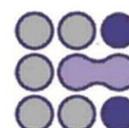




ESCUELA POLITECNICA SUPERIOR DE ORIHUELA

**Máster Universitario de Investigación en
Gestión, Tratamiento y Valorización de Residuos Orgánicos**



**Recuperación de amoniaco mediante
membranas semipermeables a partir de
residuos ganaderos**

Silvana Daguerre Martini

2015



ESCUELA POLITECNICA SUPERIOR DE ORIHUELA

**Máster Universitario de Investigación en
Gestión, Tratamiento y Valorización de Residuos Orgánicos**



Recuperación de amoníaco mediante membranas semipermeables a partir de residuos ganaderos

Vº Bº DIRECTOR

VºBº CODIRECTOR

Raul Moral Herrero

Manuel Rodríguez Pastor

ALUMNO

Silvana Daguerre Martini

REFERENCIAS DEL TRABAJO FIN DE MASTER

IDENTIFICACIONES

Autor: Silvana Daguerre Martini

Título: Recuperación de amoniacó mediante membranas semipermeables a partir de residuos ganaderos.

Title: Recovery of ammonia through a semipermeable membrane from livestock waste.

Director/es del TFM: Raúl Moral Herrero; Manuel Rodríguez Pastor.

Año: 2015

Titulación: Máster en Gestión, Tratamiento y Valorización de Residuos Orgánicos.

Tipo de proyecto: Investigación.

Palabras claves: recuperación de amonio, captura de amonio, membranas semipermeables, residuos ganaderos.

Keywords: ammonia recovery, ammonia capture, permeable membrane, livestock waste.

Nº citas bibliográficas: 21

Nº de tablas: 28

Nº de figuras: 22

RESUMEN

En este trabajo se desarrolla una investigación novedosa mediante el uso de membranas semipermeables que actuará como captoras del gas amoniacal que generan los residuos ganaderos líquidos. Queremos validar este tipo de sistemas que ya han sido referenciados y desarrollados por diferentes investigadores, especialmente USDA y el grupo de Matías Vanotti, establecer su eficiencia en diferentes condiciones y variables.

El objetivo de este estudio es captar N-amoniacal procedente de purines mediante membranas semipermeables de politetrafluoroetileno expandido, microporosas e hidrófobas que permiten el intercambio gaseoso del NH_3 para ser capturado por disolución ácida H_2SO_4 1N. Con el fin de mejorar el proceso y para aumentar el pH del purín se utilizó flujo de aire a baja velocidad ($0,24 \text{L}_{\text{aire}} \text{L}_{\text{materia}}^{-1} \text{min}^{-1}$) para que en presencia de alcalinidad de bicarbonatos se desarrolle la reacción $\text{HCO}_3 + \text{aire} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_2$.

Este trabajo incluye una serie de estudios consecutivos que permiten profundizar en el objetivo propuesto. Se ha realizado un estudio inicial de validación de las membranas usando disoluciones patrón ($\text{NO}_3\text{-NH}_4$) en diferentes concentraciones (1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm, 4000 ppm) junto con una concentración fija de 4,82 g/L de NaHCO_3 necesaria para provocar el aumento de pH; en segundo lugar se estudia un sistema más complejo incluyendo ácido húmico en concentraciones de 3000 ppm, 4500 ppm y 6000 ppm para simular presencia de materia orgánica similar a la existente en los purines. En el siguiente experimento se trabaja con un flujo residual real como son los lixiviados procedentes de vertedero de residuos sólidos urbanos. Finalmente se ensaya la recuperación de amoniacal a partir de purines de cerdo en dos ensayos, uno de ellos los purines diluidos en relación 1:3 y el otro, los purines se diluyeron en relación 1:5.

De forma resumida en los diferentes experimentos se han obtenido recuperaciones de amoniacal significativas mediante el uso del sistema propuesto: en concreto, la recuperación de amonio en disolución patrón fue del 90% para la concentración de 2000 ppm en un plazo de 95 horas; para el trabajo con ácidos húmicos se recuperó casi el 100% para la concentración de 3000 ppm en 72 horas y no apareció ningún efecto provocado por la presencia de materia orgánica. En el ensayo con lixiviado de vertedero la recuperación de NH_4 fue del 45% en 48 horas. En los purines se obtuvieron dos resultados, la recuperación

de NH_4 para disolución 1:3 fue del 76% en 95 horas y la recuperación en purín con relación 1:5 fue del 94% en 95 horas.

ABSTRACT

This scientific work develops a novel research using semipermeable membranes which act as captors of ammonia gas generated in livestock liquids waste. We validate these systems that have already been referenced and developed by different researchers, especially USDA and Mattias Vanotti's group, establish efficiency under different conditions and variables.

The objective of this study is to capture N-ammonia from swine manure by semipermeable membranes of expanded polytetrafluoroethylene, microporous and hydrophilic allowing exchange of NH_3 gas to be captured by acid solution H_2SO_4 1N, to increase slurry's pH, airflow at low speed was used ($0,24 \text{ L}_{\text{air}} \text{ L}_{\text{manure}}^{-1} \text{ min}^{-1}$), that in the presence of bicarbonate alkalinity the reaction is developed $\text{HCO}_3 + \text{aire} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_2$.

This work includes a series of consecutive studies to deepen in the proposed objective. There has been carry out an initial validation study membranes using pattern dissolution ($\text{NO}_3\text{-NH}_4$) in different concentrations (1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm, 4000 ppm) with a fixed concentration of 4.82 g/L NaHCO_3 necessary to cause pH increased; secondly a more complex system was studied, including humic acid at concentrations of 3000 ppm, 4500 ppm and 6000 ppm to simulate the presence of organic matter similar to that existing in the slurry. The next experiment was carried out with a real waste stream such as landfill leachate from municipal solid waste. Finally the recovery of ammonia is tested from pig manure in two trials, one slurry diluted 1: 3 and the other, and slurry were diluted 1: 5.

