitualment d'ordre zero, assolint-se la capacitat d'eliminació màxima. Quan les concentracions disminueixen suficientment, la cinètica que controla el procés és de primer ordre. En una situació intermitja l'ordre global de la cinètica del procés es pot considerar entre 0 i 1. Tal com s'observa a la Figura 7.8 per a càrregues volumètriques superiors a $60 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$, i a partir de 30 segons de TRVB, es va assolir la capacitat màxima d'eliminació i, per tant, es podria considerar una cinètica d'ordre zero. En canvi, els resultats per a 15 segons de TRVB, amb les menors concentracions al corrent d'entrada, suggeriria que no es va assolir aquesta capacitat d'eliminació màxima (Cox i Deshusses, 2001). En la figura es pot observar com per a cada temps de residència aplicat i en el mateix interval de càrrega volumètrica de contaminant, entre 60 i $70 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$, es varen obtenir les capacitats màximes d'eliminació, assolint uns valors de 57.6, 52.8 i $28.5 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$, amb unes eficàcies d'eliminació del 88.3, 81.7 i 47.3% per a 60, 30 i 15 segons de TRVB respectivament.

Sorial *et al.* (1998) en un biofiltre percolador amb terra de diatomees com a rebliment van obtenir una eficàcia d'eliminació d'estirè superior al 99% per a càrregues volumètriques inferiors a $43 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ a un TRVB de 60 segons. En aquest mateix estudi disminuint el TRVB fins a 40 segons, es van obtenir eficàcies d'eliminació entre el 97 i 99% per a càrregues volumètriques d'estirè per baix de $63 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$, resultats comparables als presentats en aquest treball. D'altra banda, Paca *et al.* (2001) utilitzant quatre biofiltres en sèrie amb perlita com a rebliment varen obtenir unes eficàcies d'eliminació d'estirè superiors al 90% per a CV de $129 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ treballant a un TRVB total de 13 segons, resultats sensiblement superiors als mostrats en aquest capítol per a un TRVB similar (15 segons).

En la Figura 7.9 es representen els valors mitjans de l'eficàcia d'eliminació de contaminant front a la concentració d'estirè en el corrent d'entrada per a tots els experiments realitzats amb la dissolució de nutrients basada en urea. Es pot observar l'efecte advers que el temps de residència de 15 segons tenia sobre el rendiment del procés, ja que la seua aplicació va impedir la depuració amb elevades eficàcies d'eliminació per a qualsevol concentració d'estirè al corrent d'entrada. Va ser necessari un temps de residència mínim de 30 segons per a poder degradar aquest contaminant amb eficàcies d'eliminació per sobre del 80%. En qualsevol cas, un augment del temps de residència a 60 segons va permetre incrementar el límit de concentració d'estirè al corrent d'entrada que es podia depurar mantenint elevades eficàcies d'eliminació, pràcticament duplicant-lo passant de 600 a 1100 mgCm^{-3} . Aquests resultats es poden explicar pel fet que a menors TRVB el temps de contacte entre el contaminant i els microorganismes no és suficient per a què es produïska la degradació. Per tant, amb temps de residència majors s'obtenen eficàcies d'eliminació més elevades, tal com Li *et al.* (2008) observaren en l'eliminació de toluè en biofiltres percoladors amb material ceràmic com a rebliment.

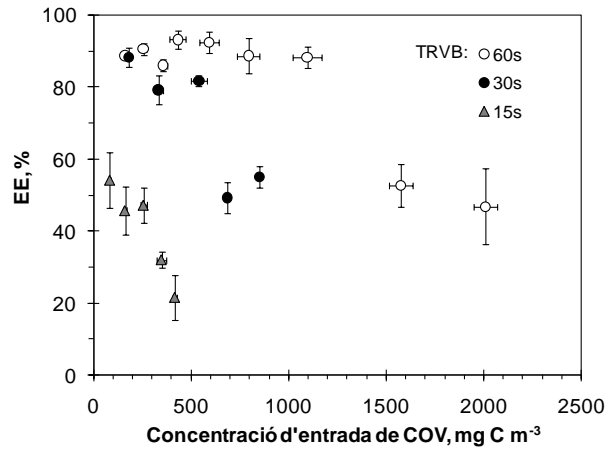


Figura 7.9. Valors mitjans de l'eficàcia d'eliminació (EE) front a la capacitat d'eliminació de contaminant (CE) en funció del TRVB per a l'operació dels biofiltres percoladors amb la dissolució de nutrients basada en urea.

Per als experiments realitzats amb urea, en la Figura 7.10 es mostra la variació de la producció de CO₂ amb la capacitat d'eliminació de contaminant on les barres indiquen la desviació estàndard.

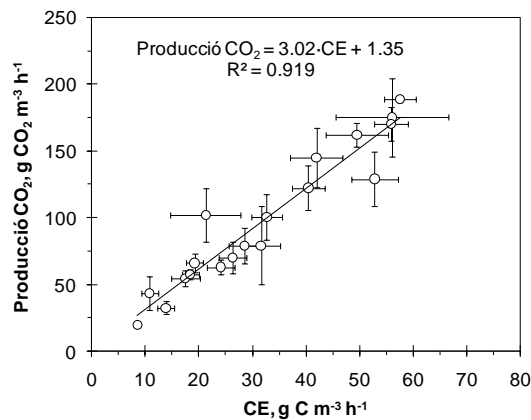


Figura 7.10. Valors mitjans de la producció de CO₂ front a la capacitat d'eliminació (CE) per al (a) BP1 i (b) BP2.

Es pot observar com existeix una bona correlació entre ambdós paràmetres, amb una major producció de CO₂ conforme incrementa la capacitat d'eliminació. Es varen obtenir valors similars de producció de diòxid de carboni als

corresponents a l'anterior fase de l'estudi, la qual cosa corrobora que aquest paràmetre pot ser utilitzat com a paràmetre fàcilment mesurable i indicatiu, amb certa variabilitat però en qualsevol cas vàlid, del rendiment del biofiltre percolador.

7.2.2.1 Seguiment del biofilm

La quantitat de biomassa per anell que es va obtenir durant aquesta fase d'estudi es mostra, per als dos biofiltres percoladors, en la Figura 7.11.

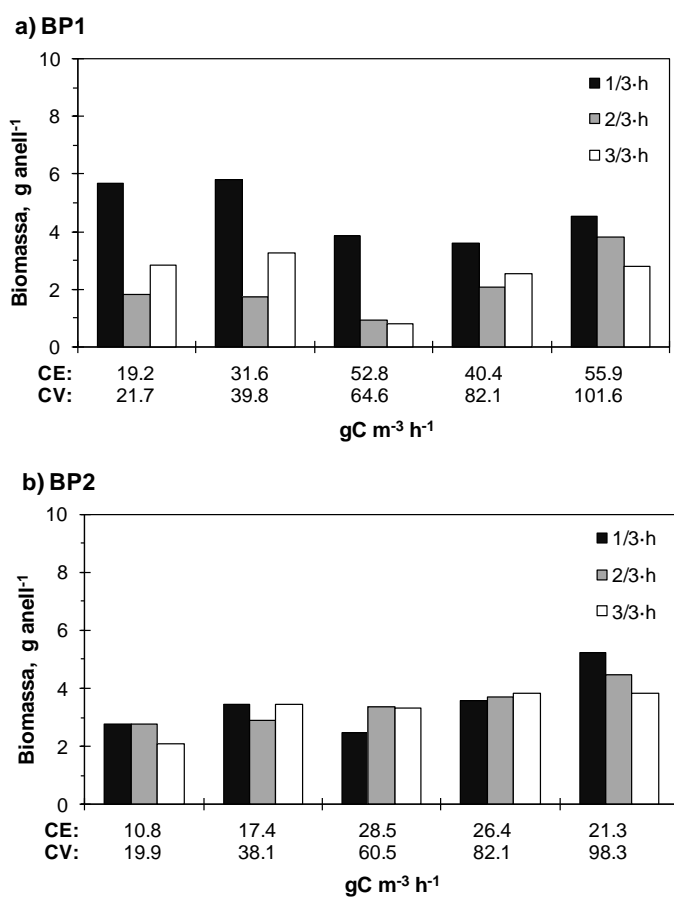


Figura 7.11. Seguiment de la quantitat de biomassa al llit de reblliment durant la fase B per al (a) BP1, TRVB 30 segons; i (b) BP2, TRVB 15 segons.

En la Figura 7.11a es pot observar com durant les primeres etapes la quantitat de biomassa del BP1 va disminuir considerablement, i en especial per al primer terç de la columna del bioreactor, en utilitzar urea en la dissolució de nutrients respecte a l'ús de nitrat de l'anterior fase (Figura 7.4a). En quant a la distribució de biomassa, una major disponibilitat de substrat en les parts elevades del llit de rebliment, obtinguda amb càrregues volumètriques elevades al BP1 i per a tot l'interval d'operació al BP2, va estar relacionada amb una distribució més homogènia de biomassa al llarg de tota la columna.

Respecte a la pèrdua de pressió, la utilització d'un temps de residència menor al BP2, i per tant un cabal volumètric d'aire el doble que l'introduït al del BP1 amb un TRVB de 30 segons, va ocasionar una major pèrdua de pressió a través del llit de rebliment. Els valors màxims assolits varen ser de 95 i 229 Pa m⁻¹ per al BP1 i BP2 respectivament, sense que afectaren al correcte funcionament d'ambdós bioreactors. No s'observaren problemes d'obturació del llit de rebliment, causades pel baix coeficient de rebliment cel·lular.

En la Figura 7.12 es presenten dues imatges del biofilm obtingudes mitjançant microscòpia electrònica de rastreig, on es poden observar els bacteris presents al biofilm d'ambdós bioreactors, junt amb fragments filamentosos de polímer extracel·lular. En ambdues imatges s'observen, com en les mostrades a la Figura 7.7, la presència tant de bacteris de forma esfèrica com de forma allargada.

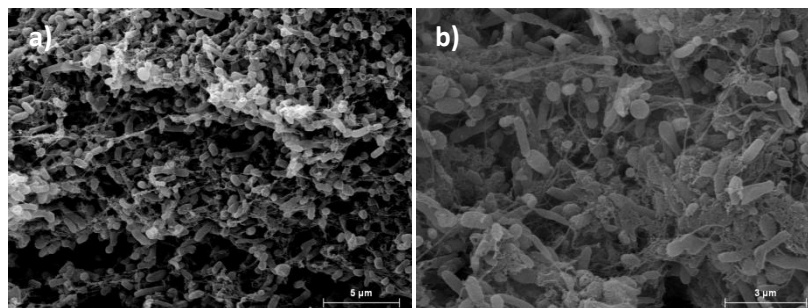


Figura 7.12. Imatges mitjançant microscòpia electrònica de rastreig del biofilm durant la fase d'operació B-III en (a) BP1 i (b) BP2.

7.2.2.2 Qualitat de l'aigua de recirculació

En aquesta fase de l'estudi, les purgues de l'aigua del tanc de recirculació es varen realitzar seguint el protocol de la fase anterior, en base a la concentració de sòlids en suspensió. En la Taula 7.6 es mostren els valors dels paràmetres

fisicoquímics mesurats al tanc de recirculació, en el qual es va continuar mantenint un total de 10 litres.

Taula 7.6. Valors mitjans amb la seua desviació estàndard de la qualitat de l'aigua de recirculació durant l'estudi de la influència de la càrrega volumètrica i del temps de residència en el rendiment dels bioreactors (fase B).

	BP1	BP2
DQO_{sol}, mgL⁻¹	2090±1156	726±468
N_{Total}, mgNL⁻¹	286±116	192±127
SS, mgL⁻¹	2966±2168	725±414
pH	8.12±0.30	8.19±0.11
Conductivitat, mScm⁻¹	2.72±0.69	2.35±0.95
T, °C	22.4±1.5	20.7±1.1

La DQO soluble obtinguda a l'aigua del tanc de recirculació del BP1 va ser sensiblement superior a la del BP2, aquest fet pot ser atribuïble a què les concentracions d'estirè al corrent d'entrada del BP1 varen ser el doble que les del BP2, provocant més absorció de contaminant en la fase líquida a causa d'una major força impulsora. No obstant, aquests elevats valors de la DQO en el BP1 varen representar en totes les etapes menys del 5.0% de la quantitat setmanal de contaminant alimentada, amb un valor mitjà del 3.4% per a tota la fase B. La concentració de nitrogen total en ambdós sistemes es va mantenir en excés. Les elevades concentracions de sòlids del BP1 estan associades a un major despreniment de la biomassa present al llit de rebliment, a causa que com ja s'ha comentat anteriorment, en canviar la font de nitrogen de nitrat a urea es va veure disminuïda la quantitat de biomassa sobre el llit en un període important d'experimentació. En el pH, conductivitat i temperatura no s'observaren diferències significatives entre ambdós bioreactors, amb valors adequats per al funcionament d'aquests reactors biològics.

7.3 CONCLUSIONS

Aquest capítol inclou els experiments realitzats mitjançant biofiltres percoladors de laboratori per al tractament d'aire contaminat amb estirè, compost model escollit com a habitual en la indústria de síntesi i processament de polímers. Aquests experiments es van dur a terme amb la finalitat d'avaluar la influència de la font de nitrogen utilitzada en la dissolució de nutrients sobre el rendiment i operació dels bioreactors; així com també es dissenyaren per a determinar el temps de residència mínim i la màxima càrrega volumètrica de contaminant que permetia mantenir elevades capacitats i eficàcies d'eliminació d'estirè. Dels resultats obtinguts, es pot concloure que:

L'ús d'urea com a font de nitrogen en la dissolució de nutrients dosificada al tanc de recirculació va proporcionar millors rendiments en el procés respecte la utilització de nitrat, amb una major càrrega volumètrica crítica per a la formulació de nutrients basada en urea ($65.4 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$) en comparació amb l'assolida amb nitrat ($36.9 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$).

La quantitat de biomassa acumulada sobre la superfície del rebliment va ser menor emprant nutrients amb urea, la qual cosa resulta important per a prevenir els problemes derivats de l'obturació del llit de rebliment en l'operació de biofiltres percoladors durant llargs períodes de temps. Amb nitrat, a banda d'assolir menors rendiments, es va obtenir més quantitat de biomassa per anell de rebliment, que no es va distribuir homogèniament al llarg de tot el llit, mentre que emprant urea la distribució de biomassa va ser relativament homogènia, resultant en perfils d'eliminació d'estirè lineals que indicaren un millor aprofitament del volum total de llit.

El biofiltre percolador que emprava urea com a font de nitrogen (BP2) es va seleccionar com a bioreactor pilot per a implementar un procediment de determinació de bacteris viables presents al biofilm mitjançant tinció amb fluorocroms. Aquest procediment es va posar en marxa amb èxit, corroborant que tant la distribució homogènia de biomassa com els perfils d'eliminació lineals estaven relacionats amb una densitat cel·lular relativament homogènia en tota la columna del bioreactor. La producció de diòxid de carboni és va correlacionar linealment amb la capacitat d'eliminació de contaminant, per la qual cosa el seguiment de la producció del diòxid de carboni es pot utilitzar com un paràmetre indirecte per a avaluar el rendiment del procés.

El temps de residència va tenir un marcat efecte sobre l'eliminació d'aquest compost. Va ser necessari un temps de residència mínim de 30 segons

per a poder degradar-lo amb eficàcies d'eliminació elevades sempre que la concentració estiguera per baix de 600 mgCm^{-3} . L'augment a 60 segons va permetre ampliar fins a quasi el doble el lílindar de concentració que es podia depurar eficaçment.

Considerant que la urea va proporcionar millor rendiment i control del procés, i que el seu cost econòmic és més competitiu que el del nitrat, es va concloure que aquesta és una opció adequada com a font de nitrogen per a la dissolució de nutrients a utilitzar en l'aplicació industrial de la tecnologia.

8. TRACTAMENT DE LES EMISSIONS DE COV PROCEDENTS DE LES OPERACIONS DE PINTAT I ENVERNISSAT D'UNA EMPRESA DE FABRICACIÓ DE MOBLES MITJANÇANT UNA UNITAT PILOT DE BIOFILTRE PERCOLADOR

Part d'aquest capítol ha estat publicat en:

Martínez-Soria, V., Gabaldón, C., Penya-roja, Palau, J., Álvarez-Hornos, F.J., Sempere, F., Soriano, C. (2009). *Performance of a pilot-scale biotrickling filter in controlling the volatile organic compound emissions in a furniture manufacturing facility*. J. Air Waste. Manage. Assoc., 59:998-1006.

Sempere, F., Martínez-Soria, V., Penya-roja, J.M., Izquierdo, M., Palau, J., Gabaldón, C. (2010). *Comparison between laboratory and pilot biotrickling filtration of air emissions from painting and wood finishing*. J. Chem. Technol. Biotechnol., 85:364-370.

La indústria de la fabricació de mobles és un dels sectors industrials que està afectat per la legislació ambiental relacionada amb les emissions a l'atmosfera de composts orgànics volàtils, a causa del contingut en dissolvents orgànics de la majoria de pintures i vernissos que s'utilitzen en el procés productiu. Aquests processos produeixen emissions caracteritzades per elevats cabals volumètrics d'aire amb concentracions de dissolvents relativament baixes.

A l'Estat Espanyol tal com indica el Reial Decret 117/2003 de 31 de gener de 2003, els valors límit d'emissions de COV en gasos residuals de les indústries de recobriments de fusta amb un consum de dissolvents superior a 15 tones a l'any han estat fixats en concentracions que oscil·len entre els 50 i 100 mgCm⁻³, depenent de l'aplicació del procés productiu i consum de dissolvents. A més a més, es considerarà que es compleixen els valors límit d'emissió segons es realitzen mesuraments continus o periòdics. En cas de mesuraments continus es compleixen els valors límits si cap de les mitjanes, obtingudes en condicions normals de 24 hores de funcionament normal, supera els valors límit d'emissió; i cap de les mitjanes horàries supera els valors límit en un factor superior a 1.5. En cas de mesuraments periòdics es considerarà que es compleixen els valors límit d'emissió si, en un exercici de supervisió, la mitjana de tots els mesuraments no supera els valors límit; i cap de les mitjanes d'una hora supera els valors límit d'emissió en un factor superior a 1.5.

El canvi del procés productiu i/o substitució dels dissolvents és la primera opció per a reduir les emissions atmosfèriques de COV i complir els requeriments legals. Tot i això, en aquells casos en què no siguin possibles aquests canvis, és necessari desenvolupar i utilitzar tecnologies econòmica i ambientalment viables per a depurar les emissions, com és el cas de la biofiltració mitjançant biofiltres percoladors.

Els biofiltres percoladors han estat utilitzats principalment a escala de laboratori, i hi ha pocs estudis amb prototips a escala pilot o escala industrial. És interessant mencionar i detallar algunes conclusions obtingudes en aplicar la tecnologia transferida a nivell de prototip:

- La idoneïtat i competitivitat per a l'eliminació de COV a escala industrial va ser demostrada per Popov *et al.* (2004) en el tractament d'emissions industrials d'una impremta flexogràfica.

- S'han observat i detallat els problemes d'operació (com el funcionament erroni del sistema de mostreig i els sensors de nivell d'aigua), així com les limitacions d'implementar la tecnologia a nivell industrial a causa de les emissions discontinües i de concentració variable que dificultaven l'establiment d'un biofilm estable (Webster *et al.*, 1999a).
- El tractament d'emissions industrials d'estirè ha estat investigat amb resultats satisfactoris i operació estable, inclús amb emissions amb variacions elevades de concentració i amb una interrupció de tres dies en l'alimentació de contaminant (Choi *et al.*, 2004).
- Ha estat estudiat tant el canvi d'escala d'un biofiltre percolador a escala pilot, com els costos econòmic i els d'operació, demostrant que la inversió en immobilitzat constitueix la major part de la despesa total (Zuber *et al.*, 1997; Deshusses i Webster, 2000). Els costos d'operació són sensiblement menors que els corresponents a tecnologies convencionals (incineració, adsorció o absorció).
- Un sistema consistent en un biofiltre percolador i un biofiltre convencional es va mostrar efectiu en el tractament d'emissions procedents de la fabricació de taulers d'aglomerat, fins i tot eliminant emissions de concentracions altament variables (Santos *et al.*, 2007).

Respecte al tractament d'emissions de COV procedents de l'aplicació de pintures i vernissos, el nombre d'estudis realitzats mitjançant biofiltres percoladors és relativament escàs (Webster *et al.*, 1998 i 1999b; Song *et al.*, 2003a; Kinney i Moe, 2004; Mathur i Majumder, 2008). Aquests estudis demostren que la tecnologia és eficaç per al tractament d'aquestes emissions que solen presentar mescles de composts hidròfils (com l'acetat d'n-butil, metil etil cetona, metil propil cetona) i hidrofòbics (com per exemple toluè, xilens i etilbenzè) amb composicions diferents segons el procés realitzat.

En aquest capítol es presenta l'estudi de la instal·lació d'un biofiltre percolador a escala pilot per al tractament de les emissions originades en les operacions de pintat i envernissat de l'empresa Gamadecor que pertany al Grupo-Porcelanosa, ubicada a Vila-real (País Valencià) i en la qual es fabrica moble de bany i de cuina. Tenint en compte les característiques de l'empresa i d'acord amb el Reial Decret 117/2003, el valor límit d'emissió de COV en els gasos residuals es situa en 75 mgCm^{-3} , i per tant, per a complir amb la normativa en cas de realitzar mesuraments en continu com s'ha realitzat en aquest treball, la mitjana diària hauria de ser inferior a aquest valor i cap de les mitjanes horàries no hauria de

superar aquest valor límit en un factor d'1.5, és a dir, 112.5 mgCm^{-3} . Si es realitzen mesurament periòdics, la normativa es compleix si cap mitjana de tots els mesuraments no supera els 75 mgCm^{-3} i cap de les mitjanes d'una hora de duració supera els 112.5 mgCm^{-3} .

Aquesta experimentació a escala pilot es va realitzar en el marc d'un projecte d'investigació aplicada (IMCITA/2007/10) coparticipat per l'Institut Tecnològic del Moble, Fusta, Embalatge i Afins (AIDIMA). L'objectiu del treball es va fixar en establir el mínim temps de residència que permetia complir amb els requeriments per a l'emissió atmosfèrica de COV fixats per a Gamadecor. Així mateix, en la unitat pilot es van aplicar les tècniques i coneixements adquirits en l'operació de la tecnologia a escala de laboratori, especialment pel que fa referència a la utilització de la deshidratació com a tècnica de control de les pèrdues de pressió ocasionades per l'acumulació excessiva de biomassa al llit de rebliment. Tal com s'ha descrit al capítol 2 d'aquest treball, en la bibliografia hi ha constància de diferents mètodes per a solucionar els problemes d'obturació del biofiltre percolador: rentat a contracorrent amb aigua, tractament químic, limitació de nutrients, alimentació de COV discontinua o períodes sense introducció d'aire ni recirculació d'aigua. Malauradament, la majoria d'aquests mètodes no tenen fàcil implantació a nivell industrial o bé fixen condicions anaeròbies, les quals no són beneficioses per als bacteris heteròtrofs desenvolupats en condicions aeròbies, com és el cas dels del biofiltres percoladors. En canvi, la tècnica de la deshidratació va permetre operar els biofiltres percoladors a escala de laboratori durant llargs períodes d'operació sense veure's afectat el seu rendiment, com s'ha pogut constatar als anteriors capítols d'aquest treball. És per això, que veient els bons resultats obtinguts i per la seua fàcil aplicació a escala pilot, aquesta tècnica va ser adoptada per al control de les pèrdues de pressió ocasionades pel creixement excessiu de biomassa durant tota l'experimentació presentada en aquest capítol. Per últim, altre objectiu de l'estudi va ser comprovar la robustesa de la tecnologia front a les habituals interrupcions en l'alimentació de COV associades a les parades de producció de l'empresa, causades per períodes programats de manteniment i/o de vacances, o a situacions excepcionals que pogueren aturar el procés de producció.

8.1 PLA DE TREBALL

Per a la realització d'aquest estudi es va utilitzar el biofiltre percolador a escala pilot amb un volum útil de 750 litres ple de rebliment de polipropilè

desordenat de 25 i 50 mm de grandària (Flexiring, Koch-Glitsch B.V.B.A., Bèlgica). La instal·lació, subministrada per l'empresa Pure Air Solutions (Països Baixos), ha estat descrita al capítol 4 d'aquest treball. En l'operació del bioreactor es van tenir en compte els resultats obtinguts amb els biofiltres percoladors a escala de laboratori i fonamentalment els detallats al capítol 6 en què es va estudiar una mescla de COV habituals en la utilització de pintures. Per al control de l'acumulació excessiva de biomassa sobre el reblliment del biofiltre percolador a escala pilot es va emprar la deshidratació, ja que és una tècnica de fàcil aplicació a escales superiors perquè solament cal ajustar el règim de reg aprofitant els períodes sense emissió de contaminant que presentava l'emissió de l'empresa.

La jornada laboral de l'empresa destinatària del bioreactor a escala pilot consistia en 15 hores diàries (de 7:00 a 22:00h) de dilluns a divendres, per la qual cosa les emissions de COV produïdes eren discontinües i amb acusades oscil·lacions de concentració associades al procés productiu. Gamadecor disposa de prop de 50 focus canalitzats d'emissió procedents de diferents processos d'aplicació de pintura i vernís i d'assecatge. Com a pas previ a la instal·lació del biofiltre percolador es va dur a terme la caracterització i seguiment durant 1 o 2 dies de les emissions de la majoria de les xemeneies. Amb aquestes accions es van caracteritzar tots els focus d'emissió de gasos residuals de Gamadecor pel que fa referència a cabal, concentració i patró d'emissió, així com de la seua composició.

Una part de les emissions dels dos focus seleccionats com a representatius s'introduïren seqüencialment mitjançant un ventilador per la part inferior de la columna del biofiltre percolador, en un rang de cabals volumètrics d'aire de 50 a 300 m³h⁻¹. L'aigua de recirculació, en contracorrent amb el cabal d'aire, es recirculava per la part superior del bioreactor amb un cabal de 20 Lmin⁻¹ (velocitat superficial de 2.4 mh⁻¹) i s'aportava al tanc de recirculació la quantitat de la dissolució de nutrients necessària per a assegurar una concentració de nitrogen superior a 10 mgL⁻¹. La composició de la dissolució de nutrients basada en la utilitzada durant l'experimentació al laboratori (Taula 4.8), es realitzava en el mateix emplaçament de la instal·lació i consistia habitualment en 20 kgKNO₃m⁻³ i 7 kgNa₃PO₄·12H₂Om⁻³, afegint-hi HCl fins a obtenir un valor de pH neutre. Durant les fases de l'estudi en què el consum de nutrients era més elevat, la dissolució de nutrients es va preparar amb una concentració cinc vegades superior que assegurara una bona autonomia de funcionament. Així mateix cada dos mesos s'afegien al tanc de nutrients 2 litres d'una dissolució de micronutrients (concentració en mgL⁻¹: 530 de CaCl₂; 200 de FeSO₄·7H₂O; 10 de ZnSO₄·7H₂O; 10 de H₃BO₃; 10 de CoCl₂·6H₂O; 4 de MnSO₄·5H₂O; 3 de Na₂MoO₄·2H₂O; 2 de

NiCl₂·6H₂O). En l'operació del biofiltre percolador s'inclouen purgues setmanals consistents en el drenatge del 50 al 100% del volum total d'aigua del tanc de recirculació. També setmanalment es realitzaven mesures de la concentració d'oxigen del líquid de l'interior del tanc per a assegurar el manteniment de condicions aeròbies, així com es prenen mostres de l'aigua que eren analitzades al laboratori per a determinar el contingut en sòlids en suspensió, concentració de nitrogen i DQO soluble. A més a més, en les operacions de manteniment es realitzava un calibratge dels dos detectors de fotoionització instal·lats per a mesurar la concentració de contaminants en les conduccions d'entrada i eixida del biofiltre percolador. El calibratge d'aquests detectors es realitzava mitjançant l'analitzador d'hidrocarburs totals. El seguiment del funcionament i rendiment del biofiltre percolador, incloent l'adquisició de dades, es realitzava telemàticament i amb una periodicitat diària mitjançant la col·laboració de l'empresa subministradora de la planta pilot (Pure Air Solutions).