Summarizing, they were obtained in the different experiments significant ammonia recoveries using the proposed system: in particular, the recovery of ammonia in pattern dissolution was 90% for the 2000 ppm concentration within 95 hours; the work with humic acid recovered almost 100% for the concentration of 3000 ppm in 72 hours and did not appear any effect caused by the presence of organic matter. In the test with landfill

leachate NH_4 recovery was 45% in 48 hours. In the two studies with pig slurry the following results were obtained, NH_4 recovery for dissolution 1:3 was 76% in 95 hours and the recovery of NH_4 in slurry diluted with 1:5 ratio was 94% 95 hours.



Índice

1.	Antecedentes y objetivos.	1
1.1.	Antecedentes	1
1.2.	Objetivos.....	2
2.	Introducción.	4
2.1.	Residuos orgánicos ganaderos.....	4
2.2.	Lixiviados de vertedero de Residuos Sólidos Urbanos (RSU).	6
2.3.	Técnicas de recuperación de amonio.....	8
2.3.1.	Técnicas para la captura de amonio.	9
2.3.2.	Técnicas para la eliminación de amonio.....	14
2.3.3.	Técnicas combinadas para la eliminación de nitrógeno.....	18
2.4.	Técnicas de membrana.	21
2.5.	Estudio bibliométrico sobre la recuperación de nitrógeno amoniacal usando membranas.	23
2.6.	Resumen de los artículos de interés para la investigación.	26
3.	Material y métodos.	38
3.1.	Dispositivo utilizado.....	38
3.2.	Métodos analíticos.....	42
3.3.	Muestras reales estudiadas.	43
3.3.1.	Lixiviado.....	43
3.3.2.	Purines	44
3.4.	Desarrollo experimental.	45
3.4.1.	Tratamiento de disoluciones patrón.	45
3.4.2.	Efecto de la materia orgánica sobre la captura de amonio.	46
3.4.3.	Tratamiento con lixiviado.	46
3.4.4.	Tratamiento con purines.....	47

4.	Resultados y discusión.....	48
4.1.	Influencia de la concentración de amonio sobre la captura de amonio.	48
4.2.	Efecto de la materia orgánica sobre la captura de amonio.	53
4.3.	Eliminación de amonio en lixiviados de vertederos.	56
4.4.	Eliminación de amonio de purines.	60
5.	Conclusiones.....	67
6.	Bibliografía.....	68

Índice de Tablas.

Tabla 1:	Concentraciones de Amoníaco y sus efectos.....	8
Tabla 2:	Operaciones de membrana clasificadas en función de su fuerza directora.....	22
Tabla 3:	Características físico-químicas del lixiviado.	44
Tabla 4:	Características físico-químicas del purín.	44
Tabla 5:	Concentraciones iniciales de $\text{NO}_3\text{-NH}_4$ y NaHCO_3	45
Tabla 6:	Concentraciones iniciales de Ac, $\text{NO}_3\text{-NH}_4$ y NaHCO_3	46
Tabla 7:	Variación de pH en períodos de tiempo de 15 minutos.	48
Tabla 8:	Variación de pH en Frasco 1, $\text{NO}_3\text{-NH}_4$	48
Tabla 9:	Variación de pH en Frasco 2, $\text{NO}_3\text{-NH}_4$	49
Tabla 10:	Variación de pH en Frasco 3, $\text{NO}_3\text{-NH}_4$	49
Tabla 11:	Variación de pH en Frasco 4, $\text{NO}_3\text{-NH}_4$	49
Tabla 12:	Porcentajes de Eliminación, Recuperación y Pérdida por Volatilización de NH_4	50
Tabla 13:	Porcentaje de NH_4 recuperado procedente de $\text{NO}_3\text{-NH}_4$ y pH disolución ácida.....	52
Tabla 14:	Variación de pH en Frasco 1, Ac.....	53
Tabla 15:	Variación de pH frasco 2, Ac.	53
Tabla 16:	Variación de pH frasco 3, Ac.....	54
Tabla 17:	Porcentajes de Eliminación, Recuperación y Pérdida por Volatilización de NH_4^-	54
Tabla 18:	Variación de pH, lixiviado.	57

Tabla 19: Porcentajes de Eliminación, Recuperación y Pérdida por Volatilización de NH_4	57
Tabla 20: Porcentaje de NH_4 recuperado procedente de lixiviado.....	59
Tabla 21: Variación de pH en frasco 1, relación purín 1:3.....	61
Tabla 22: Variación de pH en frasco 2, relación purín 1:3.....	61
Tabla 23: Variación de pH en frasco 3, relación purín 1:5.....	61
Tabla 24: Variación de pH en frasco 4, relación purín 1:5.	62
Tabla 25: Concentración de NH_4 recuperado, matraz 1.....	63
Tabla 26: Concentración de NH_4 recuperado, matraz 2	63
Tabla 27: Concentración de NH_4 recuperado, matraz 3.	63
Tabla 28: Concentración de NH_4 recuperado, matraz 4.....	63

Índice Ilustraciones.