La planificació de l'experimentació va constar de quatre fases. Inicialment es van caracteritzar els focus d'emissió de gasos residuals de l'empresa en concentració de COV i cabal d'emissió. En una segona fase de dos mesos de duració es va procedir a l'adaptació de fang activat als dissolvents a eliminar per a utilitzar-lo com a inòcul del biofiltre percolador. Posteriorment, l'engegada de la planta pilot es va realitzar connectant-la a l'emissió procedent d'una cabina oberta de pintat manual de moble rústic i per últim es va estudiar la depuració de l'emissió procedent d'una cabina tancada de pintat automàtic de peces de moble. Aquestes dues cabines varen ser les seleccionades com a representatives de les diferents seccions de pintat de què disposa l'empresa. A continuació es descriu el pla de treball per a les distintes fases de l'estudi.

8.1.1 Mostreig i caracterització dels focus canalitzats d'emissió de COV

Aquest estudi era fonamental per a desenvolupar adequadament la investigació relativa al procés biològic de tractament mitjançant el biofiltre percolador, doncs cada focus presentava un patró d'emissió diferent amb característiques pròpies en quant a composició, concentració, distribució en el temps i cabal. Aquest mostreig resultava necessari per tal de determinar el patró de funcionament de cadascun dels focus i les seues possibles combinacions per tal d'optimitzar el tractament en vistes a la futura unitat industrial de biofiltre percolador. De les característiques, ús i consum de dissolvents, així com de mesures anteriors realitzades per organismes de certificació i acreditació (OCA), es va concloure que existien tres tipus diferents de focus d'emissió:

1. En un primer grup s'inclouen la gran part dels focus que complien amb facilitat els límits d'emissió i no necessitaven cap tipus de tractament. Aquests focus corresponien habitualment a l'assecatge i a cabines d'ús poc freqüent.
2. Un segon tipus de focus d'emissió era el d'un nombre relativament important de cabines generalment obertes, d'ús manual i freqüent. En aquestes cabines es superaven els límits legals d'emissió, però es caracteritzaven per uns nivells relativament moderats de concentració de COV.
3. El tercer tipus corresponia a un menor nombre de focus d'emissió relatius a cabines d'aplicació automàtica i que presentaven, habitualment, nivells elevats de concentració de COV en aire.

Es va realitzar la caracterització i seguiment de la majoria de focus seleccionant-ne els més representatius, doncs en molts casos n'hi havia de similars en quant a ús i consum de dissolvents. La determinació de la concentració de contaminants es va realitzar mitjançant l'analitzador d'hidrocarburs totals (Nira Mercury model 901, Spirax Sarco, Espanya) i la del cabal volumètric d'aire en cada conducció emprant un mesurador de velocitat (model VT100, Kimo Instruments, França). Dels resultats del mostreig es van seleccionar dos focus representatius dels dos últims tipus per tal de realitzar l'estudi del funcionament del biofiltre percolador pilot en el tractament de les seues emissions, les característiques dels quals representaven un problema en quant al compliment de la normativa legal. Addicionalment es van prendre mostres de cadascun d'aquests dos focus segons el procediment descrit a l'estàndard UNE-EN 13649:2002 (AENOR, 2002). Els composts i composició de les mostres es va determinar mitjançant un espectrofotòmetre de masses amb un cromatògraf de masses acoblat.

Els resultats obtinguts varen ser utilitzats per tal de dissenyar correctament els estudis a escala de laboratori, realitzats per a proporcionar informació relativa a l'interval de condicions d'operació a aplicar en la unitat pilot de biofiltre percolador (capítol 6).

8.1.2 Inoculació del biofiltre percolador

L'adaptació del fang activat procedent del decantador secundari de l'estació depuradora d'aigües residuals urbanes de Vila-real (País Valencià) es va realitzar durant 2 mesos utilitzant un sistema continu de 100 litres de capacitat i

de fabricació pròpia. El sistema estava compost d'un reactor airejat i un decantador en sèrie amb recirculació de fangs, i s'alimentava de forma contínua amb dissolvents comercials utilitzats en les pintures (acetona, acetat d'n-butil, metil isobutil cetona, toluè i xilens).

8.1.3 Tractament de les emissions procedents d'una cabina oberta de pintat manual (focus 1)

En el primer experiment, la conducció d'entrada de la planta pilot es va connectar a una xemeneia d'una cabina oberta de pintat manual, d'on es succionava part de l'emissió. En la següent figura es mostra una fotografia d'aquesta cabina.



Figura 8.1. Fotografia de la cabina oberta de pintat manual (focus 1).

En aquesta fase de l'estudi la planta pilot va treballar amb cabals d'operació entre 96 i $193 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (TRVB entre 28 i 14 segons) i règims de reg continu i discontinu, consistent aquest últim en una recirculació d'aigua de 5 minuts cada 15 minuts. En la Taula 8.4 es presenta el pla de treball corresponent al tractament de les emissions procedents de la cabina oberta de pintat manual, que va tenir una duració de 6 mesos.

Taula 8.1. Planificació de les condicions d'operació en el tractament de l'emissió procedent de la cabina oberta de pintat manual (focus 1).

	Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV
Duració, mesos	2	1	1	2
Q, m ³ h ⁻¹	96	193	96	96
TRVB, s	28	14	28	28
Règim de reg	5 min/15 min	5 min/15 min	5 min/15 min	Continu
Control obturació llit	Deshidratació			

8.1.4 Tractament de les emissions procedents d'una cabina tancada de pintat automàtic (focus 2)

En acabar el tractament de les emissions procedents de la cabina de pintat manual, es van dirigir al biofiltre percolador les emissions procedents de dues xemeneies de la cabina tancada de pintat automàtic (Figura 8.2).



Figura 8.2. Fotografia de la cabina tancada de pintat automàtic (focus 2).

En l'estudi de més de 6 mesos de duració d'aquest segon focus canalitzat a la planta pilot, el cabal volumètric d'aire es va variar entre 68 i 270 m³ h⁻¹ (TRV de 40 a 10 segons) i es va fixar un règim de reg continu. En l'última fase de l'estudi es va instal·lar un prefiltre amb 10 litres de carbó activat (Norit RB3, Norit Americas Inc., EEUU) precedint el biofiltre percolador (BP). Amb aquest prefiltre es pretenia, anàlogament als experiments realitzats al laboratori, tant adsorbir els pics de concentració de COV durant les hores de producció com desorbir els contaminants del filtre de carbó activat sense subministrament d'energia addicional, i així reduir els períodes sense alimentació de COV al bioreactor. En la Taula 8.2 es mostra la

planificació de les condicions d'operació per al tractament de les emissions d'aquest focus.

Taula 8.2. Planificació de les condicions d'operació en el tractament de l'emissió procedent de la cabina tancada de pintat automàtic (focus 2).

	Fase V	Fase VI	Fase VII	Fase VIII
Duració, mesos	2	1	1	2.5
Configuració	BP	BP	BP	Prefiltre+BP
Q, m ³ h ⁻¹	68	270	113	113
TRVB, s	40	10	24	24
TRVB al prefiltre, s				0.3
Règim de reg		Continu		
Control obturació llit		Deshidratació		

8.2 RESULTATS

8.2.1 Mostreig i caracterització dels focus canalitzats d'emissió de COV

Els resultats obtinguts del mostreig de la majoria de focus emissors va determinar que hi havia tres tipus de focus, tal com s'havien classificat en base als consums, característiques i mesures anteriors de què disposava l'empresa: els que complien amb la normativa legal d'emissions de COV (focus tipus 1), els que incomplien la normativa legal presentant un patró d'emissions amb emissions puntuals elevades (focus tipus 2) i, finalment, els que incomplien la normativa legal àmpliament amb emissions contínues elevades (focus tipus 3). En la Taula 8.3 es mostren els valors mitjans de cabal i concentració obtingudes per aquest dos últims tipus de focus que incomplien la normativa legal.

Taula 8.3. Cabals i concentració d'emissió per als tipus de focus que incomplien els límits legals d'emissió.

Denominació	Núm. xemeneies	Q _{mitjà} per xemeneia, m ³ h ⁻¹	C _{mitjana} període producció, mgCm ⁻³
Focus tipus 2			
Cabines obertes de pintat rústic	6	6500	50
Cabines tancades de pintat rústic	4	6000	50
Cabines de pintat blanc	2	5500	60
Cabines de pintat negre	4	6000	60
Focus tipus 3			
Cabines tancades de pintat	4	7500	180
Carrusel	2	11000	250
Tenyidora ^(a)	2	8500	200

^(a) Està previst substituir les pintures base dissolvent per base aigua.

En la Taula 8.4 es presenten les principals característiques de les emissions de les cabines seleccionades com a representatives dels tipus d'emissions de la fàbrica que necessiten tractament, i a les quals es va connectar la planta pilot en les dues fases d'operació: una cabina oberta de pintat manual i una cabina tancada de pintat automàtic. En la taula s'inclou tant la concentració total de COV com el rang mitjà de la composició detectada de cada compost obtinguda a partir de 8 mostres.

Les emissions d'ambdues cabines presentaven uns valor màxims elevats, el que és indicatiu d'un patró d'emissions fortament oscil·lant, amb concentracions mitjanes de COV durant el període de producció majors en la cabina tancada que les corresponents a la cabina oberta de pintat de moble rústic.

En la cabina oberta es van detectar una gran varietat de composts, molts dels quals estan considerats contaminants perillosos de l'aire. Els composts majoritaris emesos varen ser hidrocarburs aromàtics (toluè, isòmers de xilè, etilbenzè i estirè) i oxigenats (acetona, metoxipropà, acetats de butil). La majoria d'aquests composts són habituals en la formulació de pintures (Boswell *et al.*, 2001; Song *et al.*, 2003a). Es pot observar com en la variació de concentració dels diferents composts va ser àmplia, i estava relacionada amb l'elevada diversitat de pintures, vernissos i dissolvents aplicats en l'acabament del moble rústic. Respecte a la cabina tancada de pintat automàtic els composts identificats varen ser fonamentalment toluè, acetats de butil i xilens, i per tant, seleccionats com a representatius per a realitzar l'estudi a escala de laboratori (capítol 6).

Taula 8.4. Principals característiques de les emissions de COV procedents de les cabines seleccionades com a representatives.

	Focus 1 Cabina oberta	Focus 2 Cabina tancada
Xemeneies connectades	1	2
Operacions realitzades	Pintat manual de moble rústic	Pintat automàtic
Concentració COV, mg C m⁻³		
Mitjana diària (24h)	25 - 30	90 - 130
Mitjana període producció (7:00 a 22:00h)	40 - 45	140 - 200
Valors màxims	500 - 600	600 - 700
Compost	Rang de composició, %	Rang de composició, %
Toluè ^(a)	10 - 30	20 - 50
Metoxipropà	0 - 30	No detectat
Etilbenzè ^(a)	0 - 15	0 - 5
Xilens ^(a)	1 - 40	5 - 20
MEK	0 - 10	0 - 10
Estirè ^(a)	0 - 10	0 - 10
Acetona	0 - 100	No detectat
Acetat d'i-butil	0 - 5	0 - 10
Acetat d'n-butil	0 - 10	20 - 60
Acetat de metoxipropil	0 - 5	0 - 5
Acetat d'alil	No detectat	0 - 5
Altres	0 - 5	-

^(a) Contaminants perillosos de l'aire segons classificació de la US-EPA (2010).

Els patrons d'emissió, valors instantanis i mitjanes horàries, de la cabina oberta de pintat manual es mostren en la Figura 8.3. L'emissió era irregular i oscil·lant, amb pics de concentració relativament elevats (fins a 500 i 600 mgCm⁻³) i de durada normalment inferior a 60 segons. Aquest pics anaven seguits de períodes d'emissió de concentració inferior a 50 mgCm⁻³. Encara que les concentracions mitjanes diàries durant tot el període de producció eren inferiors a 75 mgCm⁻³. A causa de les elevades oscil·lacions els valors de les concentracions de mitjana horària superava amb certa freqüència el màxim valor indicat per la normativa de 112.5 mgCm⁻³.

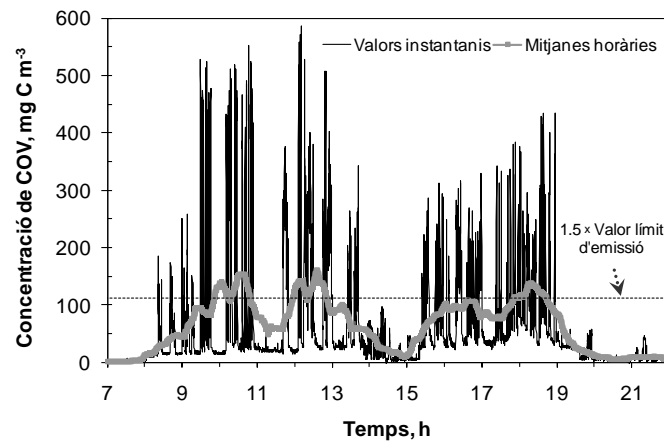


Figura 8.3. Patró d'emissió representativa en la cabina oberta de pintat manual, valors instantanis i mitjanes horàries (focus 1).

En la Figura 8.4, es presenta el patró d'emissió representatiu de la cabina tancada de pintat automàtic, on s'ha inclòs tant els valors instantanis com les mitjanes horàries.

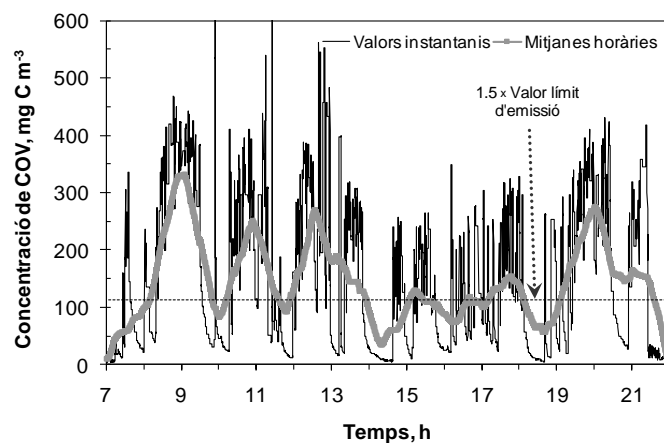


Figura 8.4. Patró d'emissió representativa en la cabina tancada de pintat automàtic, valors instantanis i mitjanes horàries (focus 2).

El pintat automàtic ocasionava menys davallades de concentració en el patró d'emissió que el procedent de la cabina de pintat manual. La normativa legal

en aquesta cabina s'incomplia àmpliament amb mitjanes horàries superiors a 75 i a 112.5 mgCm^{-3} durant pràcticament tot el període d'operació, la qual cosa feia necessària la depuració d'aquestes emissions.

8.2.2 Inoculació del biofiltre percolador

L'adaptació dels microorganismes als composts a degradar es va realitzar durant 2 mesos en un sistema continu consistent en un reactor amb fang activat i un decantador amb recirculació de fangs. El sistema es va alimentar de forma contínua amb dissolvents habituals en l'ús de pintures i es van afegir al reactor els nutrients necessaris per al desenvolupament de l'activitat biològica, determinant de forma puntual la velocitat de consum d'oxigen mitjançant respirometria. En finalitzar aquest període, s'utilitzaren 50 litres del fang activat adaptat (amb una concentració en sòlids en suspensió de 10 gL^{-1}) com a inòcul del biofiltre percolador, introduint-los en el tanc de recirculació i fixant un reg continu durant dos dies per a afavorir la fixació dels sòlids sobre el reblliment del bioreactor. En la següent figura es mostra una fotografia de la part superior del llit de reblliment realitzada en el moment de la inoculació.



Figura 8.5. Fotografia de la part superior del llit de reblliment el dia de la inoculació.

8.2.3 Tractament de les emissions procedents d'una cabina oberta de pintat manual (focus 1)

En els primers 6 mesos d'operació, la conducció d'entrada d'aire a la planta pilot es va connectar a l'emissió d'una xemeneia procedent d'una cabina oberta de pintat manual. Mitjançant el ventilador de la planta pilot es succionava

part de l'emissió d'aquesta xemeneia, fixant per als dos primers mesos d'operació un temps de residència de 28 segons ($96 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$, càrrega volumètrica de contaminant d'aproximadament $5 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$). El règim de reg fixat va ser intermitent, consistent en una recirculació d'aigua de 5 minuts cada 15 minuts. Aquest règim es va mantenir durant els primers 4 mesos d'operació.

L'engegada del biofiltre percolador va ser curta, obtenint-se un bon rendiment del bioreactor durant els primers dies d'operació després de la inoculació, amb eficàcies d'eliminació mitjanes superiors al 70%. Aquests elevats valors demostren que la inoculació amb microorganismes prèviament adaptats permeten una ràpida engegada, tal com va ocórrer al laboratori i han demostrat autors com Cox i Deshusses (2001).

En finalitzar el primer mes d'operació, el rendiment obtingut va incrementar fins a eficàcies d'eliminació entre el 80 i 90%, les quals es varen mantenir pràcticament constants durant el segon mes de funcionament. En la Figura 8.6 es mostra el seguiment dels corrents d'entrada i eixida del biofiltre percolador durant un dia característic de treball a 28 segons de TRVB (fase I). En aquesta figura s'inclouen tant valors instantanis com les mitjanes horàries i com es pot observar en la Figura 8.6b, les concentracions mitjanes horàries eren inferiors tant a 75 (valor límit) com a 112.5 mgCm^{-3} (valor límit $\times 1.5$), complint amb la normativa legal.

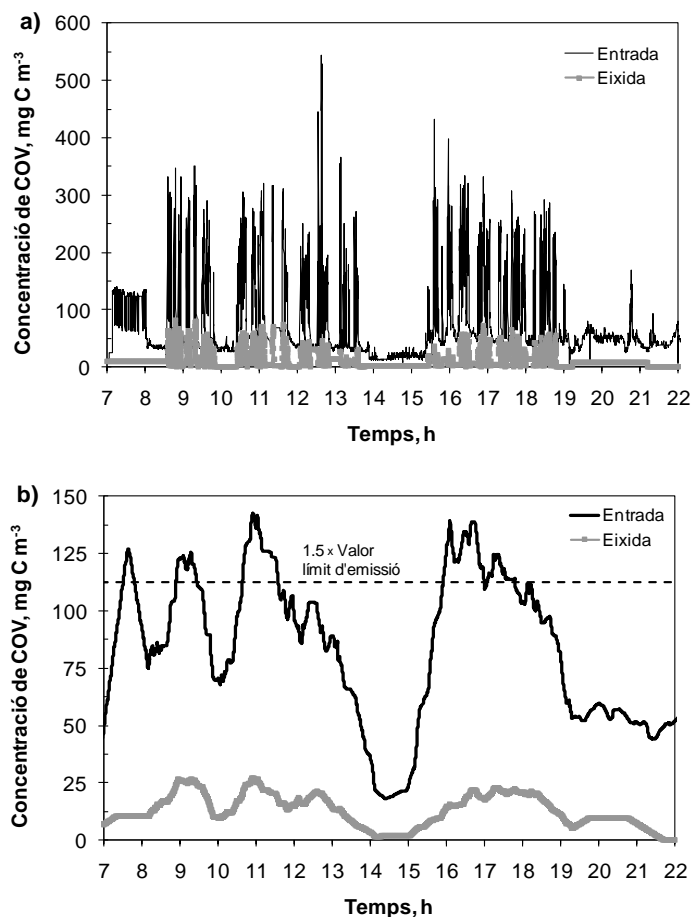


Figura 8.6. Seguiment dels corrents d'entrada i eixida del biofiltre percolador durant el tractament de l'emissió procedent de la cabina oberta de pintat manual (fase I: focus 1, cabal d'aire de $96 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, TRVB de 28 s). (a) Valors instantanis i (b) mitjanes horàries.

Tenint en compte els bons resultats obtinguts, durant el tercer mes d'operació es va duplicar el cabal d'aire a $193 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (fase II, TRVB de 14 segons), amb el conseqüent augment de la càrrega volumètrica de contaminant (CV de $10 \text{ gCm}^{-3} \text{ h}^{-1}$). Com es pot observar en la següent figura (Figura 8.7b), el rendiment del biofiltre percolador es va deteriorar, però els límits d'emissió es van seguir complint amb facilitat.

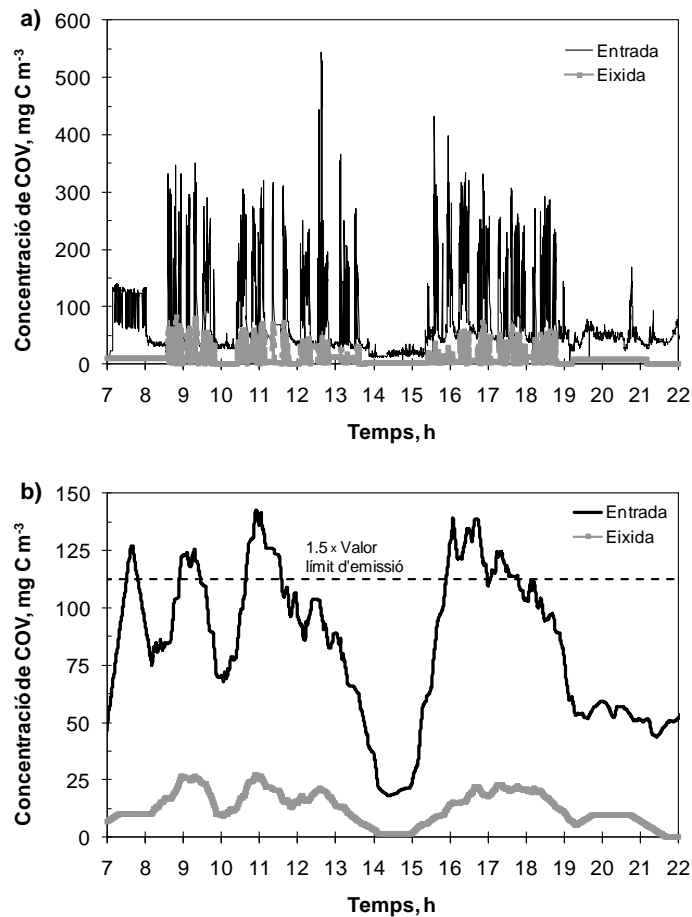


Figura 8.7. Seguiment dels corrents d'entrada i eixida del biofiltre percolador durant el tractament de l'emissió procedent de la cabina oberta de pintat manual (fase II: focus 1, cabal d'aire de 193 m³ h⁻¹, TRVB de 14 s). (a) Valors instantanis i (b) mitjanes horàries.

A la Figura 8.8 es presenten unes fotografies del rebliment de la part superior de la columna als tres mesos d'operació del biofiltre percolador, abans de passar a la fase III de l'estudi.



Figura 8.8. Fotografies de la part superior del llit de rebliment als 3 mesos d'operació.

En el quart mes d'estudi, es va tornar a disminuir el cabal d'aire a $96 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (fase III, TRVB de 28 segons), i es van recuperar els valors en l'eficàcia d'eliminació del 80 – 90 % obtinguts anteriorment sota les mateixes condicions d'operació.

Durant els dos últims mesos es va comparar la recirculació intermitent de l'aigua, en què s'havia operat el biofiltre percolador, amb un règim de reg continu (fase IV), sense obtenir diferències significatives en el rendiment del bioreactor. El comportament observat, similar amb ambdós règims, pot atribuir-se a la intermitència en el reg emprada durant els primers 4 mesos d'operació, amb curts períodes sense reg i per tant pràcticament assimilable al reg en continu. La pèrdua de pressió al llarg de la columna del biofiltre percolador es va mantenir per baix de 15 Pa m^{-1} durant el tractament de les emissions d'aquesta primera cabina, la qual cosa va indicar absència de problemes d'acumulació de biomassa sobre el rebliment del biofiltre percolador. Aquest resultat pot atribuir-se tant a les concentracions relativament baixes presents en la xemeneia com als períodes de cap de setmana en què no hi havia emissió de COV, que impedièren un elevat creixement de biomassa.

En la Figura 8.9 es mostra la variació de l'eficàcia d'eliminació front a la concentració instantània de COV en el corrent d'entrada al biofiltre percolador per als dos TRVB estudiats, 28 i 14 segons (96 i $193 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$).

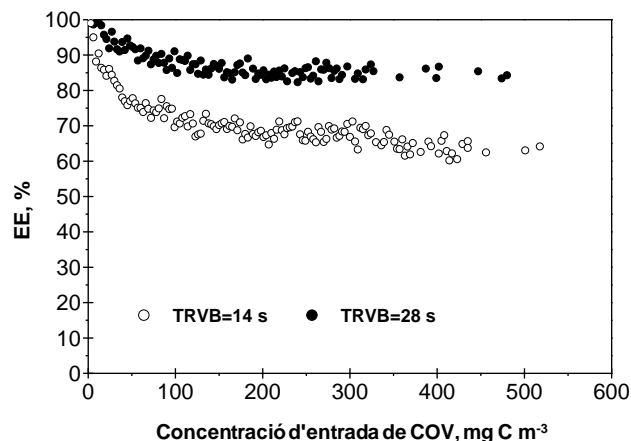


Figura 8.9. Eficàcia d'eliminació front a la concentració de COV instantània en el corrent d'entrada, obtinguda per als dos TRVB aplicats. Cabina oberta de pintat manual (focus 1).

Per a ambdós TRVB conforme la concentració del corrent d'entrada augmentava de 0 a 150 mgCm⁻³, l'eficàcia d'eliminació disminuïa del 100 al 85% per al TRVB de 28 segons, i del 100 al 70% per al de 14 segons. En canvi, a partir de concentracions superiors a 150 mgCm⁻³ l'eficàcia d'eliminació empitjorava de forma més lleugera.

Encara que s'ha demostrat que el sistema biològic era capaç de depurar les emissions d'aquest tipus de cabina, tenint en compte que les emissions d'aquest focus presentaven valors relativament baixos, incomplint lleugerament el valor límit legal, abans de proposar com a solució el tractament de les emissions, s'haurien d'indagar altres possibles solucions relacionades amb modificacions en el procés productiu. Entre les possibles solucions es destaquen: millores de les cortines d'aigua en les cabines, utilització de dissolvents amb major solubilitat en aigua, minimització dels dissolvents en la neteja de les pistoles de pintat i optimització de la quantitat de dissolvents afegida a les pintures.