Figura 1: Ciclo de los residuos ganaderos en el sistema suelo-agua-cultivo-atmósfera (Prats, 1995).	6
Figura 2: Stripping-Absorción. Fuente: www.arc-cat.net	9
Figura 3: Evaporación al vaciado y secado. Fuente: www.arc-cat.net	12
Figura 4: Reacción de oxidación (nitrificación) y de reducción (desnitrificación) que tiene lugar en el proceso de tratamiento de NDN. Fuente: www.arc-cat.net	15
Figura 5: Nitrificación-Desnitrificación. Fuente: www.arc-cat.net	15
Figura 6: Algunos sistemas combinados para eliminación de N. Fuente: www.arc-cat.net	20
Figura 7: Intervalo de tamaño de los procesos de filtración.....	21
Figura 8: Número de publicaciones por año. Fuente: Scopus.	24
Figura 9: Número de publicaciones por fuentes bibliográficas. Fuente: Scopus.	25
Figura 10: Número de investigaciones por país. Fuente: Scopus.	25
Figura 11: Número de investigaciones por área de investigación. Fuente: Scopus.	26
Figura 12: Principio de extracción del proceso.	28
Figura 13: Esquema módulo de una membrana permeable a gases.	30

Figura 14: Diagrama esquemático de la captura de NH ₃ utilizando membranas planas, hidrófobas, permeables a los gases.	34
Figura 15: Diagrama esquemático del proceso básico para la recuperación de NH ₃	35
Figura 16: Dispositivo experimental para la captura de amoníaco mediante membranas permeables al gas y la aireación de bajo nivel para elevar el pH. Fuente: MC. Cruz, M.B. Vanotti, A.A. Szogi, 2015.	38
Figura 17: Membranas tubulares microporosas e hidrófobas, hechas con politetrafluoroetileno expandido (ePTFE) (Phillips Scientific Inc., Rock Hill, SC), usadas para capturar el NH ₃ . Fuente: propia.	39
Figura 18: frascos (tereftalato de polietileno) plásticos con membrana de PTFE y aireador. Fuente: propia.	40
Figura 19: 4 frascos (tereftalato de polietileno) plásticos con volumen efectivo de 2 L cada uno y pHmetro. Fuente: propia.	40
Figura 20: 4 frascos (tereftalato de polietileno) plásticos con volumen efectivo de 2 L cada uno y pHmetro. Fuente: propia.	41
Figura 21: 2 bombas peristálticas (Watson-Marlow 120S), 4 matraces Erlenmeyer de 300 ml y caudalímetro área variable 2150/inox 6... 60NL/H ¼”BSP. Fuente: propia.	41
Figura 22: Precipitado de lixiviado sobre membrana semipermeable. Fuente: propia.	58

Índice de Gráficos.

Gráfico 1: Porcentaje de eliminación de NH ₄ en NO ₃ -NH ₄	50
Gráfico 2: Variación de pH según concentración de NO ₃ -NH ₄	51
Gráfico 3: Porcentaje de recuperación de NH ₄ procedente de NO ₃ -NH ₄	52
Gráfico 4: Porcentaje de eliminación de NH ₄ en Ac.	55
Gráfico 5: Variación de pH según concentraciones de Ac.	55
Gráfico 6: Porcentaje de recuperación NH ₄ procedente de Ac.	56
Gráfico 7: Variación de pH, lixiviado.	58
Gráfico 8: Porcentaje de recuperación de NH ₄ procedente de lixiviado.	60
Gráfico 9: Variación de pH según relación en purín.	62

Gráfico 10: Comparación entre concentraciones de NH_4 en purin y disolución ácida, matraz 1.	64
Gráfico 11: Comparación entre concentraciones de NH_4 en purin y disolución ácida, matraz 2.	64
Gráfico 12: Comparación entre concentraciones de NH_4 en purin y disolución ácida, matraz 3.....	65
Gráfico 13: Comparación entre concentraciones de NH_4 en purin y disolución ácida, matraz 4. ..	65
Gráfico 14: Porcentaje de recuperación de NH_4 en purin.....	66



1. Antecedentes y objetivos.

1.1. Antecedentes

El amoníaco es un contaminante común en residuos municipales e industriales. La concentración de $\text{NH}_3\text{-N}$ puede variar de 5 a 1000 mg/L en las aguas residuales industriales, tales como las procedentes de la coquización, fertilizantes químicos, la gasificación del carbón, refino de petróleo, farmacéutica y la fábrica de catalizador. La concentración de amoníaco en las aguas residuales urbanas puede variar de 10 a 200 mg/L. La presencia de cantidades excesivas de compuestos de nitrógeno en las corrientes de recepción puede causar una carga de contaminación significativa. Los inconvenientes potenciales de la liberación de nitrógeno en las corrientes de agua implican disminución de oxígeno disuelto necesario para la vida acuática, efectos tóxicos en los peces, la reducción de la eficiencia de la desinfección (generando nitroaminas) y la aceleración de la corrosión de metales y materiales de construcción. La eliminación de los compuestos de nitrógeno, es por lo tanto obligada para proteger el medio ambiente y la salud humana.

Otro problema existente es el aumento de los niveles de contaminación, tanto en la atmósfera y agua causando serios problemas ambientales. Cuando una cantidad excesiva de amoníaco (NH_3) se está emitiendo a la atmósfera o es descargada en las corrientes de efluentes de aguas residuales, se considera como uno de los componentes contaminantes nocivos que dañan seriamente el medio ambiente. La principal fuente para la emisión de amoníaco a la atmósfera proviene de la agricultura (es decir, de la orina del ganado y estiércol y de algunos fertilizantes de nitrógeno y cultivos). La principal fuente de contaminación de aguas residuales por los compuestos de amoníaco o nitrógeno proviene de las aguas residuales municipales y mucho más proviene de corrientes de aguas residuales industriales (fabricación de efluentes es decir, fertilizantes, cerámica y fábricas de cemento, refino de petróleo y los procesos de combustión). La concentración de amoníaco en las corrientes de efluentes contaminados puede variar ampliamente de acuerdo a sus fuentes. Por otra parte, debido a su alta solubilidad en agua y a su reactividad química, el amoníaco se considera causa de la eutrofización de las aguas superficiales (es

decir, el enriquecimiento de nutrientes en el agua que provoca un crecimiento acelerado de algas por ejemplo) y también para el agotamiento del oxígeno en lagos y ríos. Como especies químicas activas, el amoníaco en la atmósfera oxida y cuando se lava a causa de las lluvias, forma ácido nítrico. Como consecuencia, las lluvias ácidas aumentan el problema de la acidificación en el agua del suelo y la tierra. Las autoridades reguladoras en todo el mundo reconocen la gravedad del problema y se han implementado normas a nivel mundial con el fin de preservar y proteger nuestro entorno natural de las descargas amoníaco/nitrógeno.

1.2. Objetivos

Los objetivos generales de este estudio son tres básicamente:

- Reducir el contenido de nitrógeno amoniacal de los purines facilitando otros tratamientos posteriores, como la digestión anaerobia.
- Reducir las emisiones de gases efecto invernadero (GEI) como los óxidos de nitrógeno (NO_x).
- Recuperar/reciclar nutrientes que posteriormente pueden ser reutilizados en la agricultura.

Se busca conseguir estos objetivos mediante el empleo de la técnica de captura de N-amoniacal usando membranas semipermeables hidrófobas. Para conocer en mayor detalle los procesos involucrados en esta técnica y su aplicación en muestras reales se plantean una serie de estudios con los siguientes objetivos concretos:

1. Análisis de la influencia de la concentración de amonio en la velocidad y porcentaje de recuperación de nitrógeno amoniacal en disoluciones sintéticas.

2. Análisis de la influencia de la materia orgánica en la velocidad y porcentaje de recuperación de nitrógeno amoniacal en disoluciones sintéticas.
3. Análisis de la recuperación de N-amoniacal en lixiviados procedentes de vertederos de residuos sólidos urbanos.
4. Análisis de la recuperación de N-amoniacal en purines.



2. Introducción.

En este apartado se procederá a la presentación de los problemas que se generan debidos a la concentración de N-amoniaco en dos residuos que posteriormente se estudiaran en la parte experimental. Se debe tener en cuenta que la contaminación por N-amoniaco da lugar a problemas en los tres nichos medioambientales: atmosfera, agua y suelos.

Posteriormente, dentro de este mismo apartado, se realiza un resumen de los métodos de reciclado/eliminación de N-amoniaco más normales, realizando un breve resumen del método, de sus ventajas e inconvenientes.

Se introducen a continuación las técnicas de separación mediante membranas semipermeables. Se presenta de forma resumida la clasificación de las membranas semipermeables en función de su tamaño de poro (o del tamaño del soluto que retienen), de la fuerza impulsora que gobierna la separación, del material del cual están construidas.

Una vez presentado el problema se plantea la posibilidad de usar membranas semipermeables hidrófobas (impermeables al agua) para recuperar el N-amoniaco de determinadas corrientes. En el siguiente punto de la introducción se realiza un estudio bibliométrico sobre la recuperación/eliminación de N-amoniaco usando membranas. Se comentan de forma resumida los trabajos más relevantes encontrados en la bibliografía en opinión del autor.

2.1. Residuos orgánicos ganaderos

Los residuos orgánicos de origen ganadero, conocidos como purines, han sido tradicionalmente la fuente de nutrientes más utilizada en la agricultura, siendo los suelos agrícolas los receptores naturales de este material. Sin embargo, el problema

medioambiental generado por las deyecciones de origen animal procedentes de explotaciones ganaderas alcanza gran magnitud e importancia en todo el mundo, tanto por afectar la productividad de las explotaciones como por provocar la contaminación de acuíferos y campos de cultivo, tanto a nivel superficial como del subsuelo.

Para poner de manifiesto la importancia que suscita la correcta gestión de las deyecciones ganaderas y su afección al medio natural, cabe mencionar que alrededor del 40% de la superficie terrestre de la Unión Europea es agrícola/ganadera (Eurostat, 2008). Así por ejemplo, y aunque la producción y gestión de purines se encuentra sujeta a diferentes normativas medioambientales, en la UE-27, para una cabaña porcina de 259,6 millones de animales, supone más de 1.000 millones de litros diarios en las explotaciones porcinas europeas, cifra que implica un 20% del total mundial.

Como consecuencia inmediata, la eliminación de estos residuos constituye en la actualidad un problema económico y medioambiental de primera magnitud. En cierta medida, la utilización masiva e indiscriminada de los fertilizantes de origen animal ha contribuido a la contaminación de los suelos de uso agrícola, e indirectamente a la contaminación de acuíferos freáticos y cauces naturales superficiales.

La reducción de la concentración del nitrógeno contenido en deyecciones animales, constituye un factor clave en la resolución de la contaminación relacionada. De hecho, el nitrógeno presente en los purines es el principal problema asociado a su uso en campos de cultivo, por cuanto la oxidación bacteriana del amonio soluble (NH_4^+) genera nitratos (NO_3^-) y nitritos (NO_2^-), con capacidad de filtración hasta la capa freática, produciéndose una acumulación en los acuíferos subterráneos hasta niveles peligrosos para la salud humana.

En la Figura 1 se esquematiza el ciclo de los residuos ganaderos sobre el sistema suelo-agua-cultivo y atmósfera.