8.2.4 Tractament de les emissions procedents d'una cabina tancada de pintat automàtic (focus 2)

En finalitzar els sis mesos d'experiment en el tractament de les emissions de la cabina oberta de pintat manual, la conducció d'entrada a la planta pilot es va connectar al focus que canalitzava les dues xemeneies d'emissió d'una cabina tancada de pintat automàtic, d'on el ventilador succionava el corrent d'aire contaminat dirigint-lo al biofiltre percolador. Aquest segon focus presentava unes concentracions en el corrent d'entrada més elevades que les corresponents a la cabina oberta (Taula 8.4), amb uns valors mitjans durant el període de producció d'entre 140 i 200 mgCm⁻³.

L'experiment va començar tractant un cabal volumètric de 68-90 m³ h⁻¹ (40-30 segons de TRVB, CV entre 24 i 13 gCm⁻³h⁻¹). En pocs dies es va obtenir un funcionament estable del bioreactor, mostrant una ràpida adaptació de la biomassa a les noves condicions del focus emissor, amb diferent composició i rang de càrregues volumètriques de contaminant, amb valors sensiblement superiors als de la cabina oberta.

En els quatre primers mesos de l'estudi (fases V, VI i VII) la planta pilot va treballar amb diferents cabals d'aire, que van variar entre 68 i 270 m³ h⁻¹ (TRVB entre 40 i 10 segons) i per tant càrregues volumètriques de contaminant de 13 a 72 gCm⁻³h⁻¹. En la Figura 8.10 es representen les concentracions del corrent d'entrada i eixida per a un dia d'operació del biofiltre percolador amb un cabal d'alimentació de 68 m³ h⁻¹ (TRVB de 40s, fase V), incloent-hi els valors puntuals i les mitjanes horàries. En aquestes condicions es va complir amb els requeriments legals, ja que com es pot observar cap mitjana horària va ser superior al valor marcat per la normativa de 112.5 mgCm⁻³ (valor límit x 1.5) i únicament es va obtenir un valor d'una mitjana horària lleugerament superior a 75 mgCm⁻³.

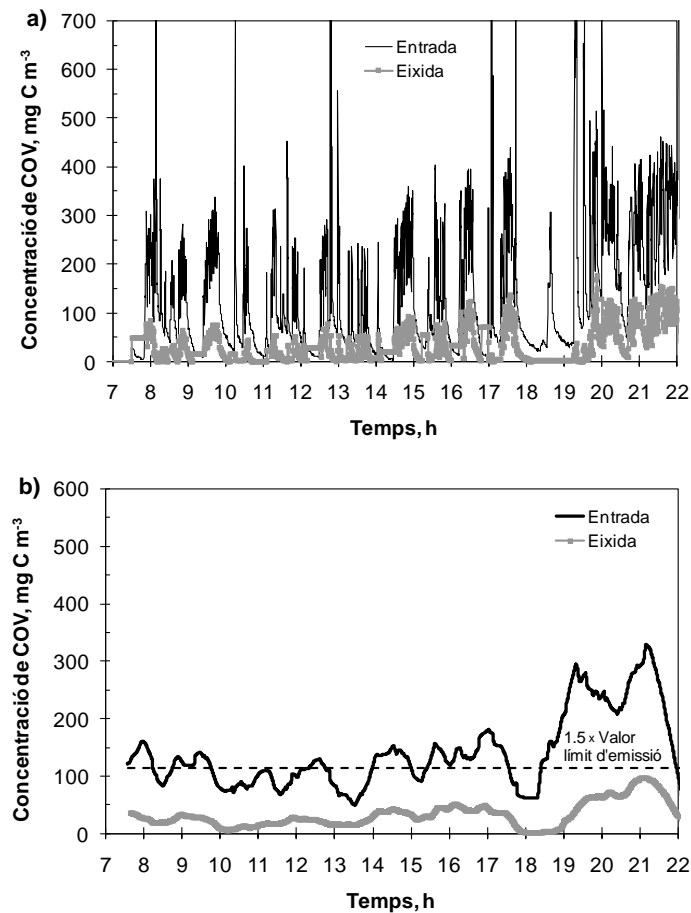


Figura 8.10. Seguiment dels corrents d'entrada i d'eixida del biofiltre percolador durant el tractament de l'emissió procedent de la cabina tancada de pintat automàtic (fase V: focus 2, cabal d'aire de 68 m³ h⁻¹, TRVB de 40 s). (a) Valors instantanis i (b) mitjanes horàries.

A partir d'aquests resultats es van planificar experiments amb menors temps de residència a volum buit, per a determinar quines eren les condicions d'operació límit amb les quals el biofiltre percolador complia la normativa legal. En la fase VI el cabal d'aire d'entrada al biofiltre percolador es va augmentar fins a un valor de 270 gCm⁻³h⁻¹, operant la planta pilot a un TRVB tan baix com els 10 segons i alimentant una càrrega volumètrica de contaminant entre 50 i 72 gCm⁻³h⁻¹ dependent de la concentració mitjana emesa per la cabina tancada de pintat

automàtic. En la Figura 8.11 es mostra el seguiment d'un dia d'operació en aquestes condicions.

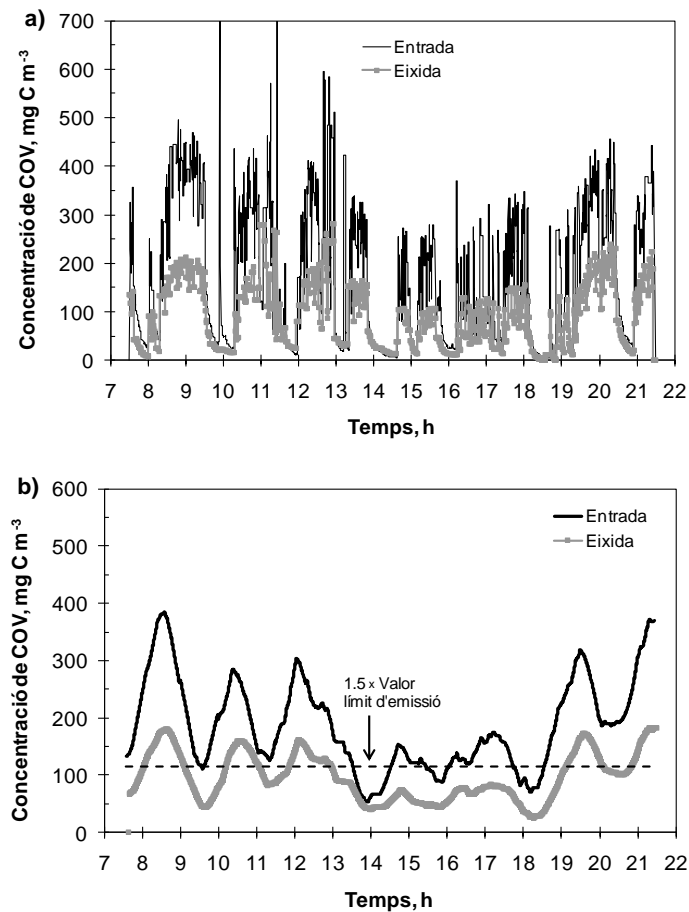


Figura 8.11. Seguiment dels corrents d'entrada i eixida del biofiltre percolador durant el tractament de l'emissió procedent de la cabina tancada de pintat automàtic (fase VI: focus 2, cabal d'aire de 270 m³ h⁻¹, TRVB de 10 s). (a) Valors instantanis i (b) mitjanes horàries.

En aquest cas les mitjanes horàries superaven durant pràcticament tot el període de producció tant el valor límit d'emissió de 75 mgCm⁻³ com el valor de 112.5 mgCm⁻³, per tant, aquest temps de residència tan baix no permetia complir la normativa legal. En la següent fase de l'estudi, fase VII, es va tornar a disminuir el cabal d'aire fins a un valor entremig al de les dues fases anteriors, 113 m³ h⁻¹

(TRVB de 24 segons). En la Figura 8.12 s'ha representat la concentració del corrent d'entrada i d'eixida del biofiltre percolador per a un dia d'operació en les condicions fixades en la fase VII ($113 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, 24 segons de TRVB i CV entre 21 i $30 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$).

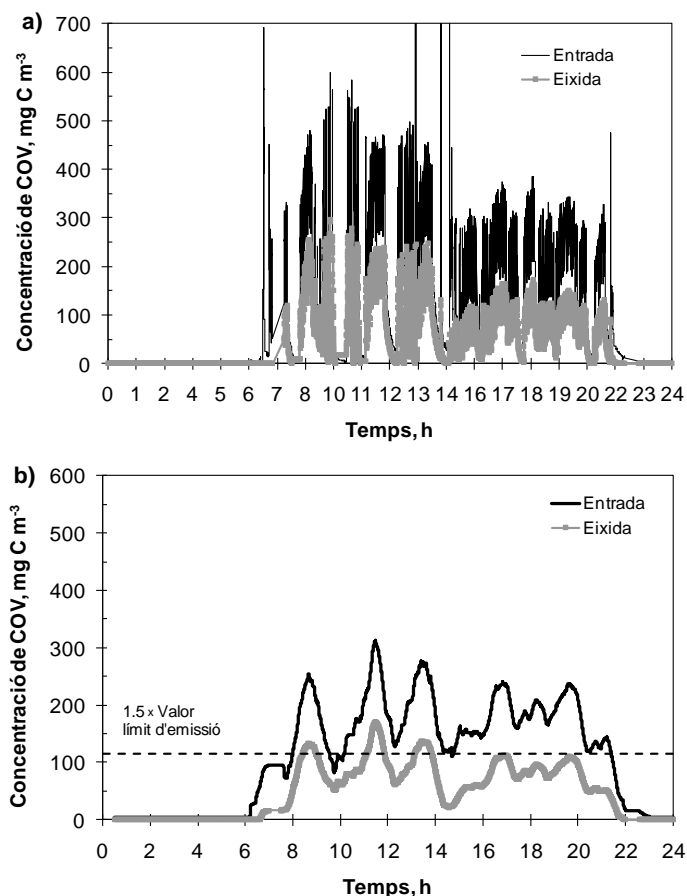


Figura 8.12. Seguiment dels corrents d'entrada i eixida del biofiltre percolador durant el tractament de l'emissió procedent de la cabina tancada de pintat automàtic (fase VII: focus 2, cabal d'aire de $113 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, TRVB de 24 s). (a) Valors instantanis i (b) mitjanes horàries.

En aquestes condicions, a pesar que el rendiment del biofiltre percolador va incrementar amb menors concentracions al corrent d'eixida, també es superaven els límits legals.

En la Figura 8.13 es mostra l'eficàcia d'eliminació respecte la concentració de COV en el corrent d'entrada per als diferents temps de residència aplicats durant el tractament del segon focus emissor.

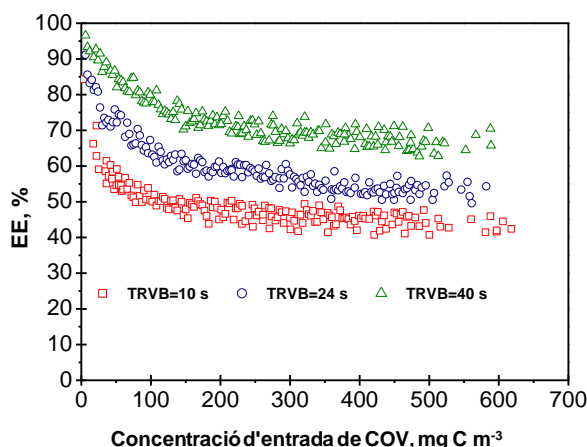


Figura 8.13. Eficàcia d'eliminació front a la concentració de COV en el corrent d'entrada, obtinguda per als diferents TRVB aplicats. Valors instantanis. Cabina tancada de pintat automàtic (focus 2).

Per a un TRVB de 40 segons i concentracions d'entrada superiors a 100 mgCm⁻³, l'eficàcia d'eliminació obtinguda va ser relativament alta (70 - 80%), complint amb els requeriments legals d'emissió. En canvi, en disminuir el TRVB fins a valors compresos entre 10 i 24 segons l'eficàcia d'eliminació mitjana va disminuir notablement, assolint valors entre el 45 i el 60% i superant els límits legals d'emissió. En l'estudi realitzat per Webster *et al.* (1999b) amb un biofiltre percolador a escala pilot que tractava les emissions procedents d'una cabina de pintat, també es va obtenir una davallada del rendiment en reduir el TRVB de 39 a 11 segons, amb eficàcies d'eliminació de 92 i 78% per a 39 i 11 segons respectivament.

En la Figura 8.14 es mostra la capacitat d'eliminació de contaminant front a la càrrega volumètrica instantània per als tres temps de residència aplicats en l'estudi del segon focus d'emissió. Les elevades oscil·lacions en la concentració del corrent d'entrada introduïen pics de càrrega volumètrica de contaminant que dificultaven l'eliminació, fins i tot amb les càrregues volumètriques més baixes. Conforme es va incrementar el temps de residència es pot observar com la capacitat d'eliminació augmentava, sense assolir per a cap temps de residència la capacitat d'eliminació màxima del sistema.

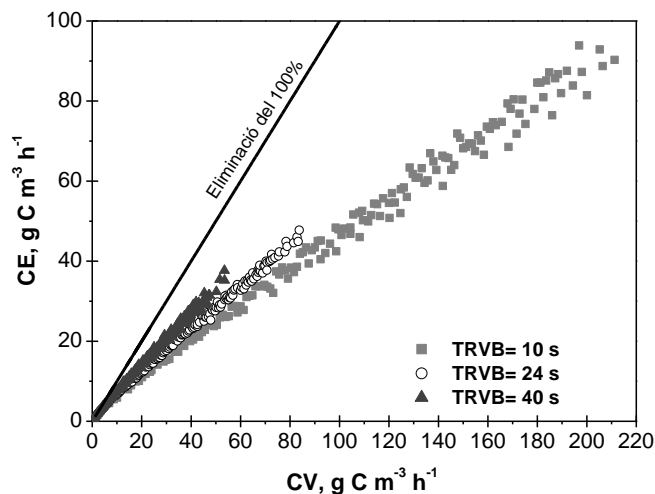


Figura 8.14. Capacitat d'eliminació de contaminant (CE) front a la càrrega volumètrica (CV) per als diferents TRVB aplicats. Valors instantanis. Cabina tancada de pintat automàtic (focus 2).

En la Figura 8.15 s'ha representat la capacitat d'eliminació front a la càrrega volumètrica de contaminant, calculades ambdues amb les concentracions mitjanes horàries del corrent d'entrada i d'eixida.

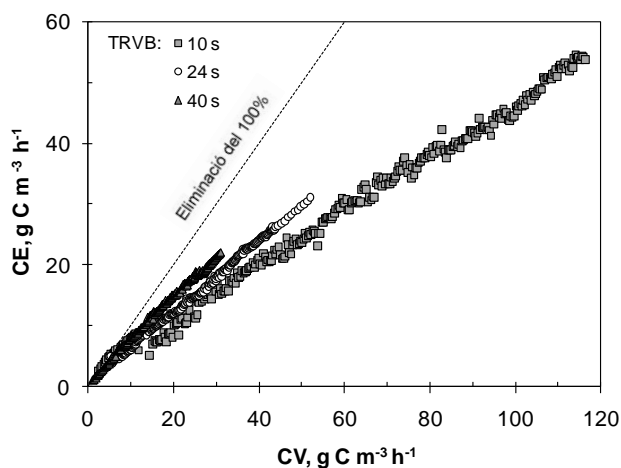


Figura 8.15. Capacitat d'eliminació de contaminant (CE) front a la càrrega volumètrica (CV) per als diferents TRVB aplicats. Mitjanes horàries. Cabina tancada de pintat automàtic (focus 2).

Comparant els valors d'aquesta figura amb els corresponents a les dades instantànies de la Figura 8.14 per a càrregues volumètriques de fins a $120 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$, s'observa que en aquest interval les capacitats d'eliminació eren pràcticament idèntiques. Per exemple, per a un temps de residència de 24 segons i una càrrega volumètrica de $50 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ la capacitat d'eliminació era d'aproximadament $30 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$, tant per als valors instantanis com per a les mitjanes horàries.

En la Figura 8.16 s'ha representat la mitjana horària de la concentració del corrent d'eixida front al d'entrada, per als tres TRVB aplicats, on es pot observar com el factor d'1.5 del valor límit d'emissió es va sobrepassar per a concentracions mitjanes d'entrada superiors a 200 i 275 mgCm^{-3} per a TRVB de 10 i 24 segons respectivament, mentre que a 40 segons de temps de residència aquest valor no es superava. En quant al valor límit d'emissió de 75 mgCm^{-3} aquest es superava per a concentracions mitjanes al corrent d'entrada superiors a aproximadament 280 mgCm^{-3} . Els episodis amb concentracions superiors a aquests valors solien ser de poca duració, inferiors a 1 hora, i relativament poc freqüents. Per tant, solament treballant amb un TRVB de 40 segons (cabal volumètric d'aire de $68 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) s'aconseguia complir amb la normativa legal.

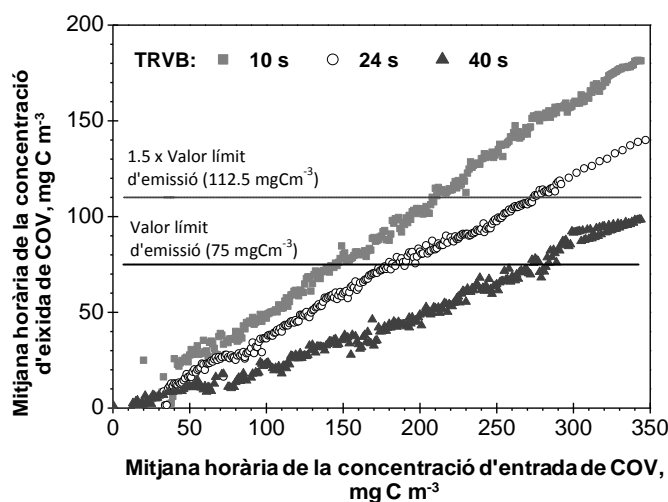


Figura 8.16. Mitjana horària de la concentració del corrent d'eixida front a la del d'entrada per als diferents TRVB aplicats. Cabina tancada de pintat automàtic (focus 2).

En el capítol 6 s'han presentat els resultats dels experiments realitzats al laboratori dissenyats per a simular les emissions (tant respecte a la composició com al patró) de la cabina tancada de pintat automàtic seleccionada en aquest estudi. A continuació, es comparen els resultats d'ambdós assaigs. En la Taula 8.5 es presenten els valors mitjans corresponents als períodes d'alimentació de COV i en la Figura 8.17 s'ha representat la capacitat d'eliminació front a la càrrega volumètrica de contaminant per a les dades obtingudes al laboratori i a la planta pilot, per a tots els TRVB i condicions d'alimentació aplicades.

Taula 8.5. Resultats obtinguts mitjançant biofiltre percolador a escala laboratori i a escala pilot. Mitjanes corresponents al període d'alimentació de COV.

Alimentació Patró	LABORATORI					PLANTA PILOT (focus 2)		
	Contínua (24 hdia ⁻¹)			Discontínua (16 hdia ⁻¹)		Discontínua (15 hdia ⁻¹)		
	Constant			Oscil·lant		Oscil·lant		
TRVB, s	15	30	60	15	30	10	24	40
C _{ent} , mgCm ⁻³	165	163	183	157	220	186	180	175
C _{eix} , mgCm ⁻³	77	56	42	92	103	95	77	52
CV, gCm ⁻³ h ⁻¹	39.6	19.6	11.0	37.6	26.4	67.0	27.0	15.8
CE, gCm ⁻³ h ⁻¹	21.2	13.0	8.0	15.6	13.8	32.8	15.5	12.7
EE, %	53.5	66.0	77.0	41.4	53.2	48.9	57.2	70.3

El comportament de la planta pilot utilitzant un temps de residència de 10 segons va ser millor que l'obtingut al laboratori a 15 segons de temps de residència amb unes condicions d'alimentació discontinúes i un patró de concentració oscil·lant, a pesar de tractar càrregues volumètriques sensiblement més elevades. En canvi, si es compara amb l'alimentació contínua i de concentració constant, el comportament de la unitat pilot va ser lleugerament inferior. A un temps de residència superior també s'observa el mateix efecte, el biofiltre percolador de laboratori a 30 segons de TRVB i en condicions d'alimentació discontinúes i de concentració oscil·lant presenta una eficàcia d'eliminació menor que el d'escala pilot a 24 segons de temps de residència; mentre que en aplicar condicions d'alimentació contínua i de concentració constant els resultats obtinguts a escala de laboratori són millors, el que també es pot atribuir a què la càrrega volumètrica era menor i el temps de residència era un 25% superior. El comportament del biofiltre percolador a escala pilot a un TRVB de 40 segons va presentar un rendiment entremig del de laboratori a 30 i a 60 segons de TRVB amb alimentació contínua, en unes condicions d'operació en quant a

temps de residència i càrrega volumètrica compreses entre les fixades a escala de laboratori.

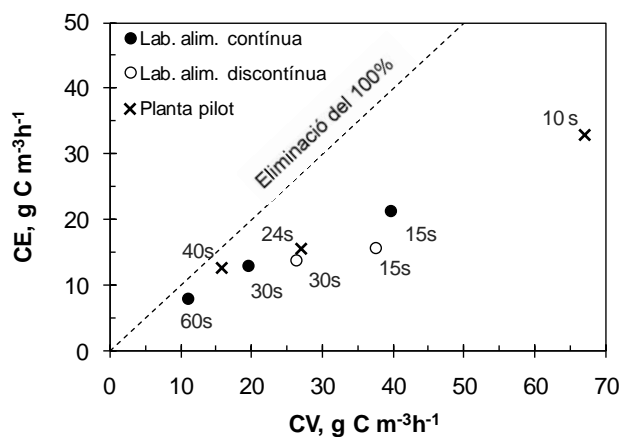


Figura 8.17. Capacitat d'eliminació de contaminant front a la càrrega volumètrica de contaminant per al biofiltre percolador pilot (focus 2) i per al de laboratori (alimentació contínua de concentració constant i discontinua de concentració oscil·lant). TRVB d'operació assenyalat en la figura.

El millor comportament de la planta pilot respecte del biofiltre percolador de laboratori en condicions d'alimentació discontinua es pot atribuir tant a la possible major proporció de components de més difícil degradació en l'alimentació model del laboratori com al tipus de patró oscil·lant aplicat al laboratori, més sever que l'industrial. En qualsevol cas es demostra que, en línies generals, el laboratori pot servir per a desenvolupar els experiments amb l'objectiu d'avaluar el comportament del biofiltre percolador en condicions d'operació habituals en les emissions industrials, i que els resultats obtinguts són traslladables a escales superiors.

Per tal d'incrementar el rendiment del biofiltre percolador, en l'última part de l'estudi es va instal·lar un filtre de carbó activat de 10 litres de volum precedint el bioreactor, tal com s'havia realitzat al laboratori en l'estudi amb alimentació discontinua i concentració oscil·lant. Als diferents experiments realitzats al laboratori amb filtres de carbó activat, el prefiltre havia donat bons resultats en l'amortiment dels pics de concentració proporcionant una millora en el rendiment del biofiltre percolador, doncs les condicions d'alimentació estable afavoreixen el funcionament dels tractaments biològics (Shareefdeen i Singh, 2005). Tal com s'havia realitzat al laboratori, el filtre de carbó activat es va dissenyar amb la finalitat no solament d'adsorbir els pics de concentració de contaminant, com també de promoure la desorció d'aquests durant els períodes d'emissió baixa o nul·la de contaminants, i així repetir cicles d'adsorció-desorció sense haver de subministrar energia tèrmica. Aquest prefiltre es va instal·lar operant el biofiltre percolador amb un TRVB de 24s ($113 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$), ja que es volia comprovar si es podia disminuir el volum de la instal·lació i complir amb la normativa ambiental.

El funcionament del bioreactor amb el filtre de carbó activat acoblat es mostra en la Figura 8.18. Els resultats obtinguts mostren com es va aconseguir amortir els pics de concentració procedents de l'emissió del focus amb un temps de contacte en el prefiltre de 0.3 segons, lleugerament inferior a l'utilitzat al laboratori. Durant tot el període d'operació, les concentracions mitjanes d'eixida eren inferiors a 50 mgCm^{-3} , complint amb la normativa legal. Els períodes amb elevades concentracions de COV en el corrent d'entrada al prefiltre es suavitzaven per l'adsorció dels contaminants. Aquests s'alliberaven durant els intervals en què no hi havia producció, o l'emissió de COV disminuïa considerablement, reduint els períodes d'operació del bioreactor sense alimentació de substrat al corrent d'aire, condicions més favorables per als microorganismes presents al biofilm.

A pesar de la complexa mescla de composts emesos, i que pot haver-hi competència entre ells presentant diferents atenuacions en el procés d'adsorció-desorció (Li i Moe, 2005), l'efecte observat en aquest estudi és un marcat amortiment de les variacions en la càrrega alimentada al bioreactor. La suavització d'aquestes variacions per part del prefiltre de carbó activat, i la regeneració d'aquest en absència de subministrament d'energia és consistent amb els resultats previs realitzats al laboratori (capítol 6) d'aquest treball.

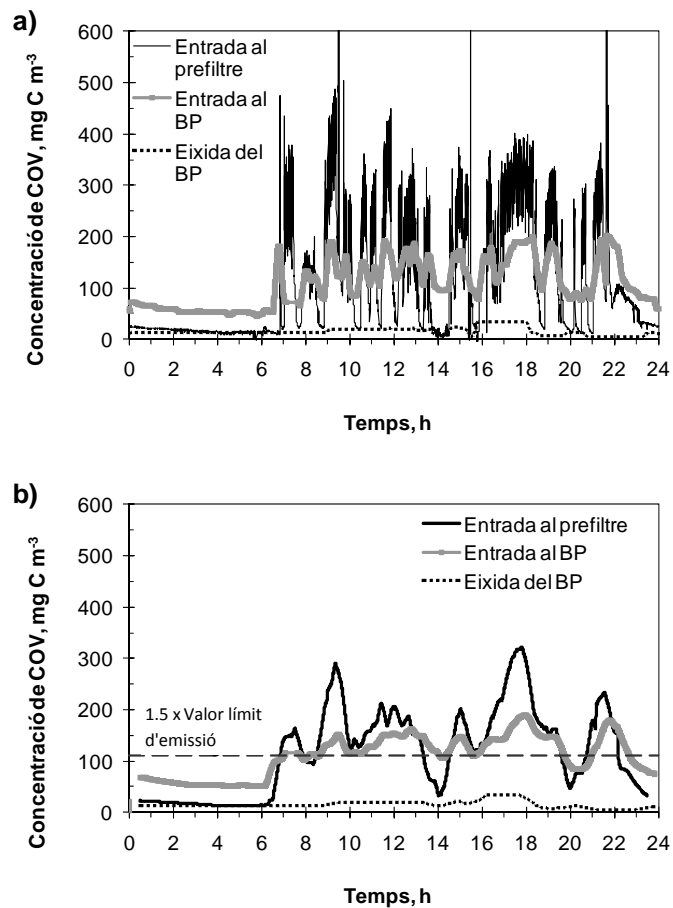


Figura 8.18. Seguiment dels corrents d'entrada i d'eixida del prefiltre de carbó activat, i d'eixida del biofiltre percolador durant el tractament de l'emissió procedent de la cabina tancada de pintat automàtic (fase VIII: focus 2, cabal d'aire de 113 m³ h⁻¹, TRVB de 24 s). (a) Valors instantanis i (b) mitjanes horàries.