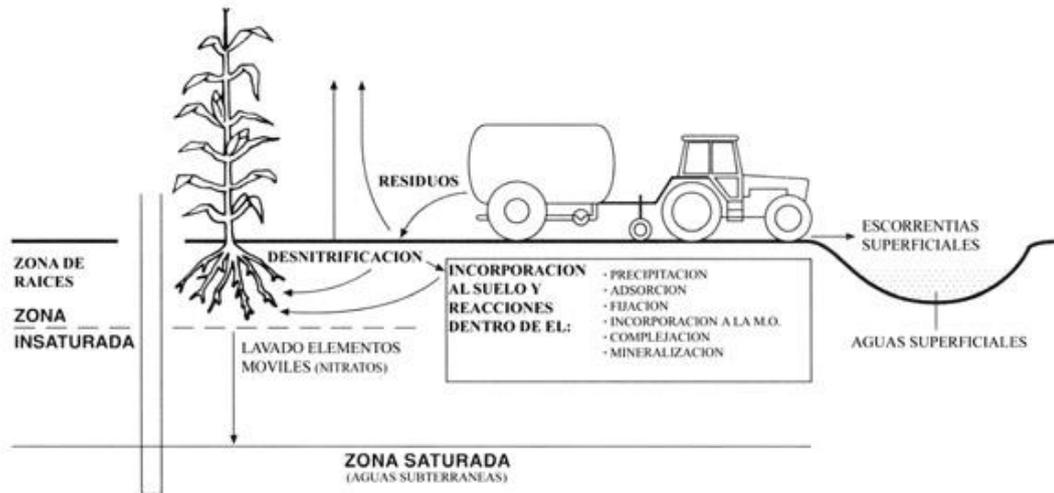


Figura 1: Ciclo de los residuos ganaderos en el sistema suelo-agua-cultivo-atmósfera (Prats, 1995).

Los procesos actuales de tratamiento de purines para la eliminación del nitrógeno amoniacal ($N-NH_4^+$) son costosos y complejos, requiriendo la gran mayoría una etapa final de tratamiento biológico. Asimismo, y a pesar de que algunos procesos contemplan el reaprovechamiento energético de la fracción orgánica residual mediante una etapa de digestión anaerobia para la generación de biogás, la mayoría son económicamente deficitarios y requieren una gran consumo energético para la obtención de una fracción sólida reutilizable.

Los productos sólidos obtenidos tras las operaciones de metanización, compostaje de la fase sólida y/o depuración biológica de la fase líquida son de baja calidad. Estos productos son generalmente reutilizados como fertilizantes agrícolas o como complemento para su formulación. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el nitrógeno se halla presente en los mismos en fases solubles y se libera rápidamente al medio durante su aplicación.

2.2. Lixiviados de vertedero de Residuos Sólidos Urbanos (RSU).

Los lixiviados son la fracción líquida que se genera por la descomposición o fermentación de la materia orgánica o bien por percolación a través de material contaminado. Este líquido es altamente contaminante, por lo que requiere ser tratado de forma específica.

El amoníaco puede estar presente en las materias primas que entran al digestor anaerobio o ser producido durante la degradación anaeróbica de compuestos orgánicos nitrogenados tales como proteínas o aminoácidos. Las proteínas generalmente contienen 16% de nitrógeno. Durante el proceso anaeróbico, el nitrógeno orgánico es hidrolizado dando lugar a formas amoniacaes.

Aunque el nitrógeno amoniacal es un nutriente importante para el crecimiento bacteriano, una concentración excesiva puede limitar su crecimiento.

El nitrógeno amoniacal es la suma del ion amonio (NH_4^+) y del amoníaco (NH_3). Ambas especies se encuentran en equilibrio químico, y la concentración relativa de cada una depende del pH, tal indica la ecuación de equilibrio:



De las dos especies, la que parece inhibir el proceso es el amoníaco libre ya que se ha comprobado experimentalmente que el efecto inhibitorio por amonio aumenta a pH alcalino. Además del pH, la cantidad de amoníaco libre depende de la concentración del sustrato, de la relación C/N, de la capacidad tamponadora del medio y de la temperatura de digestión.

Obviamente, aquellos residuos que contengan mayores proporciones de proteínas u otros compuestos nitrogenados son los que presentan más problemas de inhibición por amonio. Se ha reportado que los digestores que operan a mayores temperaturas son más sensibles a la toxicidad por amonio que aquellos que operan en el rango termofílico.

Muchas industrias agropecuarias generan residuos con altos contenidos de amoníaco. La digestión anaeróbica de tales residuos generalmente presenta problemas debido a los altos niveles de amoníaco. McCarty (1964) reportó que a niveles de N-amoniaco que excedían 3000 mg/L, el ion amonio se volvía tóxico independientemente del pH.

La Tabla 1 indica qué efectos pueden tener las diferentes concentraciones de amoníaco sobre el medio.

Tabla 1: Concentraciones de Amoníaco y sus efectos.

Amoníaco-N (mg/L)	Efectos
50-100	Benéficos
200-1000	Sin efectos adversos
1500-3000	Efectos inhibitorios a niveles de pH altos
>3000	Tóxico

Fuente: McCarty (1964)

Aunque el nitrógeno amoniacal es un importante nutriente para el crecimiento de las plantas y de los microorganismos, una concentración excesivamente alta del mismo puede limitar su crecimiento. Por ejemplo, una concentración entre 1,7 y 12 g N-NH₄⁺ L⁻¹ es inhibidora del proceso anaerobio, y dependiendo de la carga orgánica del reactor, de la temperatura, pH y otros. La forma que parece causar la inhibición por amonio es el amoníaco libre. Hashimoto (1983) comprobó que el amoníaco libre aumenta al aumentar la temperatura del proceso y al aumentar el pH, con la consecuente inhibición, lo que provoca inestabilidad a las bacterias metanogénicas, necesitando éstas tiempos más largos de retención hidráulica para aclimatarse. Debido precisamente a todo esto no es posible establecer un valor mínimo de concentración de amoníaco libre a partir del cual sea inhibidor, siendo los valores muy variables (Flotats et al., 2001).

2.3. Técnicas de recuperación de amonio.

Existen varias técnicas para la extracción de amonio. Se pueden dividir en técnicas para la captura de amonio (en vías a una posterior reutilización) y técnicas para la eliminación de amonio (fundamentalmente mediante la formación de N_2 para su posterior emisión a la atmosfera) (Flotats, 2009).

2.3.1. Técnicas para la captura de amonio.

Stripping en forma de amoníaco y absorción:

Es un proceso por el cual el nitrógeno amoniacal pasa a una corriente de aire. Este proceso se debe combinar con la absorción posterior del amoníaco en una corriente de agua a fin de que no se emita a la atmósfera. Como resultado de esto se obtiene agua amoniacal o una sal de amonio, (ej.: sulfato de amonio).

En la Figura 2 se muestra de forma esquemática el proceso.

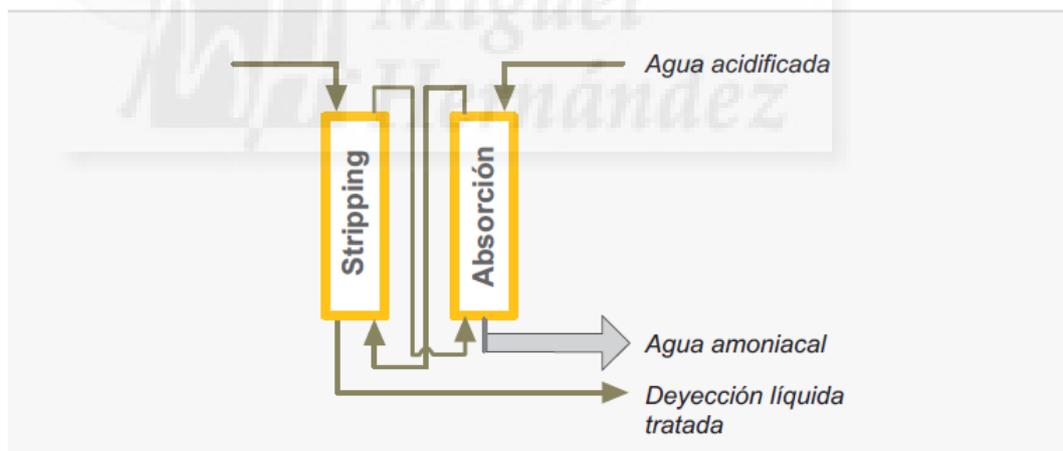


Figura 2: Stripping-Absorción. Fuente: www.arc-cat.net

El proceso de stripping se ve favorecido si el pH en la entrada del proceso es alto y/o la temperatura es alta (superior a $60^{\circ}C$). El proceso de absorción requiere que el agua de absorción lleve un ácido (pH ácido).

Para obtener una sal amoniacal limpia, sin contaminación con materia orgánica ni mal olor que recuerde los purines, para que pueda sustituir un fertilizante mineral, es conveniente

eliminar previamente la materia orgánica más volátil de los purines. Esto puede realizarse mediante la digestión anaerobia, con la ventaja de que la energía térmica que puede obtenerse de un proceso de cogeneración a partir del biogás se puede usar para aumentar la temperatura de la fracción líquida digerida, y favorecer su stripping.

El stripping del amoníaco puede realizarse de 3 maneras diferentes:

- Stripping con vapor y condensación (con agua de refrigeración o bomba de calor) de éste para formar un concentrado de 20-25% p.p. NH_3 , utilizable para el tratamiento de gases en incineradoras de residuos o centrales térmicas.
- Stripping del amoníaco con aire caliente y absorción del gas del stripping en medio ácido, para formar sales como sulfato amónico o fosfato amónico. Utilización del sulfato amónico como abono agrícola.
- Stripping por aire caliente y oxidación del gas del stripping, por ejemplo oxidación catalítica y proceso Denox para eliminar óxidos de nitrógeno (proceso AmonCat), a una temperatura de unos 300 °C. Proceso AmonOx.

El método más apropiado vendrá dado fundamentalmente por la concentración de amoníaco, el caudal de la instalación y la posibilidad de comercialización de las sales amónicas que se produzcan.

Ventajas:

- La operación es relativamente sencilla y no se ve afectada por la fluctuación del agua residual si el pH y la temperatura del aire se mantienen estables.
- La extracción de amoníaco por arrastre con aire es un procedimiento mecánico y no necesita retro lavados o regeneración de materiales.
- La extracción por arrastre con aire no se ve afectada por compuestos tóxicos que puedan alterar el desempeño de un sistema biológico.

- Se valoriza el nitrógeno de los purines, recuperándolo en forma de agua amoniacal o sal de amonio.
- Se contribuye al ahorro de energía y a la reducción del consumo de fertilizantes minerales.