Els resultats obtinguts amb el prefiltre acoblat varen augmentar considerablement el rendiment del biofiltre percolador d'un 58 a un 95% per a concentracions entre 200 i 300 mgCm⁻³ utilitzant un temps de residència de 24 segons, com es pot observar a la Figura 8.19.

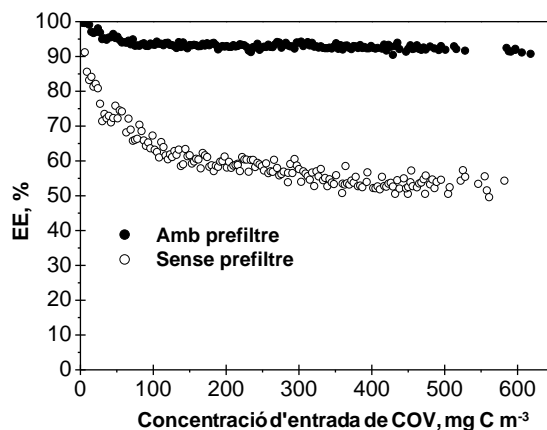


Figura 8.19. Eficàcia d'eliminació global front a la concentració de COV instantània en el corrent d'entrada, en el biofiltre percolador amb i sense el prefiltre de carbó activat acoblat. Cabina tancada de pintat automàtic (fase VIII: focus 2, cabal d'aire de 113 m³ h⁻¹, TRVB de 24 s).

En la Figura 8.20 es presenta una comparació del sistema funcionant sense i amb el prefiltre acoblat, on s'han representat les concentracions mitjanes horàries del corrent d'eixida front a les concentracions mitjanes horàries del corrent d'entrada al sistema de depuració. Amb la instal·lació del prefiltre de carbó activat les mitjanes horàries del corrent d'eixida complien sobradament amb els límits legals. Es va obtenir un valor màxim d'emissió de 40 mgCm⁻³ per a concentracions d'entrada de 350 mgCm⁻³. Aquests resultats demostren la idoneïtat de la instal·lació d'un filtre de carbó activat precedint el biofiltre percolador per al tractament d'emissions industrials amb fortes oscil·lacions en la concentració de COV; i estan en concordança amb els resultats d'estudis anteriors en què s'acoblava un filtre de carbó activat a reactors biològics per a amortir els pics de concentració (Weber i Hartmans, 1995; Popov *et al.*, 2004; Li i Moe, 2005; Kim *et al.*, 2007).

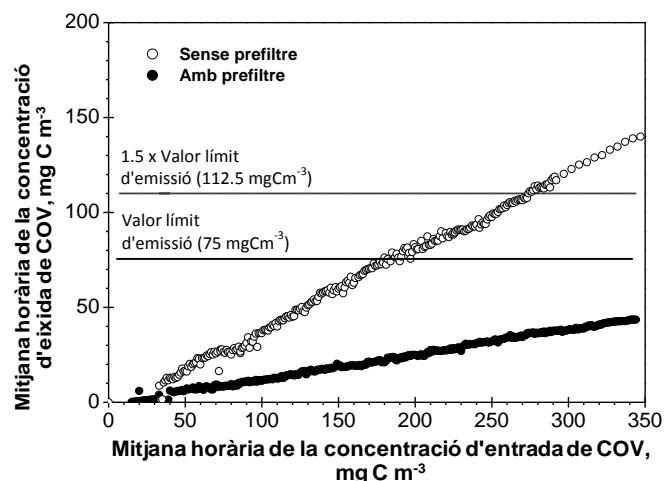


Figura 8.20. Mitjana de la concentració del corrent d'eixida front al corrent d'alimentació al sistema sense i amb prefiltrre. Cabina tancada de pintat automàtic (focus 2, cabal d'aire de $113 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, TRVB de 24 s).

Les pèrdues de pressió durant el tractament de les emissions procedents de la cabina tancada de pintat automàtic (focus 2) varen ser relativament baixes, com va ocórrer en el tractament de la cabina de pintat manual. No obstant, la pèrdua de pressió al llarg del biofiltre percolador va mostrar una tendència ascendent tal i com es mostra en la Figura 8.21, on s'ha representat l'evolució de la pèrdua de pressió al llarg de la columna del biofiltre percolador corresponent als últims tres mesos d'operació del tractament de les emissions d'aquest segons focus, i utilitzant un temps de residència a volum buit de reactor de 24 segons.

Tal com s'ha demostrat als estudis en el laboratori, el problema de l'obturació del llit de reblliment del biofiltre percolador es va controlar perfectament amb valors màxims de 325 Pa m^{-1} . A partir del dia 275 es va forçar la deshidratació del biofilm durant els cap de setmana, baixant la intensitat del reg ajustant-lo en 10 minuts cada 12 hores. En la Figura 8.21 també s'indiquen els puntuals períodes de deshidratació realitzats.

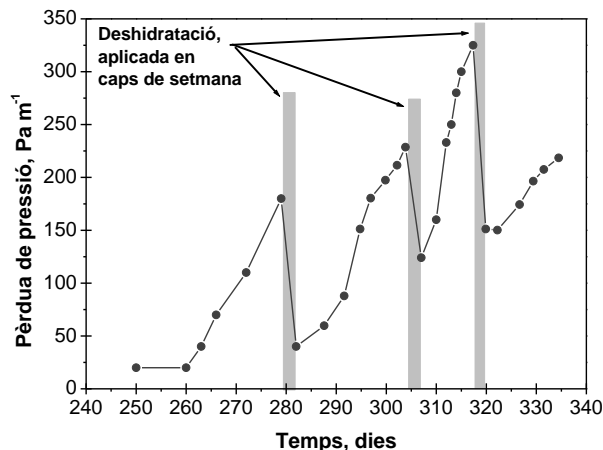


Figura 8.21. Evolució de la pèrdua de pressió al llarg del biofiltre percolador durant el tractament de les emissions de la cabina tancada de pintat automàtic (focus 2, TRVB de 24 segons).

Els resultats de l'aplicació de la tècnica de deshidratació com a tècnica de control de l'obturació del llit de rebliment a la planta pilot reproduïen perfectament els del laboratori, ja que els valors de la pèrdua de pressió disminuïren acusadament evitant els importants problemes d'operació derivats de treballar amb elevades pèrdues de pressió, i que n'és un dels principals en l'aplicació industrial d'aquesta tecnologia. Cal dir que aquest treball de tesi representa el primer treball en la bibliografia en què s'aplica la deshidratació com a tècnica de control de l'obturació del llit de rebliment, no sols a escala de laboratori, sinó també a escala pilot.

Durant la deshidratació, el biofilm es va assecar parcialment, desprenent-se una part del rebliment quan es tornava a fixar el reg d'aigua en continu. La quantitat de sòlids en suspensió en el tanc de recirculació a causa d'aquest despreniment assolí valors superiors a 2500 mgL^{-1} , quan els valors habituals durant l'operació sense aplicar la deshidratació eren inferiors a 250 mgL^{-1} .

8.2.5 Períodes amb interrupcions llargues en l'alimentació de COV

Al llarg dels 13 mesos d'operació del biofiltre percolador a escala pilot hi van haver tres períodes llargs en els quals l'emissió de COV, i per tant l'alimentació

d'aquests al bioreactor, es va aturar. Aquests períodes corresponen a parades programades de producció a l'estiu (24 dies), Nadal (15 dies) i a una avaria en la màquina de pintat (7 dies).

La primera interrupció es va realitzar durant el tractament de les emissions del primer focus, mentre que les altres dues van ocórrer amb el tractament de les del segon. En aquests episodis l'alimentació de COV era nul·la, però tal com es va realitzar en els estudis al laboratori, la introducció d'aire no es va aturar i es va mantenir en aproximadament $50 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (TRVB de 54 segons). Per tal d'assegurar el manteniment de l'activitat microbiana també es va continuar amb l'addició de nutrients i la recirculació d'aigua es va establir en un règim de reg discontinu de 5 de cada 15 minuts.

En les tres interrupcions en l'alimentació de COV, l'eficàcia d'eliminació es va restablir perfectament en menys d'un o dos dies, demostrant que la població bacteriana present al biofilm d'una unitat pilot de biofiltre percolador pot sobreviure en condicions endògenes durant interrupcions en l'alimentació de COV superiors a tres setmanes, si es mantenen les condicions d'operació adequades i reproduint els resultats obtinguts al laboratori.

En la Figura 8.22 s'ha presentat a mode d'exemple el seguiment de la concentració dels corrents d'entrada i eixida del biofiltre percolador el primer dia d'operació en restablir-se la producció de l'empresa després de la interrupció de 15 dies de Nadal. Si es comparen els resultats amb els corresponents a un dia qualsevol d'aquesta fase (Figura 8.10), es pot observar com l'eliminació de contaminant es va restablir de forma pràcticament completa durant primer dia d'operació després del tall en el subministrament de contaminant. Aquests resultats corroboren els obtinguts per Webster *et al.* (1999b) en el tractament d'emissions d'una cabina de pintat mitjançant una unitat pilot de biofiltre percolador, en què varen observar que després d'una interrupció en l'alimentació de dues setmanes de duració el rendiment del biofiltre percolador es va restablir perfectament amb sols una lleugera davallada de l'eficàcia d'eliminació.

Durant l'últim mes d'estudi, una avaria de 5 dies de duració en la planta pilot va ocasionar que aquesta s'aturara completament, sense introducció d'aire, d'aigua i de nutrients i, per tant, la biomassa va entrar en condicions anaeròbies. En reparar la planta solament es van necessitar de 4 a 5 dies per tal de recuperar valors previs d'eficàcia d'eliminació de contaminant.

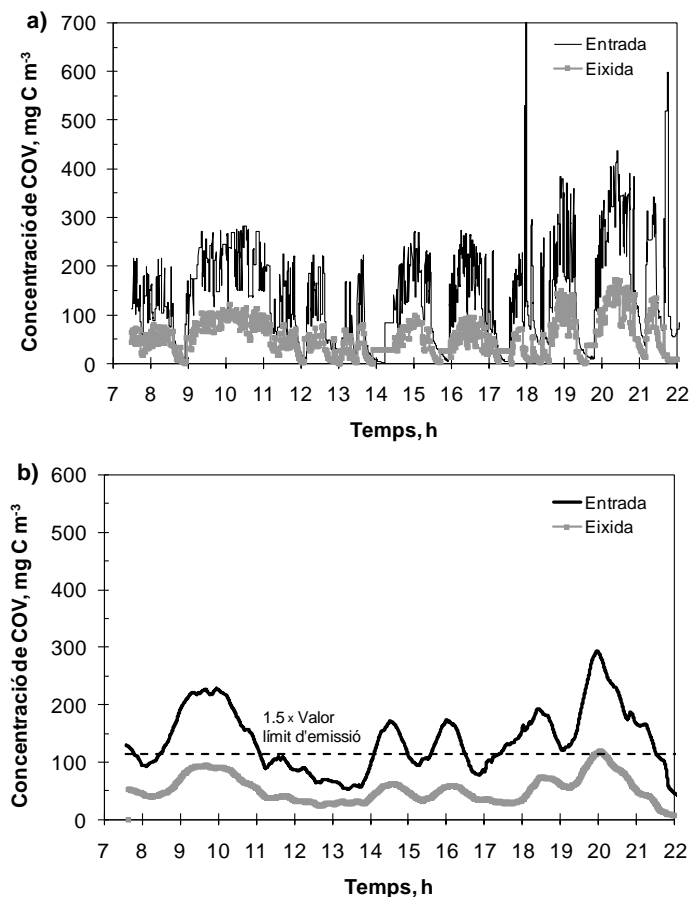


Figura 8.22. Seguiment dels corrents d'entrada i eixida del biofiltre percolador en el primer dia d'operació després de la interrupció de 15 dies de Nadal (focus 2, cabal d'aire de $68 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, TRVB de 40s, fase V). (a) Valors instantanis i (b) mitjanes horàries.

Aquests resultats són de gran interès, ja que demostren la viabilitat i robustesa del biofiltre percolador per a respondre adequadament tant a interrupcions en l'alimentació de COV associades a les parades programades en la producció com a incidents que afecten els paràmetres d'operació de l'equip.

8.2.6 Qualitat de l'aigua de recirculació

Respecte a la qualitat de l'aigua del tanc de recirculació, durant tot el període d'operació del biofiltre percolador es van obtenir valors de DQO soluble inferiors a 500 mgL^{-1} amb un valor mitjà de $325 \pm 200 \text{ mgL}^{-1}$, valors que dupliquen els obtinguts al laboratori (capítol 6). Aquesta diferència era probablement a causa de la major varietat de composts tractats en la planta pilot i a la menor intensitat en la purga setmanal que ocasionava una major acumulació de DQO soluble. No obstant, són valors baixos i sempre representaven menys del 3% de la quantitat de COV alimentada, quantitat menyspreable front a l'eliminació biològica. A més a més, aquests valors permetien la seua gestió com a abocament al sistema de clavegueram. El pH es va mantenir entre 7.5 i 8.8, i la conductivitat entre 1.7 i 6 mScm^{-1} , sense ser necessari instal·lar cap sistema de control d'ambdós paràmetres. Els valors més elevats de pH i de conductivitat s'assolien normalment abans de la purga setmanal.

Els nutrients van ser dosificats per a obtenir una concentració mínima de nitrogen a l'aigua de recirculació, amb valors entre 10 i 300 mgNL^{-1} , i mantenint el fòsfor en excés. L'addició de nutrients es va ajustar per a cada temps de residència i focus emissor estudiat, doncs menors TRVB implicaven càrregues volumètriques de contaminant majors amb el conseqüent augment en les necessitats de nitrogen. El consum de nitrogen es pot associar únicament a la síntesi de biomassa, en utilitzar nitrat com a única font de nitrogen i menyspreant la desnitrificació, ja que es varen mantenir condicions aeròbies en el tanc de recirculació. La relació entre el carboni eliminat i el nitrogen consumit va ser de $20 \pm 10 \text{ gCgN}^{-1}$, quan al laboratori durant l'eliminació de la mescla composta per acetat d'n-butil, toluè i m-xilè el valor obtingut fou de $12 \pm 6 \text{ gCgN}^{-1}$, valor menor però comparable al de la planta pilot, i que indica que el reciclatge intern de nitrogen a la planta pilot va ser major.

La concentració en sòlids en suspensió es va mantenir en valors baixos, entre 10 i 250 mgL^{-1} , excepte per als períodes de deshidratació i llargues interrupcions en l'alimentació de COV que provocaren despreniment de biomassa, obtenint-s'hi puntualment valors entre 2500 i 6000 mgL^{-1} .

En quant al consum d'aigua per evaporació, aquest va ser d'aproximadament 1 litre per cada $100 - 200 \text{ m}^3$ d'aire tractat, amb poca dependència tant del focus d'estudi com de les condicions meteorològiques.

8.3 INSTAL·LACIÓ DEL PROTOTIP INDUSTRIAL DE BIOFILTRE PERCOLADOR

Els resultats obtinguts mitjançant la unitat pilot de biofiltre percolador van permetre el disseny del prototip industrial de biofiltre percolador a instal·lar en l'empresa. Per al tractament dels focus amb patró d'emissió similar als de la cabina tancada de pintat automàtic es va seleccionar un temps de residència de disseny de 20 - 25 segons en el reactor biològic i un de 0.8 segons en el prefiltre de carbó activat. Aquest sistema de depuració, compostat d'un prefiltre de carbó activat de 2 m³ i un unitat industrial de biofiltre percolador de 70 m³ de volum útil, tractarà aproximadament entre 10000 i 13000 m³ h⁻¹ (CV compresa entre 30 i 40 gCm⁻³h⁻¹), que suposarà en torn al 20% de les emissions a depurar de Gamadecor Grupo-Porcelanosa. A la Figura 8.23 es mostren dues fotografies de la recent instal·lació d'aquesta unitat industrial de biofiltre percolador.



Figura 8.23. Fotografies de la instal·lació de la unitat industrial de biofiltre percolador en l'empresa Gamadecor Grupo-Porcelanosa.

8.4 CONCLUSIONS

De l'estudi durant més d'un any de l'eliminació de les emissions de COV, de concentració fortament oscil·lant, procedents de les operacions d'acabament d'una empresa de fabricació de mobles mitjançant una unitat pilot de biofiltre percolador es poden extraure les següents conclusions:

Que el biofiltre percolador es mostra com una tecnologia adequada per a l'eliminació d'aquestes emissions, permetent complir amb els límits legals d'emissió de COV per a les dues cabines estudiades. En el tractament de les emissions del primer focus d'estudi, una cabina oberta de pintat manual amb una concentració mitjana d'entrada durant les hores de producció de la factoria entre 40 i 45 mgCm^{-3} , es varen obtenir concentracions horàries mitjanes inferiors al valor límit d'emissió treballant a un temps de residència tant baix com són 14 segons (càrregues volumètriques de contaminant d'aproximadament $10 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$).

En quant al tractament de les emissions del segon focus, una cabina tancada de pintat automàtic, amb concentracions mitjanes durant les hores de producció entre 140 i 200 mgCm^{-3} , el biofiltre percolador va ser capaç de complir amb els valors límits d'emissió per a TRVB de 40 segons (càrregues volumètriques inferiors a $18 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$), mentre que a TRVB inferiors els límits legals es sobrepassaven. A un temps de residència de 24 segons (CV de $30 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$), la instal·lació d'un filtre de carbó activat de 10 litres de capacitat precedint el bioreactor va permetre tant amortir els pics de concentració com reduir els episodis amb falta d'alimentació, a causa de la desorció de contaminants durant les nits i els períodes amb concentracions d'entrada baixes; millorant notablement el rendiment del biofiltre percolador fins a obtenir una eficàcia d'eliminació del 95% amb emissions horàries inferiors a 40 mgCm^{-3} . El filtre de carbó activat a un temps de contacte de 0.3 segons va tenir un funcionament estable, amb cicles d'adsorció-desorció que demostren la viabilitat d'instal·lar aquest tipus de filtres precedint els bioreactors per al tractament d'emissions caracteritzades per un patró d'emissions discontinu i de concentracions fortament oscil·lants, la qual cosa comporta un estalvi econòmic en els costos d'inversió associats a la implementació de la tecnologia a escala industrial, en reduir el temps de residència en el bioreactor de 40 a 24 segons que permet complir amb la normativa legal d'emissió de gasos residuals.

Es va demostrar la robustesa de la tecnologia front a una interrupció en l'alimentació de COV durant un període de 24 dies, després del qual l'eficàcia d'eliminació es va restablir en menys d'un o dos dies. Així mateix, durant 5 dies de

parada total de la planta pilot, el procés va entrar en condicions anaeròbies a causa de la falta d'alimentació d'aire, d'aigua i de nutrients. En restablir-se el funcionament el rendiment del procés es va recuperar en solament 4 o 5 dies.

D'altra banda es corrobora que els estudis a escala de laboratori van ser útils tant per al disseny del sistema format pel prefiltre i el biofiltre percolador com per a l'aplicació de protocols i condicions d'operació de la unitat a escala pilot. Especialment pel que fa referència a un dels problemes més importants que presenta la implantació industrial d'aquesta tecnologia: l'obturació del llit de rebliment per acumulació excessiva de biomassa. La tècnica emprada consistent en la deshidratació del biofilm i avaluada al laboratori en experiments de llarga durada, es va posar en pràctica per primera vegada a escala pilot amb excel·lents resultats, tant pel que fa al procediment operatiu com a la seua influència en el rendiment d'eliminació dels contaminants, doncs la capacitat d'eliminació de COV no es va veure afectada per la seua aplicació.

Aquests resultats han permès realitzar el disseny de la construcció i instal·lació del prototip industrial de depuració consistent en un prefiltre de 2 m³ i un biofiltre percolador de 70 m³ de volum útil per a tractar entre 10000 i 13000 m³ h⁻¹, aproximadament el 20% de les emissions de l'empresa a depurar, finalitzant així el procés de transferència tecnològica.

9. TRACTAMENT DE LES EMISSIONS DE COV PROCEDENTS D'UNA EMPRESA FLEXOGRÀFICA MITJANÇANT UNA UNITAT INDUSTRIAL DE BIOFILTRE PERCOLADOR

La informació presentada en aquest capítol compta amb l'autorització de les empreses Pure Air Solutions i Papierindustrie Maasmond.

En aquest capítol es presenta la informació que completa el procés de transferència tecnològica del biofiltre percolador de l'escala de laboratori a l'escala industrial. Tot i que els estudis realitzats a escala pilot varen ser desenvolupats a un sector industrial diferent al de la indústria flexogràfica, els resultats obtinguts, juntament amb els del laboratori, han permès dissenyar i aplicar patrons d'operació en aquesta unitat final de biofiltre percolador. Les condicions d'operació implementades a escales més baixes en les quals es va mantenir en correcte funcionament els biofiltres percoladors durant llargs períodes de temps, acomplint satisfactòriament els objectius fixats en cada experimentació, van resultar crucials per a la posada en marxa del prototip industrial de biofiltre percolador de les dimensions d'aquesta instal·lació. Sobretot pel que fa referència a la tècnica utilitzada per a controlar la pèrdua de pressió a través del llit de reblliment del biofiltre percolador que ocasiona el creixement i l'excessiva acumulació de biomassa. Com ja s'ha comentat detalladament al llarg de tot aquest treball de tesi doctoral, la tècnica seleccionada ha estat la deshidratació, utilitzada satisfactòriament en tots els experiments realitzats a escala de laboratori, corroborada com a efectiva a escala pilot i que la instal·lació del prototip industrial de biofiltre percolador va permetre la seua aplicació a escala industrial per a demostrar la viabilitat del seu ús.

El biofiltre percolador industrial VOCUS[®], fabricat i dissenyat per l'empresa holandesa Pure Air Solutions, ha estat descrit prèviament (capítol 4). Aquest bioreactor, de 50 m³ de volum total útil, va ser instal·lat a la flexogràfica Papierindustrie Maasmond ubicada en Oostvoorne (Països Baixos). Aquesta indústria, ha de complir els límits legals imposat per la Directiva 1999/13/CE d'11 de març de 1999, la qual fixa un valor límit d'emissió de 100 mgCm⁻³ sense que la mitjana dels mesuraments pugui superar aquest valor ni cap mesura horària pugui superar el valor límit en un factor superior a 1.5, és a dir 150 mgCm⁻³.

La depuració de les emissions atmosfèriques de COV procedents de la indústria flexogràfica mitjançant la unitat industrial de biofiltre percolador presentada en aquest capítol, representa una de les poques experiències a nivell europeu de les que n'hi ha constància. A continuació es presenta la planificació del treball desenvolupat.

9.1 PLA DE TREBALL

La planificació del treball va tenir una etapa prèvia de caracterització de les emissions per tal de dissenyar adequadament els experiments a escala de

laboratori. El prototip dissenyat no estava concebut per a tractar tot el cabal de l'empresa. Per a poder controlar la càrrega de contaminant alimentada al bioreactor escollint el cabal que s'hi derivava, la instal·lació del biofiltre percolador es va completar amb un bypass equipat amb vàlvules automàtiques de control que permetia alimentar el cabal desitjat.

A causa dels bons resultats obtinguts al laboratori, juntament amb l'experiència de Pure Air Solutions en el tractament d'aire contaminat mitjançant biofiltres convencionals, el prototip industrial es va desenvolupar de forma paral·lela als estudis de laboratori i de planta pilot, iniciant-se amb els experiments que avaluaven la influència del cabal d'aigua de recirculació en l'eficàcia del procés. Una vegada engegat el biofiltre percolador i ajustades les condicions d'operació per tal de complir amb la normativa legal es va fer el seguiment del rendiment del bioreactor durant un període de temps superior a l'any.

Durant tot el període que va durar l'explotació de la instal·lació l'adquisició de les dades, així com la supervisió i control de l'equip, es va realitzar telemàticament en cooperació amb l'empresa Pure Air Solutions i el personal responsable de l'empresa flexogràfica. Actualment la instal·lació continua en funcionament, amb un comportament estable i rendiment similar al que es presenta en aquest capítol del treball.

9.1.1 Caracterització de les emissions

Papierindustrie Maasmond és una empresa familiar que compta amb una quinzena de treballadors i que imprimeix embalatges flexibles i etiquetes destinades principalment a la indústria alimentària, normalment amb curts terminis d'entrega. La fàbrica disposava de 5 impremtes flexogràfiques i una laminadora en base dissolvent i es treballava amb un règim de 8 hores diàries durant 5 dies a la setmana, tot i que com és habitual en les fàbriques menudes i familiars com aquesta, era freqüent que la jornada laboral fóra de 9-10 hores diàries i fins a 12 hores en algunes ocasions.

L'emissió generada era discontinua i variable amb el temps perquè es disposava en total de 6 màquines que emetien COV, les quals segons el patró de producció podien o no coincidir treballant. A més a més, cada producte a imprimir tenia una superfície d'impressió distinta, i per tant el consum de dissolvent variava segons les necessitats. És per això que en una primera fase es va fer un seguiment durant diferents dies de producció de les emissions totals de l'empresa. Aquesta

caracterització de les emissions a tractar es va realitzar mitjançant un analitzador d'hidrocarburs totals.

9.1.2 Enggada

El prototip industrial de biofiltre percolador constava d'un ventilador amb una capacitat màxima de $10000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ i un bypass amb vàlvules automàtiques que permetia seleccionar el cabal derivat al bioreactor. Aquest, d'un volum total de 65 m^3 , contenia 50 m^3 de rebliment desordenat de polipropilè de 50 i 100 mm de grandària (Flexiring, Koch-Glitsch B.V.B.A., Bèlgica). La instal·lació comptava amb un volum per a l'aigua de recirculació de fins a 20 m^3 i un tanc d' 1 m^3 de capacitat que contenia la dissolució de nutrients, preparada amb una relació massica de nitrogen i fòsfor d'1.4.

Donades les grans dimensions del prototip industrial no es va realitzar cap adaptació prèvia dels microorganismes, utilitzant com a inòcul del biofiltre percolador 500 litres de fang activat procedent del decantador secundari d'una estació depuradora d'aigües residuals pròxima a l'empresa. En inocular, durant 5 dies es va mantenir una recirculació contínua de l'aigua de reg amb un cabal de $2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, sense realitzar cap purga amb la finalitat d'afavorir l'adheriment de la biomassa sobre la superfície del rebliment i fixant un temps de residència d'aproximadament 60 segons (cabal volumètric d'aire de $3000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$).

9.1.3 Influència del cabal d'aigua de recirculació

Una vegada engegat el biofiltre percolador, es va avaluar la influència del cabal d'aigua de recirculació en l'eficàcia del procés, incrementant-lo successivament dins l'interval comprès entre 2 i $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (velocitats superficials de 0.2 a 4.2 m h^{-1}) amb l'objectiu de seleccionar el cabal d'aigua que permetera una millor operació del biofiltre percolador. Es va mantenir la mateixa composició en la dissolució de nutrients i unes condicions d'operació relatives a purgues i règim de reg intermitent similars a les aplicades al laboratori.

9.1.4 Operació durant un llarg període de temps

Finalment, una vegada fixades les adequades condicions d'operació que permeteren el compliment dels requisits legals d'emissió es feu un seguiment del biofiltre percolador durant un llarg període de temps. En aquesta fase de l'estudi, es va canviar la font de nitrogen de nitrat a urea.

9.2 RESULTATS

9.2.1 Caracterització de les emissions

Les emissions de Papierindustrie Maasmond presentaven un patró de concentració variable associat al pla de producció de l'empresa a la diferència de producte imprès i al nombre i tipus de màquines que estaven en funcionament variant, per tant, el cabal màssic de contaminant (Q_M) emès. La impremta disposava de 6 màquines en total, una de les quals realitzava operacions de laminació consistents en la combinació de més d'un material sobre el que imprimir. Amb totes les màquines en funcionament el cabal volumètric màxim d'emissió era d'aproximadament $20000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, dels quals $6000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ corresponien a la màquina de laminació.

En comparació amb els processos de pintat i envernissat de la fabricació de moble on va ser necessària la determinació dels composts emesos pel gran nombre de dissolvents utilitzats, en la impremta flexogràfica aquesta determinació no va ser necessària. Els dissolvents utilitzats durant el procés d'impressió variaven segons la màquina emprada. Mentre la màquina de laminació utilitzava acetat d'etil com a compost únic, la resta de les màquines empraven una mescla d'etanol, n-propanol, acetat d'n-propil i ocasionalment s'afegien quantitats baixes de metoxipropanol. Per tant, la variació en la composició i concentració de les emissions depenia fonamentalment del funcionament de la màquina de laminació. En la Taula 9.1 es mostra la composició de les emissions de l'empresa, diferenciant si es realitzava o no la laminació. Dels valors presentats es pot observar l'ampli interval de concentracions mitjanes existents en la fàbrica durant el període de producció, a causa del diferent volum d'impressió d'emballatges i etiquetes, que variava d'un dia a altre, així com del nombre de màquines en funcionament.

Taula 9.1. Composició de les emissions de Papierindustrie Maasmond en base al funcionament de la màquina de laminació.

	Sense laminació	Amb laminació
Cabal màxim, m³ h⁻¹	14000	20000
Concentració de COV, mgCm⁻³		
Mitjana diària període producció	330 - 770	615 - 1050
Mitjana setmanal període producció	520	840
Valors màxims	1600	2500
Q_M, kgCdia⁻¹	60 - 70	95 - 105
Compost	Composició, %	Composició, %
Etanol	40	20 - 30
n-Propanol	40	20 - 30
Acetat d'n-propil	20	10 - 15
Acetat d'etil	0	25 - 50
Metoxipropanol	<1	<1

Q_M: cabal màssic de contaminant.

En la Figura 9.1 es mostra l'emissió de dos dies amb un volum de fabricació normal, un amb laminació i un altre sense laminació. Les emissions d'aquesta instal·lació industrial no eren tan irregulars i fortament oscil·lants com les observades en les operacions de pintat de la fabricació de moble. Aquest fet es devia a què normalment, i en absència de problemes, una vegada s'iniciava un treball d'impressió no s'aturava fins que s'havia acabat o es canviava de producte, ja que la impressió es realitzava sobre bobines de film a una elevada velocitat amb temps d'espera pràcticament inexistents entre impressió i impressió. En canvi, el pintat de moble ja siga amb pistola manual o en cabina automàtica era més discontinu, amb algun temps d'espera entre peça i peça.

En l'actualitat l'empresa acaba d'adquirir una màquina de laminació amb pintures en base aigua, la qual cosa implica que les emissions a depurar en un futur immediat es correspondran amb els períodes recollits en aquest treball com operació sense laminació.

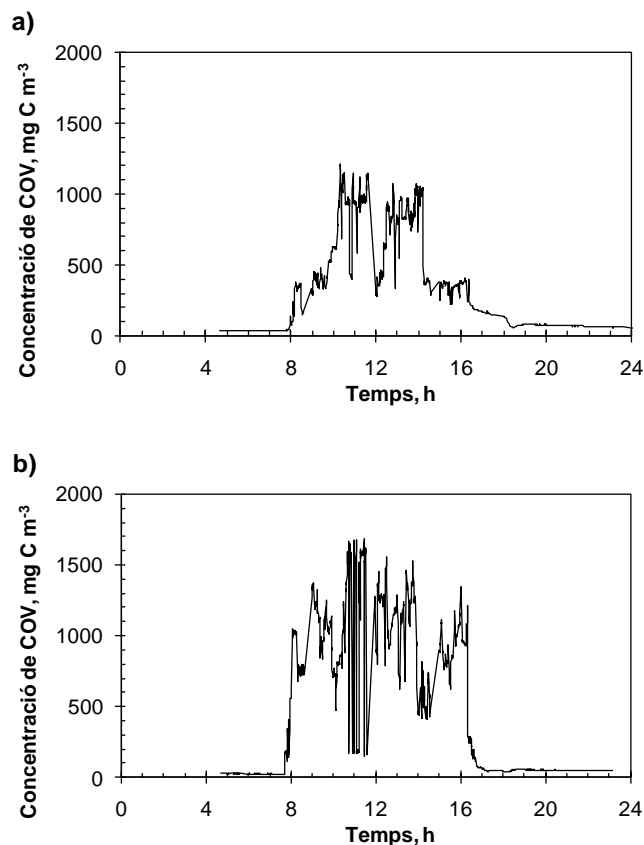


Figura 9.1. Patró d'emissió representatiu d'un dia d'operació (a) en absència de laminació i (b) amb laminació.

9.2.2 Enggada

El procés d'enggada es va iniciar afegint al tanc de recirculació un volum de 500 litres fang activat procedent del decantador secundari d'una estació depuradora d'aigües residuals pròxima a l'empresa. Es va iniciar alimentant al biofiltre percolador un cabal volumètric d'aire d'aproximadament $3000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (TRVB de 60 segons). El cabal d'aigua de recirculació es va fixar en $2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (velocitat superficial de 0.2 m h^{-1}) i una dissolució de nutrients basada en nitrat potàssic com a font de nitrogen (amb una relació màssica de nitrogen i fòsfor d'1.4) s'afegia amb una relació màssica de carboni i nitrogen alimentat d'entre 20 i 30, per a així mantenir en excés la concentració de nitrogen en el tanc de recirculació. Durant aproximadament els tres primers mesos es van realitzar una

sèrie d'ajusts, tant en la instal·lació com en els instruments de mesura, període durant el qual no es va disposar de valors fiables més enllà de mesures puntuals. Durant aquest temps es va observar un creixement lent de la biomassa sobre el rebliment de la part superior de la columna amb pèrdues de pressió a través del biofiltre percolador inferiors a 15 Pa. En disposar de valors de l'analitzador d'hidrocarburs totals es va mesurar l'eficàcia d'eliminació, obtenint-s'hi valors mitjans de 50 i 60% per a un cabal màssic de contaminant alimentat durant el període de producció de 8 i 14 kgCdia⁻¹ (càrrega volumètrica de contaminant de 21 i 35 gCm⁻³h⁻¹) per a producció sense i amb laminació respectivament.

En les Figures 9.2 i 9.3 es mostra l'evolució de la concentració diària als corrents d'aire d'entrada i d'eixida juntament amb la del pH mesurat al tanc d'aigua de recirculació, tant per a un dia d'operació sense laminació com per a un amb la màquina de laminació en funcionament. Com es pot observar, aquesta fase estava caracteritzada per concentracions elevades del corrent d'eixida amb concentracions mitjanes horàries superiors al factor d'1.5 del valor límit d'emissió. Addicionalment, s'ha representat l'evolució diària de pH perquè durant aquesta fase es va observar com aquest disminuïa considerablement conforme avançava l'emissió de contaminants. Aquesta davallada del valor de pH era atribuïble a que la càrrega alimentada de contaminant era superior a la capacitat de degradació dels microorganismes, podien quedar composts metabòlics intermedis sense degradar, com l'àcid acètic, que passaven del biofilm a la fase líquida en recirculació. Aquest mateix efecte ha estat observat per Devinny i Hodge (1995) en la degradació d'elevades càrregues d'etanol en un biofiltre amb carbó activat com a rebliment, on la degradació d'àcid acètic era més lenta que la seua formació, ocasionant una davallada del pH i, per tant, de l'eficàcia d'eliminació.

Quan la màquina de laminació no estava en funcionament la baixada de pH no era tan pronunciada com quan es laminava, observant-se una recuperació del pH durant la nit. Amb la màquina de laminació en funcionament s'alimentava acetat d'etil al biofiltre percolador i s'obtenien valors de pH inferiors a 5 que afectaven al funcionament del biofiltre percolador en dies posteriors. Aquesta major disminució del pH quan s'alimentava acetat d'etil es pot atribuir al procés d'eliminació d'aquest compost, ja que el primer pas de biodegradació de l'acetat d'etil és la seua hidròlisi a àcid acètic i etanol (Eubanks *et al.*, 1974). En el treball realitzat per Koutinas *et al.* (2005) en el qual varen estudiar l'eliminació d'acetat d'etil en un biofiltre percolador hagueren d'afegir NaOH durant tot el procés per tal de controlar el pH. Els autors varen comprovar que la quantitat de NaOH

consumida s'acostava a la quantitat estequiomètricament necessària per a neutralitzar la formació d'àcid acètic.

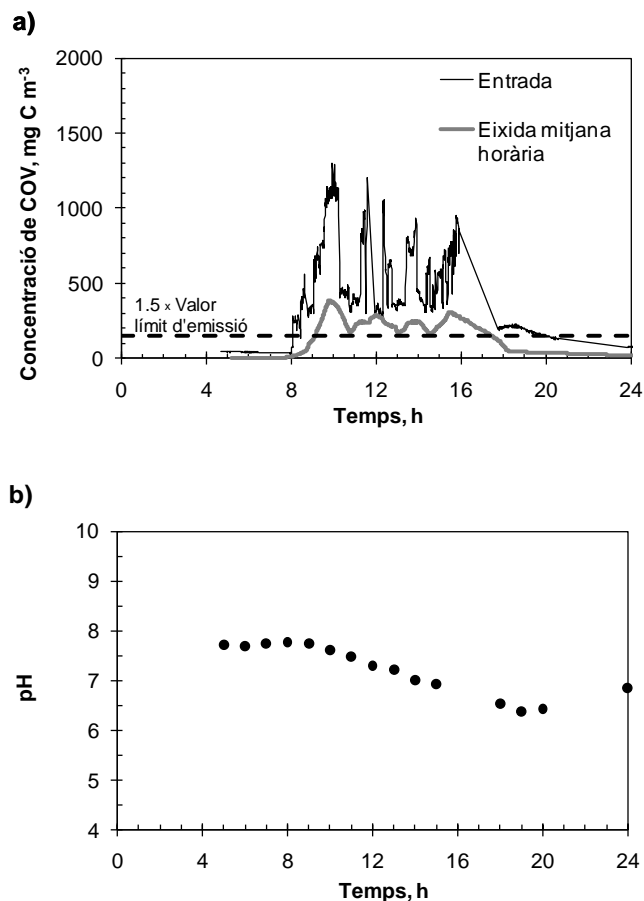


Figura 9.2. Operació sense laminació. (a) Seguiment del corrent d'entrada i d'eixida del biofiltre percolador i (b) del pH del tanc de recirculació. Fase d'engegada: cabal d'aigua de recirculació $2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, cabal volumètric d'aire $2903 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (TRVB 62 s).

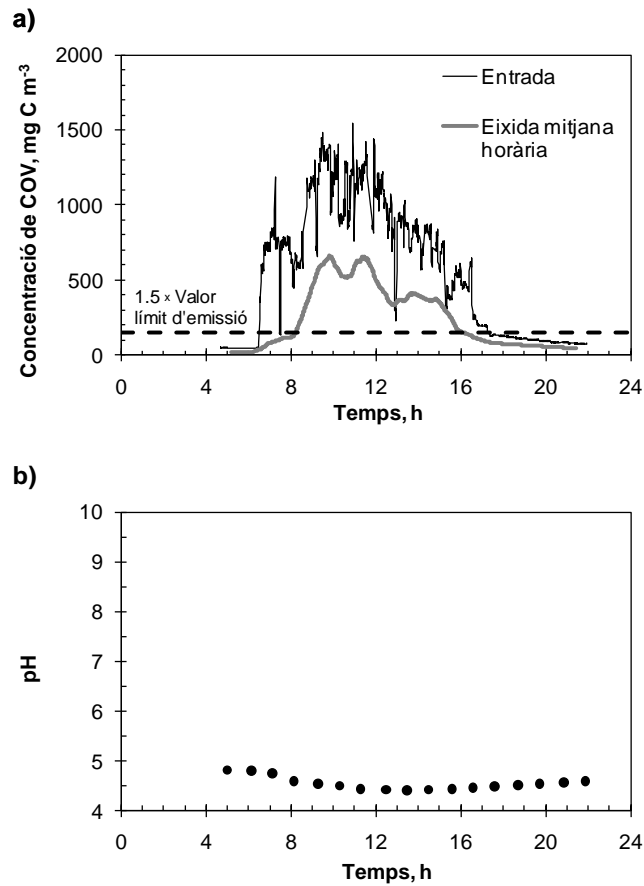


Figura 9.3. Operació amb laminació. (a) Seguiment del corrent d'entrada i d'eixida del biofiltre percolador i (b) del pH del tanc de recirculació. Fase d'engugada: cabal d'aigua de recirculació 2 m³ h⁻¹, cabal volumètric d'aire 3033 m³ h⁻¹ (TRVB 60 s).

9.2.3 Influència del cabal d'aigua de recirculació

Tenint en compte la moderada eficàcia d'eliminació que s'estava obtenint en aquests primers mesos d'operació es va decidir augmentar el cabal d'aigua de 2 a 8 m³h⁻¹ (cabal màxim que podia subministrar la bomba instal·lada), incrementant la velocitat superficial de 0.2 a 0.8 m h⁻¹. Aquesta mesura es va adoptar ja que s'havia observat un increment en el rendiment dels biofiltres percoladors de

laboratori en augmentar la velocitat superficial de l'aigua de recirculació des d'1.8 a 18.4 m h⁻¹. D'altra banda, Sharvelle *et al.* (2008) van obtenir una velocitat superficial d'aigua òptima d'1.9 m h⁻¹ en quant a distribució uniforme de líquid, en estudis de caracterització hidrodinàmica realitzats en biofiltres percoladors de laboratori amb rebliment desordenat de polipropilè. L'increment en el cabal de recirculació, va causar un creixement de la quantitat i espessor de biofilm adherit al rebliment, i es van arribar a assolir valors de pèrdua de pressió a través del bioreactor de fins 50 Pa per a cabals d'aire de 3500 m³ h⁻¹, és a dir, la pèrdua de pressió es va duplicar en comparació amb l'anterior cabal de recirculació.

Amb el cabal d'aigua de recirculació de 8 m³ h⁻¹ el cabal d'aire a tractar pel biofiltre percolador es va incrementar fins a aproximadament 4500 m³ h⁻¹ (TRVB de 40 segons), condicions que es van mantenir durant un període de temps de 4 mesos. Els valors mitjans per al cabal màssic de contaminant van ser de 20 i 25 kgCdia⁻¹, equivalent a una càrrega volumètrica de contaminant (CV) de 51 i 65 gCm⁻³h⁻¹, obtenint eficàcies d'eliminació diàries al voltant del 70 i 80% per a producció amb i sense laminació respectivament. Les concentracions mitjanes diàries del corrent d'eixida corresponent al període de producció durant aquesta fase van ser de 101 i 251 mgCm⁻³, sense i amb laminació respectivament.

En les Figures 9.4 i 9.5 es mostra el seguiment de la concentració dels corrents d'entrada i d'eixida, juntament amb l'evolució del pH per a dies representatius de l'operació sense i amb laminació. Tot i que en absència de laminació el rendiment del biofiltre percolador va augmentar, obtenint concentracions mitjanes diàries de 100 mgCm⁻³, les mitjanes horàries solien ser superiors a 100 i 150 mgCm⁻³ a partir de la meitat de la jornada de producció, que anaven acompanyades d'una davallada del pH fins a valors pròxims a 5. El pH es tornava a recuperar a valors superiors a 7 abans de començar el següent dia de producció. Aquesta recuperació del pH era atribuïble a la degradació dels contaminants absorbits en la fase líquida durant els períodes nocturns amb alimentació d'aire sense COV. En aquest sentit, la discontinuïtat de l'emissió industrial de contaminants tenia un efecte positiu sobre el procés de depuració, ja que permetia una recuperació del pH associada a la degradació de l'àcid acètic dissolt i acumulat progressivament al llarg del període de fabricació com a conseqüència de la sobrecàrrega del bioreactor. En canvi, com es pot observar a la Figura 9.5 corresponent a un segon dia consecutiu amb laminació, el pH en començar la producció no es recuperava a valors de pH neutres i pràcticament des del principi s'observaven concentracions mitjanes horàries al corrent d'eixida elevades.

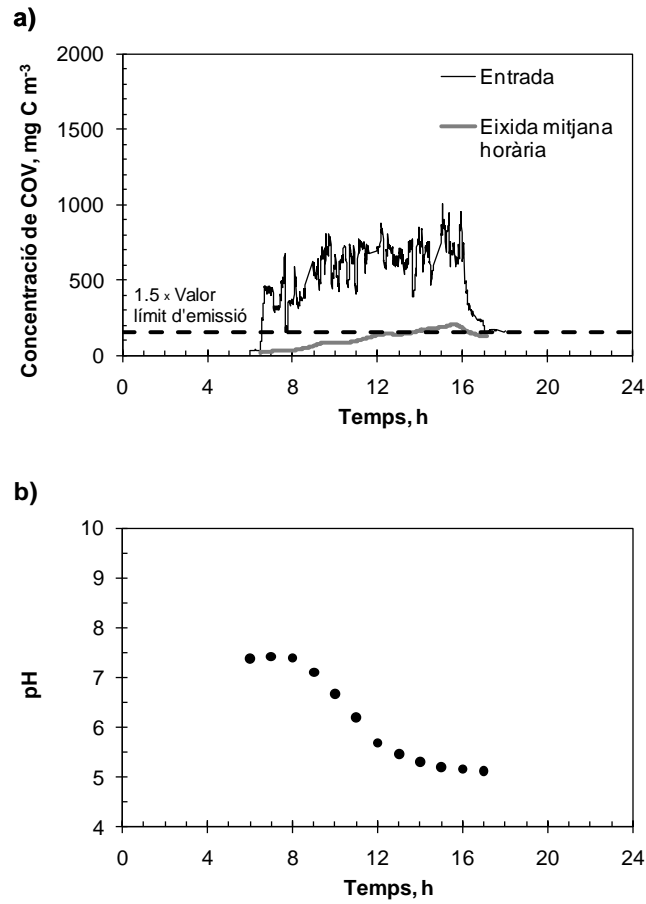


Figura 9.4. Operació sense laminació. (a) Seguiment del corrent d'entrada i d'eixida del biofiltre percolador i (b) del pH del tanc de recirculació. Cabal d'aigua de recirculació $8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, cabal volumètric d'aire $4500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (TRVB 40 s).

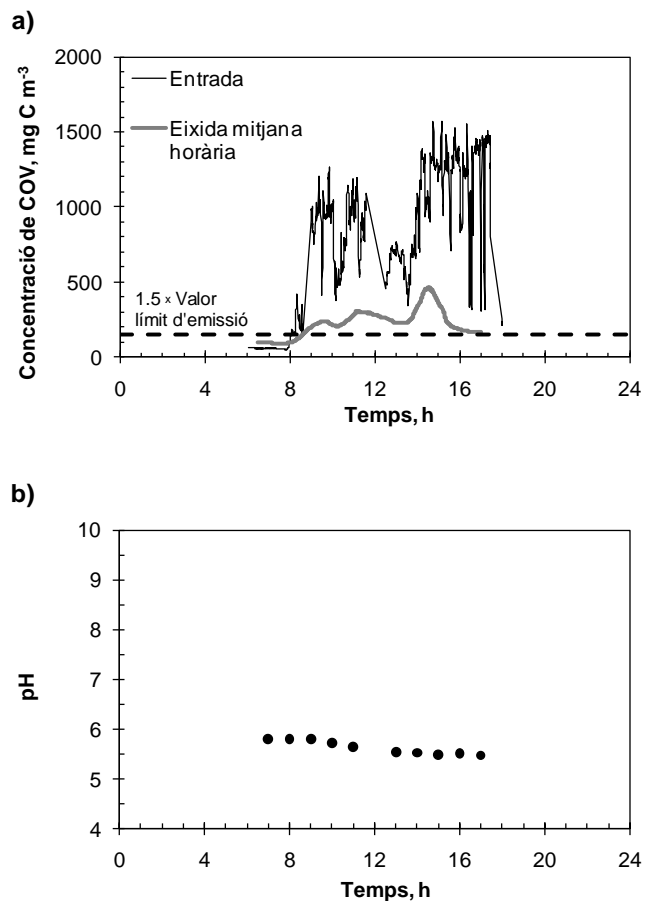


Figura 9.5. Operació amb laminació. (a) Seguiment del corrent d'entrada i d'eixida del biofiltre percolador i (b) del pH del tanc de recirculació. Cabal d'aigua de recirculació $8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, cabal volumètric d'aire $4500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (TRVB 40 s).

Després de quatre mesos d'operació amb el cabal d'aigua de recirculació de $8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, es va canviar la bomba per una altra que proporcionara un cabal major. Amb la nova bomba es va fixar un cabal de recirculació de $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (velocitat superficial de 2.1 m h^{-1}) i durant els tres mesos en què es va operar amb aquest cabal es va observar com la pèrdua de pressió a través de la columna va anar augmentant fins a valors de 70 Pa per a un cabal volumètric d'aire alimentat de $3500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, indicatiu de l'augment de biomassa present sobre superfície del reblliment. En aquesta fase el cabal d'aire tractat pel biofiltre percolador es va incrementar fins a aproximadament $4900 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (TRVB de 37 segons). A més a més, aquest període va coincidir amb un augment de la producció de l'empresa que va comportar un cabal màssic de contaminant mitjà alimentat al bioreactor de 21 i 41 kgCdia^{-1} , equivalent a una càrrega volumètrica de contaminant (CV) de 55 i $94 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ per a fabricació sense i amb laminació respectivament. No obstant aquest increment de càrrega, l'eficàcia d'eliminació diària en absència de laminació va augmentar del 80% (fase amb $8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ de cabal d'aigua de recirculació) fins al 87% amb $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, obtenint concentracions mitjanes diàries en l'emissió de 71 mgCm^{-3} . L'increment de la càrrega de contaminant va provocar una disminució de l'eficàcia d'eliminació amb la màquina de laminació en funcionament fins a un valor mitjà del 60% amb concentracions mitjanes diàries emeses de 369 mgCm^{-3} .

En la Figura 9.6 es mostra el seguiment de la concentració de COV als corrents volumètrics d'aire d'entrada i d'eixida al biofiltre percolador, juntament amb l'evolució del pH per a un dia representatiu de producció sense laminació, i en la Figura 9.7 per a un amb laminació. Com es pot observar en ambdues figures, amb un cabal de recirculació de $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ el pH es controlava millor, sense assolir valors inferiors a 7 fins i tot amb laminació. Respecte a l'operació en absència de laminació, Figura 9.6a, els valors límits d'emissió s'acomplien, amb mitjanes horàries de la concentració del corrent d'eixida inferiors a 100 mgCm^{-3} .

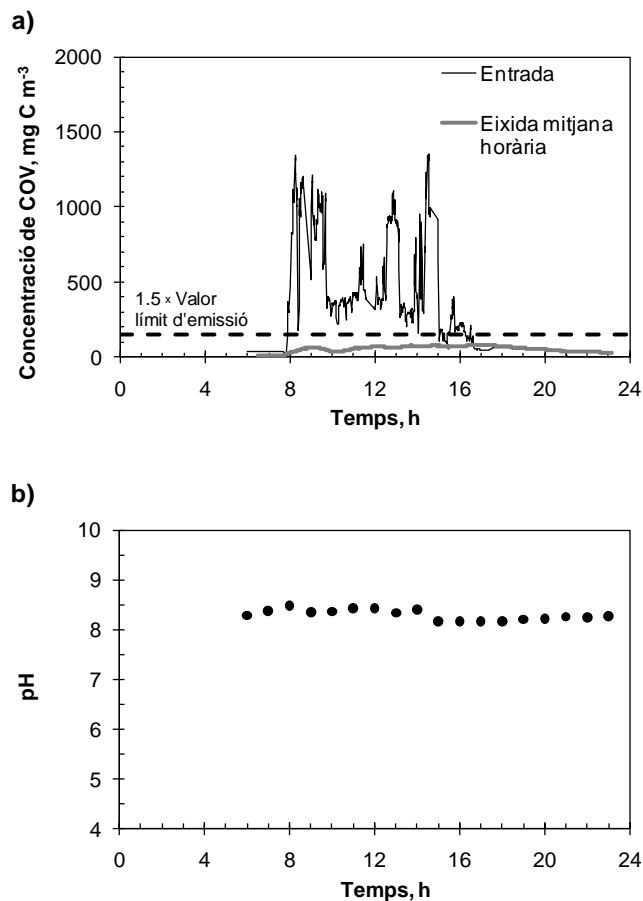


Figura 9.6. Operació sense laminació. (a) Seguiment del corrent d'entrada i d'eixida del biofiltre percolador i (b) del pH del tanc de recirculació. Cabal d'aigua de recirculació $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, cabal volumètric d'aire $4888 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (TRVB 37 s).

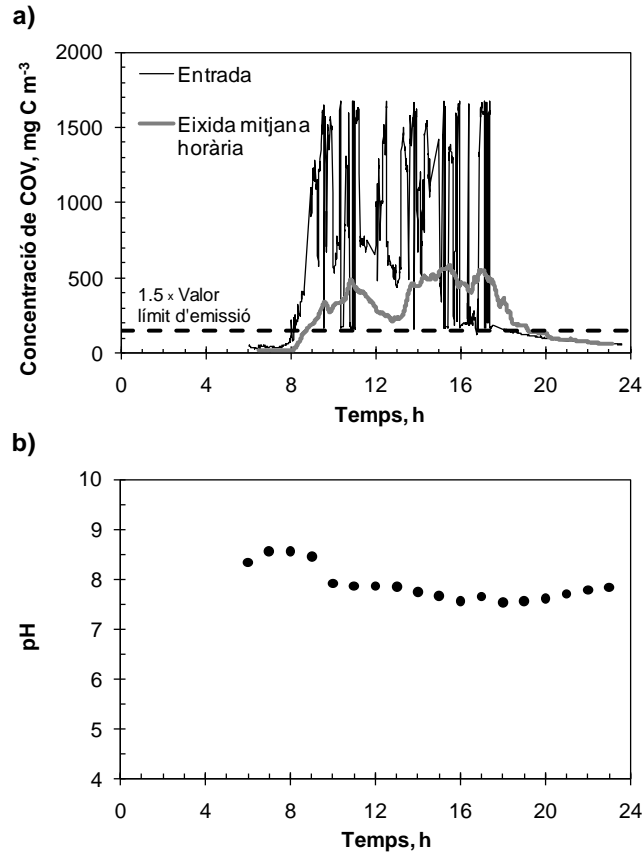


Figura 9.7. Operació amb laminació. (a) Seguiment del corrent d'entrada i d'eixida del biofiltre percolador i (b) del pH del tanc de recirculació. Cabal d'aigua de recirculació 20 m³ h⁻¹, cabal volumètric d'aire 4863 m³ h⁻¹ (TRVB 37 s).