Inconvenientes:

- El agua debe ser re-bombada a la torre de extracción. El bombeo requiere un mayor mantenimiento y consumo de energía.
- La extracción de amoníaco por arrastre con aire no puede hacerse a bajas temperaturas (a menos que se cuente con suficiente aire caliente). La niebla y la deposición de hielo tienen como resultado una reducción significativa en la remoción del amoníaco.
- Debido a que el amoníaco es normalmente liberado a la atmósfera a bajas concentraciones (6 mg/m^3), puede causar problemas potenciales de la calidad del aire.
- Problemas de contaminación atmosférica pueden resultar de la reacción entre el amoníaco y el dióxido de azufre.
- La extracción por arrastre con aire a menudo requiere la adición de cal viva para control de pH, lo cual puede causar problemas de operación y mantenimiento.
- El sistema requiere un tratamiento previo (digestión anaerobia, aerobia, separación sólido-líquido).
- Dependiendo del rendimiento deseado, deben manipularse productos químicos que pueden ser peligrosos si no se actúa correctamente, (ácido sulfúrico, cal, sosa, etc.).

Concentración térmica (evaporación al vacío y secado):

Se trata de un proceso por el cual se separa el agua por medio de su evaporación. A fin de que los vapores no causen problemas de contaminación a la atmósfera, la evaporación

debe realizarse al vacío (baja presión o depresión), a temperatura moderada (50-60°C) y con condensación posterior de los vapores (recuperación de agua condensada).

Si la materia prima es un líquido con materia disuelta o suspensión, el proceso se denomina evaporación, y los productos obtenidos son un jarabe, o concentrado, con un contenido en sólidos totales de alrededor de 25-30%, y los condensados.

Si la materia prima es un sólido húmedo (concentración en sólidos totales superior al 20-30%), el proceso se denomina secado, y en este caso se utiliza el aire para evacuar la humedad. Debido a que este aire puede estar cargado de amoníaco y otros compuestos volátiles, es conveniente lavarlo y tratarlo posteriormente con un biofiltro, después de la recuperación de agua condensada. Este concentrado de una evaporación contendrá todo el nitrógeno, si antes se ha bajado el pH con ayuda de un ácido. Por otro lado, el agua condensada será más limpia y por lo tanto, reutilizable o vertible, si antes se ha eliminado la materia orgánica más volátil, preferentemente, un sistema de digestión anaerobia y producción de biogás. De este modo, puede producirse parte de la energía necesaria para el proceso a partir del mismo material que debe tratarse. También funciona de este modo para el proceso de secado.

En la Figura 3 se presenta un esquema de estas técnicas de recuperación de amonio.



Figura 3: Evaporación al vaciado y secado. Fuente: www.arc-cat.net

Ventajas:

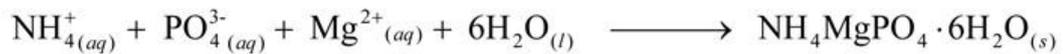
- Reducción del volumen, por separación del agua condensada.
- Recuperación de nutrientes en la fase sólida, ya sea del concentrado o el producto seco.
- Permite aprovechar la energía térmica excedente de un proceso de cogeneración.

Inconvenientes:

- Requiere un proceso previo de reducción o eliminación de materia orgánica, para evitar la contaminación de los condensados.
- Proceso complejo y caro, tanto por la inversión y por el mantenimiento.
- Necesidad de utilizar complejos químicos (ácidos) para bajar el pH.
- Debe asegurarse que el producto final obtenido tendrá un mercado o que algún agente (empresas de fertilizantes, consumidor final, etc.) lo retirará periódicamente.
- Si se desea obtener un producto final sólido, con contenidos de agua inferiores al 10%, se necesita el aporte de calor externo de una central térmica o de cogeneración. Si se parte de purines, esto implica combinar los procesos de evaporación y secado. Esto hace que solo sea viable en el ámbito de un tratamiento colectivo, hecho que puede representar una ventaja de gestión.

Precipitación de sales de amonio (estruvita):

La formación de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ha sido ampliamente utilizada en el campo de la depuración de efluentes y aguas residuales, tanto para la recuperación de los fosfatos (PO_4^{3-}) como del N-NH_4^+ contenidos en las mismas. Esta reacción de precipitación vendría dada por:



El rendimiento del proceso de formación de la estruvita supera en algunos casos porcentajes de recuperación superiores al 90% del contenido inicial de P- PO_4^{3-} y/o N- NH_4^+ , lo que da fe de la eficacia del proceso. Sin embargo, la utilización de óxido de magnesio, u otras sales de magnesio, encarece notablemente el proceso de formación de la estruvita, debido al elevado precio de estos productos comerciales puros. Es justamente el precio de los reactivos, principalmente los productos de magnesio, lo que limita la aplicación de la formación de la estruvita en tecnología medioambiental, principalmente en el tratamiento de efluentes y aguas residuales.

Compostaje/FES:

Permite recuperar el nitrógeno en forma orgánica. El proceso de compostaje consiste en la descomposición biológica aerobia y la estabilización de sustratos orgánicos, bajo condiciones que permitan el desarrollo de temperaturas termófilas (entre 50 y 70°C), como resultado de la generación de energía calorífica de origen biológico, de lo cual se obtiene un producto final estable, libre de patógenos y semillas, y puede ser aplicado al suelo beneficiosamente.

2.3.2. Técnicas para la eliminación de amonio.

Nitrificación-Desnitrificación (NDN):

El proceso de nitrificación-desnitrificación (NDN) tiene como objetivo básico la eliminación de nitrógeno que hay en un residuo. Se trata de un proceso microbiológico en el cual el amonio es oxidado por bacterias autótrofas a nitrato en presencia de oxígeno y carbono inorgánico (nitrificación) y, a continuación, ese nitrato es reducido por bacterias

heterótrofas a nitrógeno molecular gas, en ausencia de oxígeno y presencia de carbono orgánico (desnitrificación). El nitrógeno molecular (N_2) es un gas inerte, componente mayoritario de la atmósfera.