En la última fase el cabal d'aigua de recirculació es va duplicar. Amb el cabal de recirculació d'aigua de 40 m³ h⁻¹ (velocitats superficials de 4.2 m h⁻¹), el cabal volumètric d'aire que va tractar el biofiltre percolador també es va augmentar fins a aproximadament 6700 m³ h⁻¹, corresponent a entre un 40 i un 50% de l'emissió total de l'empresa quan la màquina de laminació no estava en funcionament i permetent l'operació del bioreactor a un temps de residència de 27 segons. Aquest augment en el cabal tractat es va correspondre amb un cabal màssic diari de contaminant (Q_M) de 27 i 46 kgCdia⁻¹, equivalent a una càrrega volumètrica de contaminant (CV) de 70 i 108 gCm⁻³h⁻¹, per a fabricació sense i amb laminació respectivament. Amb aquests valors s'assoliren eficàcies d'eliminació del

91%, amb concentracions mitjanes diàries del corrent depurat de 47 mgCm^{-3} per a producció sense laminació. Amb laminació es van obtenir eficàcies d'eliminació del 70% i concentracions mitjanes diàries del corrent d'eixida de 256 mgCm^{-3} . Durant aquesta fase es van assolir pèrdues de pressió màximes de 90 Pam^{-1} per a cabals d'aire de fins a $8000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, i l'observació de la part superior del llit de rebliment va mostrar major superfície de rebliment recoberta de biomassa amb espessors de biofilm més gruixos que en fases anteriors. En les Figures 9.8 i 9.9 es presenta l'evolució del seguiment de la concentració dels corrents volumètrics d'aire d'entrada i d'eixida al bioreactor, així com del pH, per a dies sense i amb laminació.

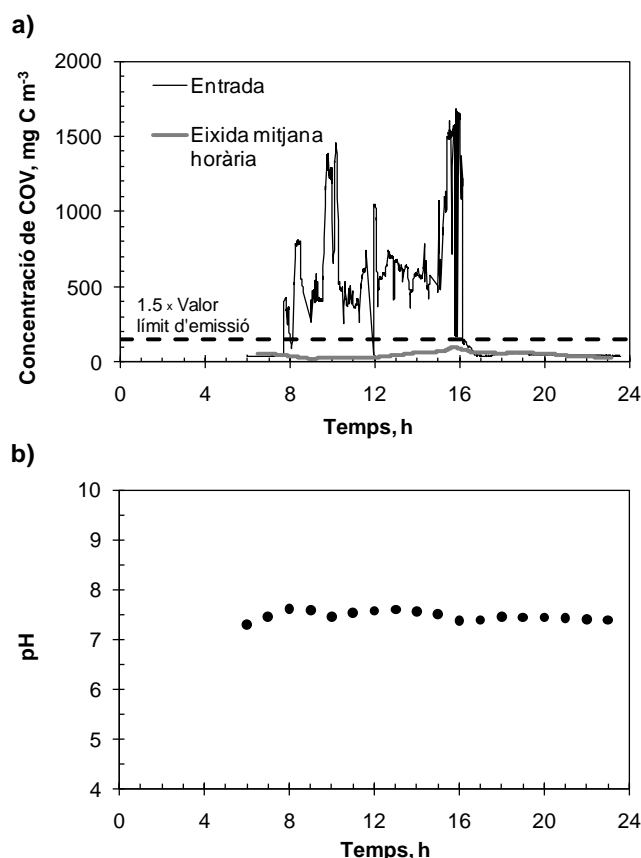


Figura 9.8. Operació sense laminació. (a) Seguiment del corrent d'entrada i eixida del biofiltre percolador i (b) del pH del tanc de recirculació. Cabal d'aigua de recirculació $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, cabal volumètric d'aire $6829 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (TRVB 27 s).

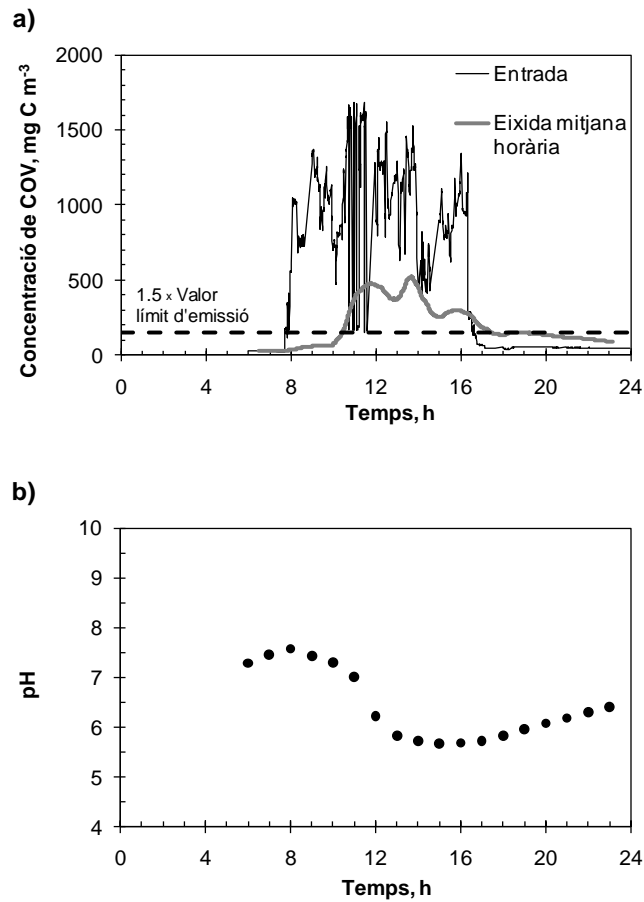


Figura 9.9. Operació amb laminació. (a) Seguiment del corrent d'entrada i eixida del biofiltre percolador i (b) del pH del tanc de recirculació. Cabal d'aigua de recirculació $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, cabal volumètric d'aire $6560 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (TRVB 26 s).

Com es pot observar en la Figura 9.8a, corresponent a l'operació sense laminació, amb aquest cabal d'aigua fins i tot amb concentracions en el corrent d'entrada de 1600 mgCm^{-3} es complia la normativa d'emissions, amb concentracions mitjanes horàries inferiors a 100 mgCm^{-3} i, a més a més, tenint en compte l'augment de cabal volumètric d'aire i càrrega de contaminant tractada. En la Figura 9.9a es pot observar com també amb valors en la concentració del corrent d'entrada de 1600 mgCm^{-3} , però amb acetat d'etil present en l'alimentació a causa del funcionament de la màquina de laminació, el biofiltre

percolador no era capaç de complir amb els valors límit d'emissió tal com ja ocorria amb la resta de cabals d'aigua de recirculació utilitzats. Aquesta davallada en l'eficàcia d'eliminació, a més a més, s'acompanyava d'una disminució de pH associada a l'acumulació d'àcid acètic (metabòlit intermedi) en el líquid de recirculació. En qualsevol cas, aquesta disminució era menor que l'obtinguda al principi del funcionament del reactor a pesar de tractar cabals volumètrics d'aire més elevats; ja que la quantitat de biomassa acumulada en el sistema permet, en part, assimilar aquest metabòlit intermedi.

En la següent taula es mostren els valors del rendiment del biofiltre percolador per a tots els cabals d'operació estudiats amb i sense la màquina de laminació en funcionament, on s'inclou la temperatura mitjana del corrent d'aire d'entrada al bioreactor.

Taula 9.2. Condicions d'operació i eficàcies de funcionament obtingudes en el biofiltre percolador a diferents cabals d'aigua de recirculació. Mitjana dels valors junt amb la seua desviació estàndard durant el període d'alimentació de COV.

Q_{aigua}	$2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$		$8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$		$20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$		$40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$	
	Sense Laminació	Amb Laminació	Sense Laminació	Amb Laminació	Sense Laminació	Amb Laminació	Sense Laminació	Amb Laminació
Duració, mes	5 ^(a)		4		3		2	
$T_{\text{entrada}}, ^\circ\text{C}$	19.5±1.2	20.2±1.2	19.5±1.4	19.7±1.1	22.5±2.3	23.1±3.2	26.0±1.5	27.4±1.1
$Q_{\text{aire}}, \text{m}^3 \text{ h}^{-1}$	2903±631	3033±593	4682±1388	4110±1854	4888±1371	4863±1268	6829±779	6560±244
TRVB, s	62±3	60±2	38±10	44±12	37±9	37±10	27±4	26±1
$C_{\text{ent}}, \text{mgCm}^{-3}$	466±75	626±237	497±159	720±133	538±169	909±189	514±204	790±211
$C_{\text{eix}}, \text{mg,C,m}^{-3}$	200±91	294±157	101±102	251±142	71±44	369±133	47±30	256±164
$Q_M, \text{kgCdia}^{-1(b)}$	8±5	14±9	20±10	25±13	21±7	41±13	27±13	46±16
$CV, \text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$	20±12	39±17	48±16	64±22	55±15	94±29	70±25	108±29
$CE, \text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$	12±6	20±9	39±10	41±17	47±10	55±16	63±20	73±19
EE, %	57±17	53±14	82±11	66±19	87±8	60±11	91±5	70±15
Control obturació llit	Deshidratació							

^(a) Correspon als dos últims mesos d'aquesta fase.

^(b) Q_M : Cabal màssic de COV.

Dels valors mostrats a la Taula 9.2 es pot concloure com el rendiment del biofiltre percolador augmentava conforme ho feia el cabal d'aigua de recirculació, tant en termes d'eficàcia com de capacitat d'eliminació. L'increment del cabal d'aigua de 2 fins a $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ va permetre reduir el temps de residència des d'aproximadament 60 fins a 25 segons, i per tant, tractar una major quantitat de l'emissió total de COV de l'empresa. Aquest augment en el rendiment del biofiltre

percolador es pot atribuir a una disminució en la resistència a la transferència externa de matèria des de la fase gas al biofilm (Hartmans i Tramper, 1991) i a una major superfície de biofilm banyada (Dicks i Ottengraf, 1991a). En aquest cas, el rendiment del bioreactor va millorar en utilitzar cabals d'aigua de recirculació de 20 i 40 m³ h⁻¹, amb velocitats superficials superiors a 1.9 m h⁻¹, valor òptim per a l'operació de biofiltres percoladors segons varen determinar Sharvelle *et al.* (2008) en quant a distribució uniforme de líquid utilitzant biofiltres percoladors de laboratori.

Tot i que junt amb l'increment del cabal d'aigua també es va produir un lleuger augment en la temperatura al corrent volumètric d'aire d'entrada, la millora en el rendiment del biofiltre percolador s'atribuïa en major mesura a l'augment en el cabal d'aigua de recirculació i al creixement del biofilm amb el temps. Per exemple, per als cabals d'aigua de 2 i 8 m³ h⁻¹, i a temperatures d'aire a l'entrada pràcticament iguals, l'augment en el rendiment del biofiltre percolador amb recirculació d'aigua de 8 m³ h⁻¹ era apreciable a pesar de tractar càrregues de contaminant sensiblement superiors.

Respecte a l'operació amb i sense laminació, la introducció d'acetat d'etil causada pel funcionament de la màquina de laminació no va permetre obtenir concentracions en el corrent depurat inferiors al límit legal de 100 mgCm⁻³, amb cap cabal d'aigua utilitzat. Sense laminació i amb el cabal d'aigua de recirculació de 40 m³ h⁻¹ va ser possible complir amb el valor límit d'emissió durant tot el període d'experimentació, a més a més d'augmentar la capacitat de tractament de cabal volumètric de gas residual del biofiltre percolador fins a un 40 – 50% de l'emissió de l'empresa.

Únicament durant l'experiment amb un cabal d'aigua de 40 m³ h⁻¹ va ser necessari aplicar la tècnica de la deshidratació per tal de mantenir valors de la pèrdua de pressió inferiors a 90 Pam⁻¹ per a cabals volumètrics d'aire de 8000 m³ h⁻¹. La tècnica es va aplicar satisfactòriament sense observar una davallada en el rendiment del biofiltre percolador durant els dies successius a la seua aplicació, demostrant l'eficàcia d'aquest mètode de control de les pèrdues de pressió per acumulació excessiva de biomassa.

En la següent figura s'ha representat la capacitat d'eliminació front a la càrrega volumètrica de contaminant per als quatre cabals d'aigua de recirculació utilitzats al llarg de l'any de funcionament del prototip industrial, per a dies sense i amb la màquina de laminació en funcionament.

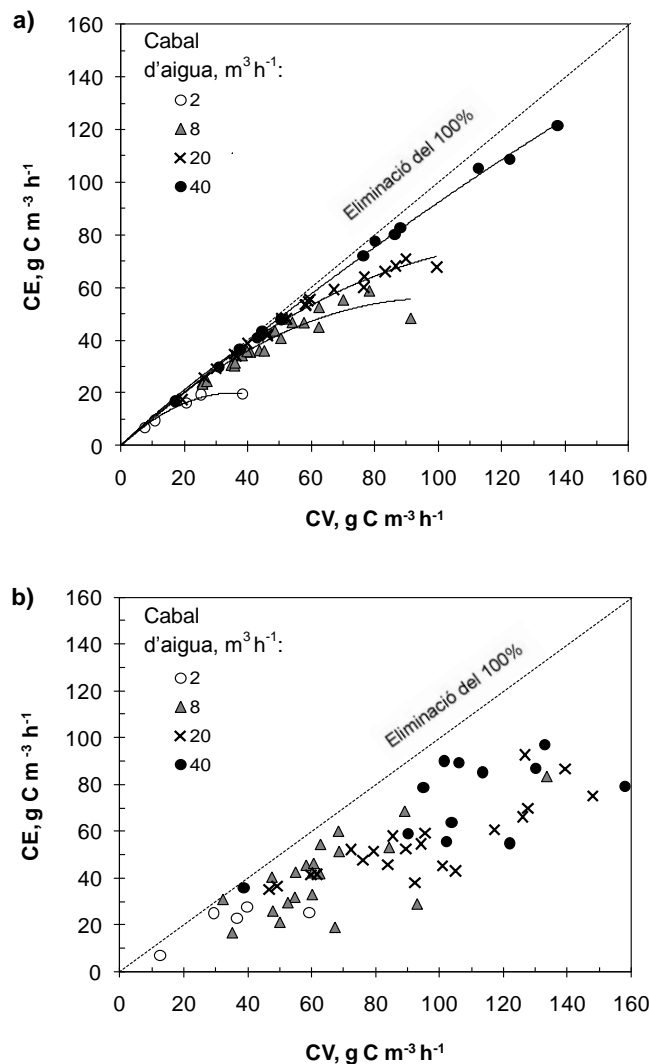


Figura 9.10. Variació de la capacitat d'eliminació (CE) amb a la càrrega volumètrica (CV) per als diferents cabals d'aigua de recirculació per a producció (a) sense laminació i (b) amb laminació.

Com es pot observar en la Figura 9.10a, l'augment del cabal d'aigua de recirculació va permetre tractar càrregues volumètriques de contaminant superiors i assolir majors capacitats d'eliminació de contaminant amb eficàcies d'eliminació elevades, observant-s'hi poca dispersió en les dades, la qual cosa

indica un funcionament estable del biofiltre percolador. Amb el màxim cabal d'aigua utilitzat, la capacitat d'eliminació crítica (amb una eficàcia d'eliminació pròxima al 100%) es va situar en torn als $80 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$. D'altra banda, amb la màquina de laminació en funcionament, Figura 9.10b, s'observava un funcionament més inestable i variable que s'atribueix a la major acumulació d'àcid acètic a l'interior del biofilm, causant certa inhibició del procés biològic. Aquesta acumulació d'àcid acètic, pot estar originada no solament per les majors concentracions de COV al corrent d'aire d'entrada amb una sobrecàrrega puntual del sistema, sinó també per l'alimentació d'acetat d'etil. Quan la màquina de laminació funcionava en dies consecutius la qualitat de l'aigua de recirculació empitjorava a causa de la davallada de pH per la hidròlisi de l'acetat d'etil a àcid acètic.

Amb la màquina de laminació en funcionament, la màxima capacitat d'eliminació obtinguda va ser d'aproximadament $97 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ per a una càrrega volumètrica de $133 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ amb un 73% d'eficàcia d'eliminació. En canvi, en absència de laminació per a la mateixa càrrega volumètrica aplicada es va obtenir una capacitat d'eliminació màxima de $122 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ amb una eficàcia d'eliminació del 89%. Popov *et al.* (2004), tractant les emissions procedents d'una impremta flexogràfica amb una biofiltre percolador a escala industrial treballant a 14 segons de temps de residència, varen obtenir una capacitat d'eliminació de $144 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ per a una càrrega volumètrica d'entrada de $161 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ amb una eficàcia d'eliminació del 89%. Aquest treball es va realitzar en una empresa flexogràfica que treballava amb tres torns de producció, i per tant, en absència de períodes sense alimentació de COV. A més a més, el biofiltre percolador anava precedit d'un filtre de carbó activat per tal d'amortir els pics de concentració i d'un sistema de control de pH consistent en l'addició de carbonat sòdic.

9.2.4 Operació durant un llarg període de temps

L'operació del biofiltre percolador va continuar a partir d'aquest moment amb un cabal de recirculació d'aigua de $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Es va decidir canviar la font de nitrogen de nitrat a urea, ja que s'havia observat cert consum de nitrogen per desnitrificació al tanc de recirculació, i es va rebaixar el contingut en fosfat ajustant la relació nitrogen/fòsfor a l'estequiometria per al creixement microbià. En aquest apartat es recullen les dades corresponents a l'any de funcionament sota aquestes condicions. En l'actualitat el reactor manté la seua estabilitat, tant pel que respecta a la seua operació com al seu rendiment.

En la Taula 9.3 es mostren les condicions d'operació i eficàcies de funcionament del biofiltre percolador obtingudes amb emissions procedents de l'empresa sense la màquina de laminació en funcionament. Els resultats s'han separat segons el període d'operació: la mitjana anual, els valors mitjans dels mesos d'estiu treballant a temps de residència inferiors i superiors a 30 segons i, finalment, les dades dels mesos d'hivern, incloent en la taula la temperatura del corrent d'aire a l'entrada durant aquests períodes. Així mateix, en la Figura 9.11 s'ha representat la capacitat d'eliminació de contaminant front a la càrrega volumètrica per als períodes d'estiu i d'hivern.

Taula 9.3. Condicions d'operació i eficàcies de funcionament obtingudes en el biofiltre percolador segons el període d'operació. Cabal d'aigua de recirculació de $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Producció sense laminació. Mitjana dels valors junt amb la seua desviació estàndard durant el període d'alimentació de COV.

Període operació	12 mesos	Estiu	Estiu	Hivern
		TRVB<30s	TRVB>30s	
$T_{\text{entrada}}, ^\circ\text{C}$	22.4±3.6	26.8±1.4	23.9±2.2	18.7±1.0
$Q_{\text{aire}}, \text{m}^3 \text{ h}^{-1}$	5557±1601	6947±378	4959±936	5024±588
TRVB, s	32±7	26±1	36±4	36±9
$C_{\text{entr}}, \text{mgCm}^{-3}$	484±179	561±182	426±165	499±175
$C_{\text{eix}}, \text{mgCm}^{-3}$	53±31	54±28	22±38	64±31
Q_M, kgCdia^{-1}	23±10	30±12	18±7	22±7
$CV, \text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$	56±15	78±17	43±17	50±10
$CE, \text{gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$	50±11	71±13	41±17	44±9
EE, %	90±6	91±5	95±3	87±7
Control obturació llit		Deshidratació		

Es pot observar com durant els 12 mesos d'operació el biofiltre percolador va treballar amb un temps de residència mitjà de 32 segons i obtenint una concentració mitjana al corrent d'aire depurat de 53 mgCm^{-3} , inferior al valor límit d'emissió imposat legalment. Si es comparen els períodes d'operació amb diferències de temperatures més elevades, els mesos d'estiu i d'hivern, es pot concloure que en les mateixes condicions de temps de residència (superior a 30 segons), l'eficàcia d'eliminació en estiu era lleugerament superior a l'obtinguda en hivern, amb un valor mitjà del 95 i 87% respectivament. D'altra banda, les temperatures més elevades d'estiu varen permetre complir els límits d'emissió normatius a un temps de residència de 26 segons, el que es correspon a un 40 –

50% del cabal total màxim de les emissions de l'empresa sense la màquina de laminació en funcionament.

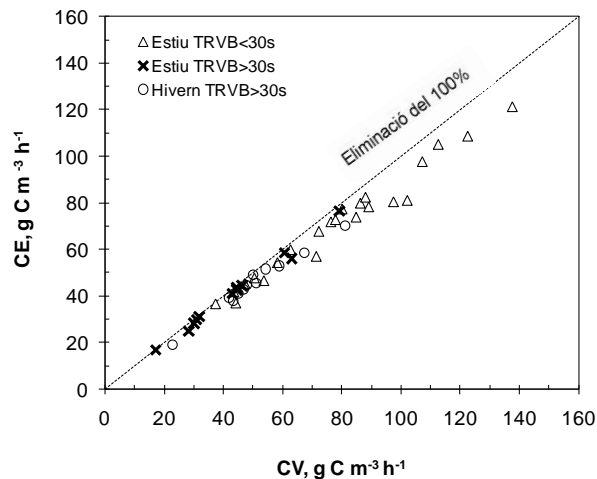


Figura 9.11. Variació de la capacitat d'eliminació (CE) amb la càrrega volumètrica (CV) per a operació en estiu i en hivern. Cabal d'aigua de recirculació de 40 m³ h⁻¹.

En la Figura 9.11, es pot observar com el comportament del biofiltre percolador durant un període de temps tan llarg va ser molt estable. Cal assenyalar que durant tot aquest temps el rendiment del biofiltre percolador no es va veure afectat ni pels canvis estacionals ni per les aturades programades de producció que duen associades períodes sense alimentació de COV; responent perfectament tant a les interrupcions de curta durada (nits i caps de setmana) com a les de 2 a 3 setmanes de duració. Així mateix es pot observar com l'eficàcia d'eliminació va ser pròxima al 100% per a càrregues volumètriques de contaminant de fins a 80-100 gCm⁻³h⁻¹.

Amb aquests resultats es pot concloure que el biofiltre percolador es va mostrar com una tecnologia estable i robusta, tenint en compte que va operar en unes condicions desfavorables pel que respecta a la presència de forma intermitent de pics de càrrega d'acetat d'etil en les emissions a tractar, a causa del funcionament de la màquina de laminació. L'empresa ha adquirit una màquina de laminació en base aigua, per la qual cosa l'operació del biofiltre percolador es realitzarà en absència d'acetat d'etil, la hidròlisi del qual a àcid acètic ocasionava un empitjorament en la qualitat de l'aigua de recirculació, provocant una davallada

del pH que afectava negativament el desenvolupament del biofilm i de l'activitat biològica.

9.2.5 Comparació amb els resultats a escala de laboratori

En el capítol 5 d'aquest treball s'han presentat els estudis realitzats a escala de laboratori que varen ser utilitzats per a aplicar les condicions d'operació del biofiltre percolador a escala industrial. En la següent figura es comparen els resultats obtinguts al prototip industrial de biofiltre percolador i els obtinguts al laboratori en condicions d'alimentació discontinua de concentració constant i de concentració oscil·lant. En els estudis realitzats amb alimentació discontinua de 16 hores al dia de dilluns a divendres amb una concentració al corrent d'entrada constant es va tractar una mescla equimàssica d'etanol, acetat d'etil i metil etil cetona (fase B del capítol 5). Per altra banda, en els estudis realitzats en condicions d'alimentació discontinua de 12 hores al dia de dilluns a divendres amb un patró de concentració al corrent d'entrada oscil·lant es va tractar, a 25 i 40 segons de temps de residència, una mescla equimàssica d'etanol i acetat d'etil amb la finalitat d'adequar la composició a l'emissió d'aquesta instal·lació industrial (fase E del capítol 5).

En la següent figura s'ha representat la capacitat d'eliminació front a la càrrega volumètrica de contaminant per a aquestes dues fases de l'estudi al laboratori, juntament amb les obtingudes al prototip industrial durant els 12 mesos d'operació del bioreactor amb temps de residència inferiors a 30 segons i en absència de laminació. Es pot observar com els resultat dels estudis realitzats al laboratori en condicions d'alimentació discontinua i de concentració constant varen ser comparables als obtinguts a escala industrial, ja que amb càrregues volumètriques de contaminant inferiors a $65 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ les capacitats d'eliminació obtingudes es trobaven dins de la variabilitat obtinguda amb el biofiltre percolador industrial. Per a càrregues volumètriques superiors a $110 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ les capacitats d'eliminació a escala industrial foren superiors, la qual cosa pot atribuir-se a què el temps de residència emprat al laboratori era inferior i, a més a més, la composició al laboratori incloïa un 33% metil etil cetona, compost del qual es va obtenir una menor capacitat d'eliminació i que no es trobava a l'emissió industrial.

Amb alimentació discontinua i un patró de concentració oscil·lant, el resultat obtingut al laboratori a un TRVB de 40 segons va ser equiparable a l'observat a nivell industrial. Al laboratori el funcionament a 25 segons de temps de residència i una càrrega volumètrica oscil·lant amb un valor mitjà de $80 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$

va resultar en un rendiment inferior, el que és atribuïble a una major oscil·lació en les emissions simulades (Figura 5.18b del capítol 5) respecte al patró d'emissió industrial. Aquests resultats, demostren la importància de realitzar estudis a escala de laboratori per tal de determinar les condicions d'operació adequades i els protocols de funcionament més apropiats, amb la finalitat de disposar de criteris de disseny per a les unitat a escala industrial.

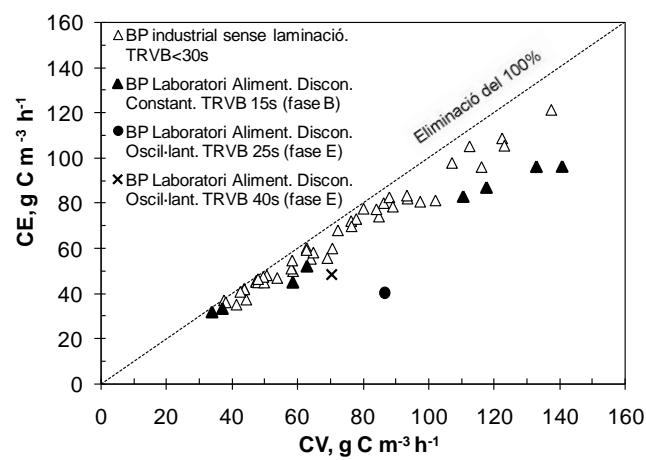


Figura 9.12. Variació de la capacitat d'eliminació de COV (CE) amb la càrrega volumètrica de COV (CV) per als estudis realitzats a escala industrial i de laboratori. Cabal d'aigua a escala industrial de 40 m³ h⁻¹.

9.3 CONCLUSIONS

El tractament durant més de dos anys de les emissions de COV d'una empresa flexogràfica mitjançant un prototip industrial de biofiltre percolador va mostrar que:

L'experiència acumulada al laboratori, relacionada amb els principals paràmetres de control i operació del biofiltre percolador com són la influència de les interrupcions d'alimentació nocturnes, de cap de setmana i de producció; el patró de concentració al corrent d'entrada, el règim de reg de l'aigua de recirculació i, fonamentalment, el control de l'obturació del llit de reblliment per l'excessiva acumulació de biomassa mitjançant la deshidratació, va permetre traslladar l'experiència a escala industrial. La transferència tecnològica del laboratori al sector industrial es va concretar en el prototip de biofiltre industrial instal·lat en l'empresa Papierindustrie Maasmond, que és un dels pocs estudis a nivell europeu en què les emissions d'aquest sector es depuren mitjançant aquesta tecnologia.

El procés d'engegada del biofiltre percolador va ser inferior a tres mesos utilitzant fang activat sense adaptar prèviament als composts a degradar i amb un temps de residència de 60 segons i un cabal d'aigua de recirculació de $2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (velocitat superficial de 0.2 m h^{-1}).

El cabal d'aigua de recirculació es va manifestar com un paràmetre clau en el rendiment del biofiltre percolador, incrementant la seua eficàcia i el control del pH de l'aigua de recirculació conforme es va augmentar de 2 a $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (velocitat superficial de 4.2 m h^{-1}). Aquest cabal va ser l'adoptat com a òptim en l'operació del prototip industrial durant un període de temps superior a 12 mesos, fixant les condicions d'operació segons la càrrega volumètrica de contaminant i la temperatura de les emissions a tractar. En aquest llarg període de temps, sempre i quan la màquina de laminació no estiguera en funcionament, el biofiltre percolador va depurar el corrent volumètric d'aire contaminat complint amb la normativa legal d'emissió de COV. Durant l'hivern, amb temperatures mitjanes al corrent d'aire d'entrada de 19°C i càrregues volumètriques inferiors a $80 \text{ gCm}^{-3} \text{ h}^{-1}$, el biofiltre percolador va complir amb la normativa legal treballant amb un temps de residència mitjà de 36 segons (cabal d'aire volumètric tractat de $5000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$). En els mesos d'estiu, amb temperatures mitjanes al corrent d'aire per depurar de 27°C , el biofiltre percolador va poder treballar amb càrregues volumètriques inferiors a $140 \text{ gCm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (temps de residència mitjà de 26 segons i cabal volumètric

d'aire de $6900 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$). Aquestes condicions d'operació permeteren tractar entre un 40 i un 50% del cabal total de gasos residuals de l'empresa.

En aquest llarg període de temps el control de la pèrdua de pressió a través de la columna del bioreactor es va realitzar satisfactòriament emprant la tècnica de la deshidratació desenvolupada a escala de laboratori i comprovada a escala pilot, mantenint valors inferiors a 90 Pa m^{-1} . Cal dir que el control de la pèrdua de pressió era un paràmetre clau per a la viabilitat industrial del biofiltre percolador. Aquesta tècnica de fàcil i econòmica aplicació a nivell industrial no va desestabilitzar el rendiment del bioreactor. Per tant, queda demostrat que el seu ús a nivell industrial va ser més que apropiat. Aquest treball constitueix el primer estudi a la bibliografia en què a més d'utilitzar-se de forma sistemàtica en l'operació de biofiltres percoladors durant llargs períodes de temps, ha estat comprovada en les tres escales implicades en la transferència tecnològica, laboratori, pilot i industrial, i representa un exemple de recerca aplicada, un dels objectius d'aquest treball de tesi doctoral.

10. CONCLUSIONS

El treball de tesi doctoral s'ha centrat en el tractament d'emissions a l'atmosfera de composts orgànics volàtils d'interès industrial mitjançant biofiltres percoladors, utilitzant aquesta tecnologia tant a escala de laboratori com avaluant la seua aplicació a escala pilot i industrial. Les principals conclusions que es poden extreure d'aquest treball s'exposen a continuació.

Escala de laboratori

A nivell de laboratori es van realitzar tres estudis, un per a cada sector d'interès industrial seleccionat. De l'estudi corresponent al tractament de la mescla de composts oxigenats i hidròfils habituals del sector flexogràfic (etanol, acetat d'etil i metil etil cetona) es van obtenir les següents conclusions:

1. L'alimentació contínua i de concentració constant d'aquests composts d'elevada solubilitat en aigua provocava la ràpida obturació del llit de rebliment per acumulació excessiva de biomassa, tant amb un règim de reg d'aigua de recirculació continu com intermitent. L'operació dels biofiltres percoladors sota condicions d'alimentació contínua, propícies per al creixement excessiu de biomassa, va permetre avaluar diferents tècniques de control de la pèrdua de pressió al llarg del llit de rebliment. De les tècniques avaluades, la deshidratació del biofilm consistent en aturar la recirculació d'aigua durant la introducció d'un tall en el subministrament de contaminants, es va mostrar com una tècnica molt eficaç en el control de l'acumulació de biomassa i fàcilment traslladable a escala industrial. Aquesta tècnica es va utilitzar satisfactòriament sense detriment en el rendiment dels bioreactors.
2. En el tractament d'aquesta mescla de contaminants oxigenats, l'aplicació de patrons d'alimentació discontinus i de concentració constant, amb interrupcions nocturnes i de cap de setmana en el subministrament de contaminants, no varen afectar negativament al rendiment del biofiltre percolador en comparació amb l'estudi realitzat sota alimentació de COV contínua; obtenint-s'hi concentracions inferiors a 100 mgCm^{-3} (valor límit d'emissió de gasos residuals del sector flexogràfic) operant a 15 segons de temps de residència i utilitzant càrregues volumètriques de contaminant de fins a $100 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$. A més a més, aquestes interrupcions, que són habituals en el sector flexogràfic, varen ser utilitzades per a aplicar sistemàticament la deshidratació en l'operació normal dels biofiltres percoladors durant llargs períodes de temps.
3. En aquest estudi, l'aplicació d'una interrupció en l'alimentació de contaminant de tres setmanes de duració simulant les parades programades en la

producció industrial no va afectar negativament al rendiment del procés, ja que en restablir l'alimentació en 1 – 2 dies es van recuperar les eficàcies d'eliminació prèvies, la qual cosa demostra la robustesa i estabilitat de la tecnologia.

4. El experiments dissenyats per a simular les emissions compostes d'etanol i d'acetat d'etil de l'empresa flexogràfica destinatària del biofiltre percolador industrial, va demostrar que l'aplicació de condicions d'alimentació discontinúes amb un patró de concentracions al corrent d'entrada oscil·lants afectava negativament a l'eficàcia del procés; sense que ni per a un temps de residència de 60 segons i una càrrega volumètrica de $50 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ s'obtingueren concentracions mitjanes d'eixida inferiors a 100 mgCm^{-3} . La instal·lació d'un filtre de carbó activat prèviament al biofiltre percolador va permetre operar el sistema en condicions més estables a causa de l'adsorció dels pics de concentració de COV i de la posterior desorció durant les interrupcions nocturnes i de cap de setmana, millorant el rendiment del bioreactor. Aquesta configuració del sistema de depuració es va mostrar eficaç, doncs a un temps de residència de 40 segons i una càrrega volumètrica d'alimentació de $66 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ no es va superar el valor límit d'emissió. Els resultats d'aquests experiments demostren la importància de simular els patrons d'emissions de les empreses per tal de determinar les condicions i protocols d'operació adequats i viables en l'aplicació de la tecnologia a escala industrial.

L'estudi relatiu al tractament de dissolvents habituals en el sector d'aplicació de pintures i vernissos mitjançant biofiltres percoladors de laboratori es va realitzar a partir dels resultats del mostreig d'emissions realitzat a la instal·lació industrial, utilitzant una mescla d'un compost oxigenat i hidròfil (acetat d'n-butil) i de dos aromàtics i hidrofòbics (toluè i m-xilè), exposant-se a continuació les següents conclusions obtingudes:

5. El patró d'emissions industrials de l'empresa de fabricació de mobles destinatària de la unitat pilot de biofiltre percolador es va simular dissenyant experiments sota condicions d'alimentació discontinua amb concentració constant i oscil·lant. D'aquests experiments es va concloure que les fluctuacions en la concentració afecten negativament al rendiment del procés de depuració, tal com s'havia demostrat amb la mescla de composts oxigenats representativa del sector flexogràfic. A causa de la menor capacitat d'eliminació dels composts aromàtics respecte la dels oxigenats, en condicions d'alimentació discontinua i de concentració oscil·lant el compliment del valor

límit d'emissió de gasos residuals d'aquesta empresa (75 mgCm^{-3}) es va aconseguir per a una càrrega volumètrica de contaminant de $25 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ i per a 15 segons de temps de residència.

6. La instal·lació d'un prefiltrer de carbó activat per a amortir les oscil·lacions de concentració en el corrent d'entrada al biofiltrer percolador es va mostrar efectiva en el procés de tractament, i va permetre complir amb la normativa legal treballant amb una càrrega volumètrica de $39 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$ i a 15 segons de temps de residència.

Finalment, en l'estudi realitzat a escala de laboratori corresponent a l'eliminació d'estirè, compost model del sector de processament i síntesi de polímers, es va demostrar que:

7. La urea va ser la font de nutrients que va proporcionar millors resultats en quant a rendiment i control del procés, així com una opció viable econòmicament per al seu ús en el prototip industrial de biofiltrer percolador. En condicions d'alimentació contínua i de concentració constant utilitzant urea com a font de nitrogen es va obtenir una càrrega volumètrica crítica de $65.4 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$, un 77% superior en comparació amb l'ús de nitrat, utilitzant un temps de residència de 60 segons. A més a més, emprant urea es van obtenir uns perfils d'eliminació d'estirè relativament lineals, així com un millor control de les pèrdues de pressió ocasionades per la menor acumulació de biomassa sobre el rebliment.
8. Es va implementar satisfactòriament un procediment per a la determinació de la concentració de bacteris viables presents al biofilm mitjançant tinció amb fluorocroms, observant-se una concentració cel·lular homogènia al llarg del llit de rebliment que corroborava els perfils d'eliminació obtinguts utilitzant urea com a font de nitrogen.
9. El temps de residència va tenir un marcat efecte sobre l'eliminació d'estirè. Va ser necessari un temps mínim de 30 segons per a poder degradar-lo amb eficàcies d'eliminació superiors al 80% per a concentracions inferiors a 600 mgCm^{-3} . L'augment a 60 segons va permetre ampliar fins a quasi el doble el llindar de concentració que es podia depurar eficaçment.

Escala pilot

La unitat pilot de biofiltrer percolador es va instal·lar en una empresa de fabricació de moble, tractant les emissions procedents de les operacions de pintat i envernissat, obtenint les següents conclusions:

10. L'experiència acumulada al laboratori en quant al control de l'obturació del llit de reblliment es va traslladar satisfactòriament al biofiltre percolador d'escala pilot, demostrant que durant les interrupcions nocturnes i de cap de setmana de l'emissió industrial de COV es podia aplicar la tècnica de la deshidratació, així mateix es va comprovar que el biofiltre percolador és una tecnologia robusta front a les aturades programades de producció de curta, mitjana i llarga durada, tal com s'havia avaluat amb els biofiltres percoladors de laboratori.
11. El canvi d'escala de la tecnologia a la unitat pilot instal·lada en l'empresa de fabricació de moble es va realitzar amb èxit, mostrant-se eficaç en el tractament de les emissions procedents d'una cabina tancada de pintat automàtic, representativa de les emissions a depurar de l'empresa. En l'estudi realitzat amb la planta pilot connectada a aquesta cabina, la instal·lació d'un prefiltre de carbó activat va millorar els resultats obtinguts al laboratori. En comparació amb l'operació sense el prefiltre, l'eficàcia del procés amb el prefiltre acoblat a la planta pilot va permetre complir amb el valor límit d'emissió d'aquesta empresa (75 mgCm^{-3}) disminuint el temps de residència en el bioreactor de 40 a 24 segons i augmentant la càrrega volumètrica de contaminant de 18 a $30 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$.
12. Aquests resultats es van utilitzar per a dissenyar el futur prototip industrial del sistema de depuració, consistent en un filtre de carbó activat de 2 m^3 i un biofiltre percolador de 70 m^3 de volum útil per a tractar entre 10000 i 13000 $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$, aproximadament el 20% de les emissions a depurar de l'empresa de fabricació de mobles en què es va realitzar l'estudi de pilotatge.

Escala industrial

13. Els estudis realitzats a escala de laboratori i a escala pilot es van materialitzar en l'explotació i seguiment del prototip industrial de biofiltre percolador instal·lat en l'empresa flexogràfica Papierindustrie Maasmond, que es va dur a terme conjuntament amb personal propi de l'empresa així com de la subministradora del prototip, Pure Air Solutions, i representa un dels pocs exemples a l'entorn Europeu en què s'utilitza el biofiltre percolador a escala industrial per al tractament d'aquest tipus d'emissions. Aquest prototip, en funcionament ininterromput durant més de dos anys, va culminar la transferència de la tecnologia de l'escala de laboratori a la industrial, així com de les condicions i dels protocols d'operació estudiats i desenvolupats amb els

bioreactors de laboratori i comprovats amb la unitat pilot, com és el cas del control de l'obturació del llit de rebliment i del règim de recirculació d'aigua.

14. L'estudi va demostrar la importància d'optimitzar el cabal d'aigua de recirculació en realitzar el canvi d'escala del laboratori al prototip industrial, aconseguint una major eficàcia del procés i un millor control de la qualitat de l'aigua de recirculació per a una velocitat superficial de 4.2 m h^{-1} . En aquestes condicions es van assolir rendiments similars als obtinguts a nivell de laboratori amb la mescla de contaminants oxigentats.
15. El màxim cabal volumètric de gas residual que es va poder depurar amb el biofiltre percolador industrial complint el valor límit legal (100 mgCm^{-3}) va dependre de la temperatura del corrent d'entrada. Amb un increment des de 18.7 fins a 26.8°C va ser possible ampliar el cabal de tractament de 5000 a $6900 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ i depurar càrregues volumètriques de contaminant de fins a $140 \text{ gCm}^{-3}\text{h}^{-1}$, demostrant que amb la instal·lació de 50 m^3 de volum útil total és possible depurar el 40 – 50 % de les emissions de l'empresa.

11. TREBALL A DESENVOLUPAR EN EL FUTUR

El treball de tesi doctoral realitzat en aquest treball ha estat enfocat en el desenvolupament i aplicació industrial del biofiltre percolador per a tractar les emissions de composts orgànics volàtils de tres sectors industrials. Per tant, els experiments a escala de laboratori han estat dissenyats per a avaluar el rendiment i les condicions d'operació en què el bioreactor anava a ser utilitzat a escala industrial en dos d'aquests sectors, la indústria del moble i la flexogràfica, així com un estudi preliminar del comportament del bioreactor en la depuració d'emissions d'estirè, compost model de la síntesi i producció de polímers. Aquests experiments han donat valuosa informació pel que respecta al coneixement d'aquesta tecnologia, i no representen un punt i final, més bé, han servit com a inici d'una tasca que es materialitzarà en el següent treball de futur per a aprofundir en el coneixement i aplicació del biofiltre percolador:

1. Prova en el laboratori de nous reblliments amb major superfície específica.
2. Estudi a escala de laboratori de la depuració d'altres composts i mescles de composts d'interés industrial.
3. Adaptació del model dinàmic desenvolupat pel grup d'investigació per a la predicció del funcionament de biofiltres convencionals al biofiltre percolador.
4. Implementació de protocols d'identificació de les diferents espècies de la comunitat microbiana mitjançant tècniques moleculars com són la hibridació *in situ* (FISH) i l'electroforesi en gel amb gradient de desnaturalització (DGGE).
5. Instal·lació de la unitat pilot de biofiltre percolador en altres sectors industrials relacionats amb l'ús de dissolvents.
6. Seguiment i explotació del sistema industrial compost d'un filtre de carbó activat acoblat a un biofiltre percolador instal·lat en Gamadecor Grupo-Porcelanosa, empresa en la qual s'ha realitzat el pilotatge presentat en aquest treball i que ha servit per dissenyar el prototip industrial.
7. Seguiment i explotació en col·laboració amb l'empresa holandesa Pure Air Solutions del sistema de depuració compost de tres unitats de biofiltre percolador, instal·lades en paral·lel i amb un volum útil total de 162 m³, per al tractament de les emissions totals d'una empresa flexogràfica.

12. NOMENCLATURA

- μ :** velocitat específica de creixement cel·lular (h^{-1}).
- $\mu_{\text{màx}}$:** velocitat específica màxima de creixement cel·lular (h^{-1}).
- BP:** biofiltre percolador.
- BP1:** biofiltre percolador 1.
- BP2:** biofiltre percolador 2.
- BP3:** biofiltre percolador 3.
- C:** concentració de compost al si de la fase gas (g m^{-3}).
- C/C₀:** concentració relativa de contaminant en la fase gas (adimensional).
- CE:** capacitat d'eliminació de contaminant ($\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$ o $\text{g C m}^{-3} \text{h}^{-1}$).
- C_{eix}:** concentració de contaminant en la fase gas a l'eixida del biofiltre percolador (g m^{-3}).
- CE_{Màxima}:** capacitat d'eliminació màxima de contaminant ($\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$ o $\text{g C m}^{-3} \text{h}^{-1}$).
- C_{ent}:** concentració de contaminant en la fase gas a l'entrada del biofiltre percolador (g m^{-3} o mg C m^{-3}).
- C_{int}:** concentració gasosa de compost en la interfase gas-líquid (g m^{-3} o mg C m^{-3}).
- COV:** compost orgànic volàtil no metànic.
- CV:** càrrega màssica volumètrica de contaminant ($\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$ o $\text{g C m}^{-3} \text{h}^{-1}$).
- CV_{Crítica}:** càrrega màssica volumètrica crítica de contaminant ($\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$ o $\text{g C m}^{-3} \text{h}^{-1}$).
- D_b:** coeficient de difusió del component en el biofilm ($\text{m}^2 \text{h}^{-1}$).
- DQO_{sol}:** demanda química d'oxigen soluble (mg L^{-1}).
- EE:** eficàcia d'eliminació (%).
- H:** constant de Henry ($\text{g m}^{-3} \text{aire g}^{-1} \text{m}^3 \text{aigua}$).
- h/h₀:** altura relativa del llit de reblliment (adimensional).
- J_b:** flux de compost cap a la fase líquida o biofilm ($\text{g h}^{-1} \text{m}^{-2}$).
- K:** constant de velocitat meitat associada a la degradació de substrat (g m^{-3}).
- K₀₂:** constant de velocitat meitat associada a la limitació per oxigen (g m^{-3}).
- K_f:** constant empírica de la isoterma de Freundlich.

K_{g-b}:	coeficient global de transferència de matèria externa des de la fase gas a la líquida ($m h^{-1}$).
K_i:	constant d'inhibició per elevades concentracions de substrat ($g m^{-3}$).
K_{ic}:	constant d'inhibició competitiva.
K_N:	constant de velocitat meitat associada a la limitació per nitrogen ($g m^{-3}$).
MEK:	metil etil cetona.
n:	constant empírica de la isoterma de Freundlich.
Q:	cabal volumètric d'aire ($m^3 h^{-1}$).
q:	quantitat d'adsorbat retinguda per unitat de pes d'adsorbent ($g g^{-1}$).
Q_M:	cabal màssic de contaminant ($kg C dia^{-1}$).
S:	concentració de compost al si de la fase líquida ($g m^{-3}$).
S_{O_2}:	concentració d'oxigen en el biofilm ($g m^{-3}$).
S_{ic}:	concentració de compost que exerceix inhibició en el biofilm ($g m^{-3}$).
S_{int}:	concentració de compost en la capa líquida de la interfase gas-líquid ($g m^{-3}$).
S_N:	concentració de nitrogen en el biofilm ($g m^{-3}$).
SS:	concentració de sòlids en suspensió ($mg L^{-1}$).
SSV:	concentració de sòlids en suspensió volàtils ($mg L^{-1}$).
TRVB:	temps de residència a volum buit de reactor (s).
VLA-EC:	valors ambientals d'exposició de curta durada ($mg m^{-3}$).
VLA-ED:	valors ambientals d'exposició diària ($mg m^{-3}$).
V_R:	volum de rebliment del llit (m^3).
X:	concentració de biomassa ($g m^{-3}$).
Y:	coeficient de rendiment cel·lular ($g_{biomassa} g_{substrat}^{-1}$).

13. BIBLIOGRAFIA

- Acta Única Europea, de 28 de febrer de 1986. DO L169, de 29 de juny de 1987.
- AENOR (2002). *Emisiones de fuentes estacionarias. Determinación de la concentración másica de compuestos orgánicos gaseosos individuales. Método de carbón activado y desorción por disolvente*. Madrid, Espanya.
- Agència Europea del Medi Ambient (AEMA) (2005). *Emission trends of non-methane volatile organic compounds NMVOC*. Disponible en línia: http://ims.eionet.europa.eu/Specific_media/air/indicators/AP4,2005.12
Data d'accés: octubre de 2009.
- Agència Europea del Medi Ambient (AEMA) (2009). *European Community emission inventory report 1990–2007 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP)*. EEA Technical report 8/2009. Copenhagen, Dinamarca.
- Alonso, C., Suidan, M.T., Kim, B.R., Kim, B.J. (1998). *Dynamic mathematical model for the biodegradation of VOCs in a biofilter*. Biomass accumulation study. Environ. Sci. Technol., 32:3118-3123.
- Álvarez-Hornos, F.J. (2009). *Tratamiento de emisiones a la atmósfera de acetato de etilo y tolueno mediante biofiltros de turba*. Tesis doctoral, Universitat de València, València, Espanya.
- Álvarez-Hornos, F.J., Gabaldón, C., Martínez-Soria, V., Marzal, P., Peña-roja, J-M., Izquierdo, M. (2007). *Long-term performance of peat biofilters treating ethyl acetate, toluene, and its mixture in air*. Biotechnol. Bioeng., 96:651-660.
- Andrews, J.F. (1968). *A mathematical model for the continuous culture of microorganism utilizing inhibitory substrates*. Biotechnol. Bioeng., 10:707-723.
- Atoche, J.C., Moe, W.M. (2004). *Treatment of MEK and toluene mixtures in biofilters: effect of operating strategy on performance during transient loading*. Biotechnol. Bioeng., 86: 468-481.
- Baltzis, B.C., Mpanias, C.J., Bhattacharya, S. (2001). *Modeling the removal of VOC mixtures in biotrickling filters*. Biotechnol. Bioeng., 72: 389-401.
- Bastos, F.S.C., Castro, P.M.L., Jorge, R.F. (2003). *Biological treatment of a contaminated gaseous emission from a paint and varnish plant – from laboratory studies to pilot-scale operation*. J. Chem. Technol. Biotechnol., 78: 1201-1207.

- Boswell, J.T., John, P.C., Stewart, B., Forrest, S., Branchik, R., Morgan, S. (2001). *Biofiltration of VOCs from paint manufacturing*. En Proceedings of A&WMA's 94th Annual Meeting and Exhibition; A&WMA, Pittsburgh, EEUU.
- Cai, Z., Kim, D., Sorial, G. (2004). *Evaluation of trickle-bed air biofilter performance for MEK removal*. J. Hazard. Mater., B114: 153-158.
- Cai, Z., Kim, D., Sorial, G. (2007). *A comparative study in treating two VOC mixtures in trickle bed air biofilters*. Chemosphere, 68: 1090-1097.
- Cai, Z., Sorial, G.A. (2009). *Treatment of dynamic VOC mixtures in a trickling-bed air biofilter integrated with cyclic adsorption/desorption beds*. Chem. Eng. J., 151: 105-112.
- Carlson, A.N., Leiser, C.P. (1966). *Soil beds for the control of sewage odors*. J. Water Pollut. Control Fed., 38: 829-840.
- Chang, K., Lu, C. (2003). *Biofiltration of isopropyl alcohol and acetone mixtures by a trickle-bed air biofilter*. Process. Biochem., 39:415-423.
- Chang, K., Lu, C., Lin, M.-R. (2001). *Treatment of volatile organic compounds from polyurethane and epoxy manufacture by a trickle-bed air biofilter*. J. Biosci. Bioeng., 92: 126-130.
- Choi, D.-S., Devinsky, J.S., Deshusses, M.A. (2004). *Behavior of field-scale biotrickling filter under nonsteady state conditions*. J. Environ. Eng., 130: 322-328.
- Chou, M.-S., Huang, J.-J. (1997). *Treatment of methyl ethyl ketone in air stream by biotrickling filters*. J. Environ. Eng., 123: 569-576.
- Chou, M.S., Huang, Y.S. (1999). *Treatment of ethylether in air stream by a biotrickling filter packed with slags*. J. Air Waste Manage. Assoc., 49:533-543.
- Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D. (1998). *Standard Methods for the examination of water and wastewater. 20th edition*. Ed: American Public Health Association, American Water Works Association i Water Environment Federation, Washington, EEUU.
- Cohen, Y. (2001). *Biofiltration – the treatment of fluids by microorganism immobilized into the filter bedding material: a review*. Bioresour. Technol., 77:257-274.

- Comissió Europea (2003). *IPPC Reference document on best available techniques in common waste water and waste gas treatment/management systems in the chemical sector*. European IPPC Bureau. Sevilla, Espanya.
- Comissió Europea (2007). *Competitiveness of the european graphic industry*. Brussel·les, Bèlgica.
- Comissió Europea, Eurostat (2009). *European Business. Facts and figures*. Luxemburg, Luxemburg.
- Conveni de Ginebra de 1979. Decisió 81/462/CEE del Consell, de l'11 de juny de 1981, relativa a la celebració del Conveni sobre la contaminació atmosfèrica transfronterera a gran distància. DO L171, 27 de juny de 1981.
- Cox, H.H.J., Deshusses, M.A. (1999a). *Chemical removal of biomass from waste air biotrickling filters: screening of chemicals of potential interest*. *Wat. Res.*, 33: 2383-2391.
- Cox, H.H.J., Deshusses, M.A. (1999b). *Biomass control in waste air biotrickling filters by protozoan predation*. *Biotechnol. Bioeng.*, 62: 216-224
- Cox, H.H.J., Deshusses, M.A. (2001). *Biotrickling Filters*. C. Kennes C., Veiga M.C. (Editors), *Bioreactors for Waste Gas Treatment*. Kluwer Academic Publisher. p. 99-131
- Cox, H.H.J., Deshusses, M.A. (2002a). *Biotrickling Filters for Air Pollution Control*. p. 782-795. Vol. 2. G. Bitton (editor en cap), *The Encyclopedia of Environmental Microbiology*. J. Wiley & Sons.
- Cox, H.H.J., Deshusses, M.A. (2002b). *Effect of starvation on the performance and re-acclimation of biotrickling filters for air pollution control*. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 3069-3073.
- Cox, H.H.J., Nguyen, T.T., Deshusses, M.A. (2000). *Toluene degradation in the recycle liquid of biotrickling filters for air pollution control*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 54: 133-137.
- Cox, H.H.J., Sexton, T, Shareefdeen, Z.M., Deshusses, M.A. (2001). *Thermophilic biotrickling filtration of ethanol vapors*. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 2612-2619.
- Darlington, W.M. (1964). *Aerobic hydrocarbon fermentation – a practical evaluation*. *Biotechnol. Bioeng.*, 6:241-242.

- Decisió de la Comissió 2000/479/EC, de 17 de juliol de 2000, sobre la implementació d'un Registre Europeu d'Emissió de Contaminants, d'acord amb l'Article 15 de la Directiva Europea 96/61/EC relativa a la prevenció i control integrats de la contaminació (IPPC)
- Delhoménie, M.C., Heitz, M. (2005). *Biofiltration of air: a review*. Crit. Rev. Biotechnol., 25:53-72.
- Den, W., Huang, C., Li, C-H. (2004). *Effects of cross-substrate interaction on biotrickling filtration for the control of VOC emissions*. Chemosphere, 57: 697-709.
- Deshusses, M.A., Webster, T.S. (2000). *Construction and economics of a pilot/full-scale biological trickling filter reactor for the removal of volatile organic compounds from polluted air*. J. Air. Waste Manage. Assoc., 50: 1947-1956.
- Devinny, J.S., Hodge, D.S. (1995). *Formation of acidic and toxic intermediates in overloaded ethanol biofilters*. J. Air Waste Manage. Assoc., 45: 125-131.
- Devinny, J.S., Deshusses, M.A., Webster, T.S. (1999). *Biofiltration for Air Pollution Control*. Lewis Publishers. Boca Raton, EEUU.
- Diks, R.M.M., Ottengraf, S.P.P. (1991a). *Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter (part I)*. Bioproc. Eng., 6:93-99.
- Diks, R.M.M., Ottengraf, S.P.P. (1991b). *Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter (part II)*. Bioproc. Eng., 6:131-140.
- Directiva 1999/13/CE, d'11 de març de 1999, relativa a la limitació de les emissions de COV a causa de l'ús de dissolvents. DO L85, 29 de març de 1999.
- Directiva 2001/81/CE, de 23 d'octubre de 2001, sobre sostres nacionals d'emissió de determinats contaminants atmosfèrics. DO L309, 27 de novembre de 2001.
- Directiva 94/63/CE, de 20 de desembre de 2004, sobre el control d'emissions de COV resultants de l'emmagatzematge i distribució de gasolina des de les terminals a les estacions de servei. DO L365, 31 de desembre de 1994.
- Directiva 98/24/CE, de 7 d'abril de 1998, relativa a la protecció de la salut i la seguretat dels treballadors contra els riscos relacionats amb els agents químics durant el treball (catorzena Directiva específica d'acord a l'apartat 1 de l'article 16 de la Directiva 89/391/CEE). DO L131, 5 de maig de 1998.

- Directiva IPPC 96/61/CE, de 24 de setembre de 1996, relativa a la prevenció i al control integrats de la contaminació. DO L257, 10 d'octubre de 1996.
- E-PRTR (2010). Registre europeu d'emissions i transferència de contaminants. Disponible en línia: <http://prtr.ec.europa.eu/PollutantReleases.aspx> Data accés: maig 2010.
- Eubanks, E.F., Forney, F.W., Larson, A.D. (1974). *Purification and characterization of the nocardial acetylsterase involved in 2-butanone degradation*. J. Bacteriol., 120:1133-1143.
- European Solvents Industry Group (ESIG) (2009). Disponible en línia: <http://www.esig.org> Data d'accés: octubre 2009.
- Farmer, R.W., Chen, J.-S., Kopchynski, D.M., Maier, W.J. (1995). *Reactor switching: proposed biomass control strategy for the biofiltration process*. En: Hinchee, E., Sayles, S.D., Skeen, R.S. (Eds.). *Biological Unit Processes for Hazardous Waste Treatment*. Batelle Press, Columbus, p. 243-248.
- Fira de Barcelona, departament d'investigació i estratègia de mercat (2009). *El sector gràfic i impressió. Radiografia del sector*. Barcelona, Espanya.
- Fortin, N.Y., Deshusses, M.A. (1999a). *Treatment of methyl tert-butyl ether vapors in biotrickling filters. 1. Reactor startup, steady-state performance and culture characteristics*. Environ. Sci. Technol., 33: 2980-2986.
- Fortin, N.Y., Deshusses, M.A. (1999b). *Treatment of methyl tert-butyl ether vapors in biotrickling filters. 2. Analysis of the rate-limiting step and behaviour under transient conditions*. Environ. Sci. Technol., 33: 2987-2991.
- Generalitat de Catalunya, Departament de Medi Ambient i Habitatge (2005). *Prevenció de la contaminació en l'ús de dissolvents*. Manuals d'ecogestió núm 22. Barcelona, Espanya.
- Grady, C.P.L.Jr., Daigger, G.T., Lim, H.C. (1999). *Biological wastewater Treatment*. Marcel Dekker, Nova York, EEUU.
- Goncalves, J.J., Govind, R. (2009). *Enhanced biofiltration using cell attachment promoters*. Environ. Sci. Technol., 43:1049-1054.
- Haldane, J.B.S. (1930) *Enzymes*. Longmans, Londres, Gran Bretanya.
- Hartmans, S., Tramper, J. (1991). *Dichloromethane removal from waste gases with a biotrickling filter*. Bioproc. Eng., 6: 83-92.

- Hekman, D., Linn, A., Stephan, M., Vortmeyer, D. (1997). *Biodegradation dynamics of aromatic compounds from waste air in a trickle-bed reactor*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 48: 129-134.
- Holubar, P., Andorfer, C., Braun, R. (1999). *Effects of nitrogen limitation on biofilm formation in a hydrocarbon-degrading trickle-bed filter*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 51:536-540.
- Hugler, W.C., Cantú-De la Garza, J., Villa-Garcia, M. (1996). *Biofilm analysis from an odor-removing trickling filter*. Paper núm. 96-RA87A.04. En: Proc. Air & Waste Manage. Assoc. 1996 Annual Meeting, The Air & Waste Management Association (Ed. i Publ.) Pittsburgh, PA.
- Hwang, J.W., Choi, C.Y., Park, S. (2008). *Biodegradation of gaseous styrene by Brevibacillus sp. Using a novel agitating biotrickling filter*. Biotechnol. Lett., 30: 1207-1212.
- II Programa Nacional de Reducció d'Emissions , conforme a la Directiva 2001/81/CE del Parlament Europeu i del Consell, de 23 d'octubre de 2001, sobre sostres nacionals d'emissió de determinats contaminants atmosfèrics, de 14 de gener de 2008. BOE núm. 25, 29 de gener de 2008.
- Institut Nacional d'Estadística (INE) (2006). *Boletín informativo del Instituto Nacional de Estadística. Panorámica de la industria*. Disponible en línia: <http://www.ine.es/revistas/cifraine/0106.pdf> Data accés: novembre 2009.
- Institut Nacional d'Estadística (INE) (2009a). *Anuario estadístico de España 2009*. Disponible en línia: http://www.ine.es/prodyser/pubweb/anuarios_mnu.htm Data accés: octubre 2009.
- Institut Nacional d'Estadística (INE) (2009b). Disponible en línia: <http://www.ine.es/jaxiBD/tabla.do?per=12&type=db&divi=DIR&idtab=15> Data accés: novembre 2009.
- Institut Nacional d'Estadística (INE) (2009c). Disponible online: <http://www.ine.es> Data accés: octubre 2009.
- Institut Nacional de Seguretat i Higiene en el Treball (2010a). Disponible en línia: <http://www.insht.es> Data accés: gener 2010.
- Institut Nacional de Seguretat i Higiene en el Treball (2010b). *Límites de exposición profesional para agentes químicos en España 2009*. Disponible en línia:

- http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/Valores_Limite/LEP2009%20.pdf. Data accés: gener 2010.
- Jang, J.H., Hirai, M., Shoda, M. (2004). *Styrene degradation by Pseudomonas sp. SR-5 in biofilters with organic and inorganic packing materials*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 65: 349-355.
- Jantshack, A., Daniels, M., Paschold, R. (2004). *Biofilter Technology: An Innovative and cost-effective System to Remove VOC*. IEEE T. Semiconduct. M., 17:255-260.
- Jin, Y., Veiga, M.C., Kennes, C. (2008). *Removal of methanol from air in a low-pH trickling monolith bioreactor*. Process Biochemistry, 43: 925-931.
- Jorio, H., Bibeau, L., Heitz, M. (2000). *Biofiltration of air contaminated by styrene: effect of nitrogen supply, gas flow rate, and inlet concentration*. Environ. Sci. Technol., 34: 1764-1771.
- Kazenski, S.L., Kinney, K.A. (2000). *Biofiltration of paint spray booth emissions: packing media considerations and VOC interactions*. Proceedings of A&WMA's 93rd Annual Meeting and Exhibition; A&WMA, Salt Lake City, EEUU.
- Kennes, C., Veiga, M.C. (2002). *Inert filter media for the biofiltration of waste gases – characteristics and biomass control*. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 1:201-214.
- Kim, D., Cai, Z., Sorial, G.A. (2005). *Evaluation of trickle-bed air biofilter performance under periodic stressed operating conditions as a function of styrene loading*. J. Air Waste & Manage., 55:200-209.
- Kim, D., Cai, Z., Sorial, G.A., Shin, H., Knaebel, K. (2007). *Integrated treatment scheme of a biofilter preceded by a two-bed cyclic adsorption unit treating dynamic toluene loading*. Chem. Eng. J., 130: 45-52.
- Kinney, K.A., Moe, W.M. (2004). *Optimization of an innovative biofiltration system as a VOC control technology for aircraft painting facilities*. Final report – SERDP Project CP 1104. Air Force Research Laboratory, Tyndal AFB, EEUU.
- Kirchner, K., Wagner, S., Rehm, H.-J. (1992). *Exhaust gas purification using biocatalysts (fixed bacteria monocultures) – the influence of biofilm diffusion rate (O₂) on the overall reaction rate*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 37: 277-279.

- Kirchner, K., Wagner, S., Rehm, H.-J. (1996). *Removal of organic air pollutants from exhaust gases in the trickle-bed bioreactor. Effect of oxygen*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 45: 415-419.
- Koch-Glitsch B.V.B.A. (2010). Disponible en línia: http://www.kochglitsch.com/koch/products/plastic_random_packing.asp
Data accés: gener 2010.
- Kong, Z., Farhana, L., Fulthorpe, R.R., Allen, D.G. (2001). *Treatment of volatile organic compounds in a biotrickling filter under thermophilic conditions*. Environ. Sci. Technol., 35:4347-4352.
- Kopchynski, D.M., Maier, W.J. (1996). *Controlled nutrient addition to air biofilters: chemical and physical impacts*. En: Proceedings of the 51st Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, EEUU.
- Koutinas, M., Peeva, L.G., Livingston, A.G. (2005). *An attempt to compare the performance of bioscrubbers and biotrickling filters for degradation of ethyl acetate in gas streams*. J. Chem. Technol. Biotechnol. 80: 1252-1260.
- Leege, P.B., Thompson, W.H. (1997). *Test methods for the examination of composting and compost*. The US Composting Council Research and Education Foundation and the US Department of Agriculture, Nova York, EEUU.
- Li, C., Moe, W.M. (2003). *Sequencing batch biofilter operation for treatment of methyl ethyl ketone (MEK) contaminated air*. Environ. Technol., 24: 531-544.
- Li, C., Moe, W.M. (2005). *Activated carbon load equalization of discontinuously generated acetone and toluene mixtures treated by biofiltration*. Environ. Sci. Technol., 39: 2349-2356.
- Li, G., He, Z., Taicheng, A., Zeng, X., Sheng, G., Fu, J. (2008). *Comparative study of toluene vapours in twin biotrickling filters using two microorganism Bacillus cereus S1 and S2*. J. Chem. Technol. Biotechnol., 83: 1019-106.
- Llei 16/2002, d'1 de juliol, de prevenció i control integrats de la contaminació. BOE núm. 157, 2 de juliol de 2002.
- Llei 34/2007, de 15 de novembre de Qualitat de l'Aire i Protecció de l'Atmosfera. BOE núm. 275, 16 de novembre de 2007.
- Lu, C., Lin, M.-R., Lin, J. Chang, K. (2001). *Removal of ethylacetate vapor from waste gas by a trickle-bed air biofilter*. J. Biotechnol., 87: 123-130.

- Lu, C.S., Lin, M.-R., Chu, C. (2002). *Effects of pH, moisture, and flow pattern on trickle-bed air biofilter performance for BTEX removal*. Adv. Environ. Res., 6:99-106.
- Luvsanjamba, M., Sercu, B., Kertész, S., Van Langenhove, H. (2007). *Thermophilic biotrickling filtration of a mixture of isobutyraldehyde and 2-pentanone*. J. Chem. Technol. Biotechnol., 82: 74-80.
- Maliyekkal, S.M., Eldon, R.R., Philip, L., Swaminathan, T. (2004). *Performance of BTX degraders under substrate versatility conditions*. J. Hazard. Mater., B109: 201-211.
- Mathur A.K., Majumder, C.B. (2008). *Biofiltration and kinetic aspects of a biotrickling filter for the removal of paint solvent mixture laden air stream*. J. Hazard. Mater., 152: 1027-1036.
- Ministeri de Medi Ambient i Medi Rural i Marí (2007). *Guía de apoyo para la implementación del Real Decreto 117/2003 sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades*. Disponible en línea: http://www.mma.es/secciones/calidad_contaminacion/atmosfera/emisiones/pdf/63241_01_guia_rd117_2003_.pdf Data accés: octubre 2009.
- Ministeri de Medi Ambient i Medi Rural i Marí (2009). *Perfil ambiental de España. Informe basado en indicadores*. Disponible en línea: http://www.mma.es/secciones/calidad_contaminacion/indicadores_ambientales/perfil_ambiental_2008/index.htm Data accés: octubre 2009.
- Moe, W.M., Li, C. (2005a). *A design methodology for activated carbón load equalization systems applied to biofilters treating intermittent toluene loading*. Chem. Eng. J., 113: 175-185.
- Moe, W.M., Li, C. (2005b). *Activated carbon load equalization of discontinuously generated acetone and toluene mixtures treated by biofiltration*. Environ. Sci. Technol., 39: 2349-2356.
- Moe, W.M., Li, C. (2004). *Comparison of continuous and sequencing batch operated biofilters for treatment of gas-phase methyl ethyl ketone*. J. Environ. Eng., 130: 300-313.
- Moe, W.M., Qi, B. (2005). *Biofilter treatment of volatile organic compound emissions from reformulated paint: complex mixtures, intermittent operation and startup*. J. Air Waste Manage. Assoc., 55:950-960.

- Mohammad, B.T., Veiga, M.C., Kennes, C. (2007). *Mesophilic and thermophilic biotreatment of BTEX-polluted air in reactors*. *Biotechnol. Bioeng.*, 97:1423-1438.
- Monod, J. (1942). *Research of the growth of bacterial cultures*. Herman et Cie. Paris, França.
- Montes, M., Rene, E.R., Veiga, M.C., Kennes, C. (2009). *α -Pinene removal from air in one- and two-liquid-phase thermophilic and mesophilic biotrickling filters*. En: *Proceedings of the 3rd International Congress on Biotechniques for Air Pollution Control*. UNESCO-IHE i Universitat de la Corunya, Delft, Països Baixos.
- Moussavi, G., Mohseni, M. (2008). *The treatment of waste air containing phenol vapors i biotrickling filter*. *Chemosphere*, 72: 1649-1654.
- Mpanias, C.J., Baltzis, B.C. (1998). *An experimental and modelling study on the removal of monochlorobenzene vapour in biotrickling filters*. *Biotechnol. Bioeng.*, 59:328-343.
- Norit Americas Inc (2010). *Datasheet Norit RB3*. Disponible en línea: http://www.norit-americas.com/pdf/RB3_rev5.pdf Data accés: gener 2010.
- Novak, V., Paca, J., Halecky, M., Soccol, C.R. (2008). *Styrene biofiltration in a trickle-bed reactor*. *Braz. Arch. Biol. Technol.*, 51: 385-390.
- Ordre, de 21 de maig de 2007, de la Conselleria de Territori i Habitatge, per la qual es crea un registre d'instal·lacions afectades pel RD 117/2003. DOGV núm. 5545, 29 de juny de 2007.
- Organització Mundial de la Salut (OMS) (2004). *Health aspects of air pollution*. Regional Office for Europe. Copenhagen, Dinamarca.
- Orozco Barrenetxea, C., Pérez Serrano, A., González Delgado, M.N., Rodríguez Vidal, F.J., Alfayate Blanco, J.M., (2003). *Contaminación ambiental una visión desde la química*. Paraninfo, Madrid.
- Ottengraf, S.P.P. (1986). *Exhaust gas purification, in Biotechnology, Vol. 8*. Rhem, H.J. y Reed, G. Ed. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Alemanya.
- Ottengraf, S.P.P. (1987). *Biological systems for waste gas elimination*. *Trends Biotechnol.*, 5: 132-136.

- Paca, J., Klapkova, E., Halecky, M., Jones, K., Webster, T.S. (2006). *Interactions of hydrophobic and hydrophilic solvent component degradation in an air-phase biotrickling filter reactor*. Environ. Progress 25: 365-372.
- Paca, J., Koutsky, B., Maryska, M., Halecky, M. (2001). *Styrene degradation along the bed height of perlite biofilter*. J. Chem. Technol. Biotechnol., 76:873-878.
- Park, J., Kinney, K.A. (2001). *Evaluation of a split feed system for vapor-phase bioreactors*. J. Environ. Eng., 127: 979-985.
- Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.O. (1997). *Perry's chemical engineers' handbook (seventh edition)*. Editorial McGraw-Hill. Madrid, Espanya.
- Pomeroy, R.D. (1957). *De-odorizing of gas streams by the use microbial growth*. US patent 2, 793, 096.
- Popov, V.O., Bezborodov, A.M., Cavanagh, M., Cross, P. (2004). *Evaluation of industrial biotrickling filter at the flexographic printing facility*. Environ. Progr., 23: 39-44.
- Prado, O.J., Popat, S.C., Chen, G., Walker, S.L., Lafuente, J. Gabriel, D., Deshusses, M.A. (2009). *The effect of packing hydrophilization on bacterial attachment and the relationship with the performance of biotrickling filters*. Biotechnol. Bioeng., 103:1060-1067.
- Prado, Ó.J., Veiga, M.C., Kennes, C. (2006). *Effect of key parameters on the removal of formaldehyde and methanol in gas-phase biotrickling filters*. J. Hazard. Mater., B138:543-548.
- Programa Nacional de Reducció Progressiva d'Emissions Nacionals de diòxid de sofre (SO₂), òxids de nitrogen (NO_x), composts orgànics volàtils (COV) i amoníac (NH₃), d'11 de setembre de 2003. BOE núm. 228, de 23 de setembre de 2003.
- Protocol de Göteborg de 1999. Instrument de Ratificació del Conveni de 1979 celebrat a Göteborg (Suècia) el 30 de novembre de 1999. BOE núm. 87, 12 d'abril de 2005.
- PRTR-Espanya (2009). *Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes*. Disponible en línia: <http://www.prtr-es.es/informes/pollutant.aspx> Data accés: octubre 2009.

- PRTR-Espanya (2010). *Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes*. Disponible en línia: <http://www.prtr-es.es/registros-de-emisiones-en-el-mundo/prtr-europa-de-eper-a,15480,10,2007.html> Data accés: maig 2010.
- Reglament (CE) 166/2006 del parlament europeu i del consell, de 18 de gener de 2006, relatiu a l'establiment d'un registre europeu d'emissions i transferències de contaminants pel que es modifiquen les Directives 91/689/CE i 96/61/CE del Consell.
- Reial Decret 117/2003, de 31 de gener, sobre limitació d'emissions de composts orgànics volàtils degudes a l'ús de dissolvents en determinades activitats. BOE núm. 33, 7 febrer 2003.
- Reial Decret 1437/1996, de 27 de desembre, transposició de la Directiva 94/63/CE. BOE núm. 20, 23 de gener de 2003.
- Reial Decret 2102/1996, de 20 de setembre, transposició de la Directiva 94/63/CE. BOE núm. 259, 26 d'octubre de 1996.
- Reial Decret 227/2006, de 24 de febrer, pel que es complementa el règim jurídic sobre la limitació de les emissions de composts orgànics volàtils en determinades pintures i vernissos i en productes de renovació de l'acabament de vehicles. BOE núm. 48, 25 de febrer de 2006.
- Reial Decret 508/2007, de 20 d'abril, pel que es regula el subministrament d'informació sobre emissions del Reglament E-PRTR i de les autoritzacions ambientals integrades. BOE núm. 96, 21 abril 2007.
- Reial Decret 509/2007, de 20 d'abril, pel qual s'aprova el Reglament per al desenvolupament i execució de la Llei 16/2002. BOE núm. 96, 21 d'abril de 2007.
- Rene, E.R., Veiga, M.C., Kennes, C. (2009). *Performance of a biofilter for the removal of high concentrations of styrene under steady and non-steady state conditions*. J. Hazard. Mater., 168: 282-290.
- Santos, S., Jones, K., Abdul, R., Boswell, J., Paca, J. (2007). *Treatment of wet process hardboard plant VOC emissions by a pilot scale biological system*. Biochem. Eng. J., 37: 261-270.
- Schönduve, P., Sára, M., Friedl, A. (1996). *Influence of physiologically relevant parameters on biomass formation in a trickle-bed bioreactor used for waste gas cleaning*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 45: 286-292.

- Shareefdeen, Z., Singh, A. (2005). *Biotechnology for odor and air pollution control*. Springer Publishers. Heidelberg, Alemania.
- Sharvelle, S., McLamore, E., Banks, M.K. (2008). *Hydrodynamics characteristics in biotrickling filters as affected by packing material and hydraulic loading rate*. J. Environ. Eng., 134: 346-352.
- Song, J., Kinney, K.A. (2000). *Effect of vapor-phase bioreactor operation on biomass accumulation, distribution, and activity*. Biotechnol. Bioeng., 68: 508-516.
- Song, J., Kinney, K.A. (2001). *Effect of directional switching frequency on toluene degradation in a vapor-phase bioreactor*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 56: 108-113.
- Song, J., Kinney, K.A., John, P. (2003a). *Influence of nitrogen supply and substrate interactions on the removal of paint VOC mixtures in a hybrid bioreactor*. Environ. Prog., 22: 137-144.
- Song, J., Ramirez, J., Kinney, K.A. (2003b). *Nitrogen utilization in a vapor-phase biofilter*. Water Research, 37: 4497-4505.
- Sorial, G.A., Smith, F.L., Suidan, M.T., Pandit, A., Biswas, P., Brenner, C. (1998). *Evaluation of trickle-bed air biofilter performance for styrene removal*. Wat. Res., 32: 1593-1603.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D. (2003). *Wastewater Engineering: treatment and reuse*. Editorial McGraw-Hill. Nova York, EEUU.
- Trejo-Aguilar, G., Revah, S., Lobo-Oehmichen, R. (2005). *Hydrodynamic characterization of a trickle bed air biofilter*. Chem. Eng. J., 113: 145-152.
- Tresse, O., Lescob, S., Rho, D. (2003). *Dynamics of living and dead bacterial cells within a mixed-species biofilm during toluene degradation in a biotrickling filter*. J. Appl. Microbiol., 94: 849-855.
- United Nations Economic Commission for Europe (2009). *Covención sobre el acceso a la información, la participación del público en la toma de decisiones y acceso a la justicia en asuntos ambientales*. Disponible en línea: <http://www.unece.org/env/pp/documents/cep43s.pdf> Data d'accés: desembre 2009.
- United States Environmental Protection Agency (US-EPA) (2002). *Flexographic ink options: a cleaner technologies substitute assessment*. Cincinnati, EEUU.

- United States Environmental Protection Agency (US-EPA) (2010). Disponible en línea: <http://www.epa.gov/ttn/atw/188polls.html> Data accés: abril 2010.
- Wang, Q.H., Zhang, L., Tian, S., Sun, P.T.-C., Xie, W. (2007). *A pilot-study on treatment of a waste gas containing butyl acetate, n-butyl alcohol and phenylacetic acid from pharmaceutical factory by bio-trickling filter*. *Biochem. Eng. J.*, 37: 42-48.
- Weber, F.J., Hartmans, S. (1995). *Use of activated carbon as a buffer in biofiltration of waste gases with fluctuating concentrations of toluene*. *App. Microbiol. Biotechnol.*, 43: 365-369.
- Weber, F.J., Hartmans, S. (1996). *Prevention of clogging in a biological trickle-bed reactor removing toluene from contaminated air*. *Biotechnol. Bioeng.*, 50:91-97.
- Webster, T.S., Cox, H.H.J., Deshusses, M.A. (1999a). *Resolving operational and performance problems encountered in the use of a pilot/full-scale biotrickling filter reactor*. *Environ. Progress.*, 18: 162-172.
- Webster, T.S., Togna, A.P., Guarini, W.J., McKnight, L. (1999b). *Application of a biological trickling filter reactor to treat volatile organic compound emissions from a spray paint booth operation*. *Metal Finish.*, 97: 20-26.
- Webster, T.S., Togna, A.P., Yang, Y., Guarini, W.J. (1998). *From bench-to pilot-scale experimentation: the treatment of volatile organic compound emissions from spray paint booth applications using a biological trickling filtration reactor*. En *Proceedings of A&WMA's 91st Annual Meeting and Exhibition*; A&WMA, Pittsburgh, EEUU.
- Williamson, K., McCarty, P.L. (1976). *A model of substrate utilization by bacterial films*. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 48:9-24.
- Wübker, S.-M., Laurenzis, A., Werner, U., Friedrich, C. (1997). *Controlled biomass formation and kinetics of toluene degradation in a bioscrubber and in a reactor with a periodically moved trickle-bed*. *Biotechnol. Bioeng.*, 55: 686-692.
- Zhang, X., Bishop, P.L. (2003). *Biodegradability of biofilm extracellular polymeric substances*. *Chemosphere*, 50:63-69.
- Zhu, X., Alonso, C., Suidan, M.T., Cao, H., Kim, B.J., Kim, B.R. (1998). *The effect of liquid phase on VOC removal in trickle-bed biofilters*. *Water. Sci. Technol.*, 38: 315-322.

- Zuber, L, Dunn, I.J., Deshusses, M.A. (1997). *Comparative scale-up and cost estimation of a biological trickling filter and an airlift reactor for the removal of methylene chloride from polluted air*. J. Air & Waste. Manage. Assoc., 47: 969-975.