Este proceso se esquematiza de la siguiente manera:

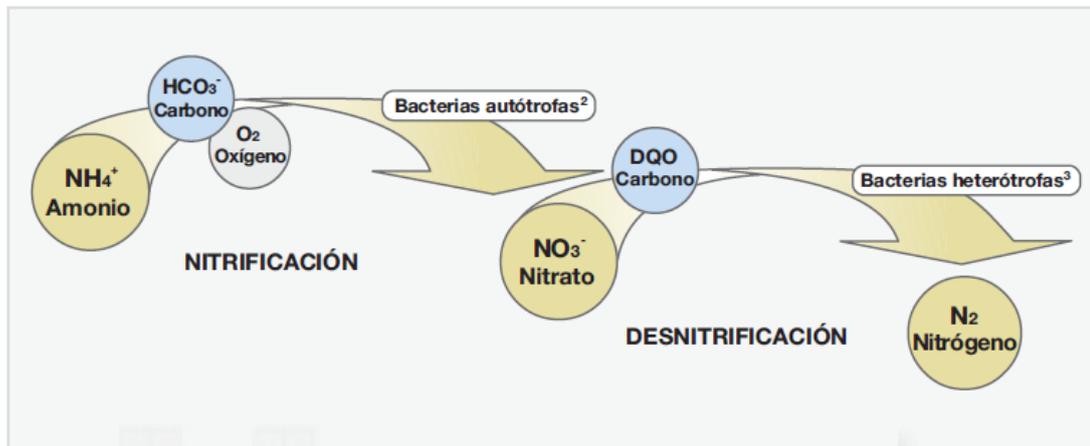


Figura 4: Reacción de oxidación (nitrificación) y de reducción (desnitrificación) que tiene lugar en el proceso de tratamiento de NDN. Fuente: www.arc-cat.net

² bacterias autótrofas: como fuente de carbono para su crecimiento usan una fuente inorgánica, como puede ser el CO_2 o el bicarbonato.

³ bacterias heterótrofas: como fuente de carbono para su crecimiento utilizan compuestos orgánicos.

En la Figura 5 se muestra de forma esquemática el proceso de NDN.

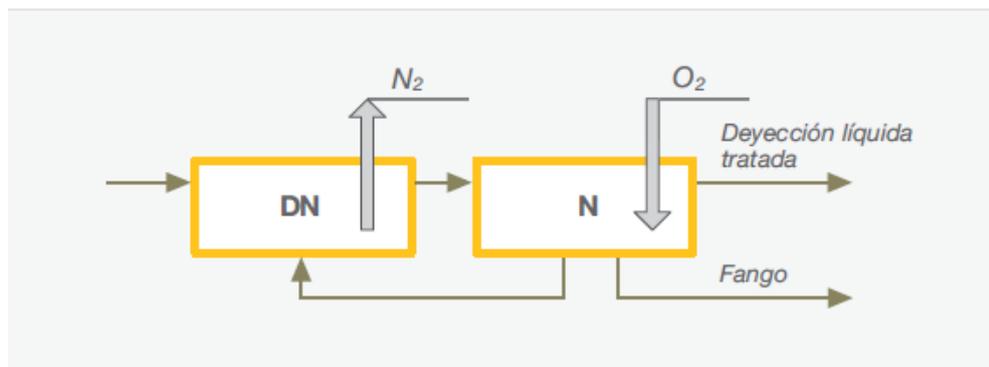


Figura 5: Nitrificación-Desnitrificación. Fuente: www.arc-cat.net

El proceso tiene los siguientes efectos sobre el efluente que se está tratando:

- Se produce la transformación de nitrógeno orgánico y amoniacal en nitrógeno gas inerte y no contaminante.
- Se elimina simultáneamente materia orgánica.
- Volatilización del amoníaco si no se opera correctamente.
- Reducen los malos olores o pueden generarse si no se tiene cuidado.
- Se modifica el pH y la alcalinidad.

Ventajas:

- Eliminación de nitrógeno en forma inerte.
- Eliminación de materia orgánica sin la necesidad de aportes de oxígeno.
- Reducción de gases de efecto invernadero.
- Reducción de los malos olores.

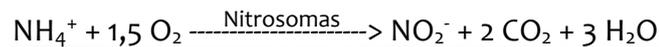
Inconvenientes:

- No permite cerrar el ciclo del nitrógeno, a diferencia de los procesos de recuperación.
- Coste de inversión relativamente elevado, según el número de equipos que deban considerarse.
- Coste de explotación que depende mucho del consumo eléctrico por aireación. Este consumo acostumbra a ser uno de los factores que limitan el sistema.
- Necesidad de control a causa de la gran cantidad de variables que intervienen en él: composición del residuo, cargas aplicadas, diferentes poblaciones bacterianas, temperatura, etc.
- Proceso sensible a la presencia de tóxico e inhibidores, entre los cuales se da el mismo substrato durante la nitrificación.
- Se genera un fango que debe gestionarse.
- Como cualquier proceso biológico debe funcionar de forma continua, sin paradas.
- Debe asegurarse que las deyecciones aporten suficiente carbono orgánico para la desnitrificación, y carbono inorgánico para la nitrificación.

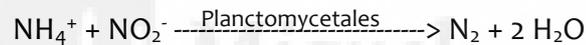
Nitrificación parcial –oxidación anaerobia de amonio (NP-anammox):

Esta nueva tecnología de eliminación de nitrógeno consiste en una nitrificación parcial, donde se transforma el 50% del amonio en nitrito, y posteriormente una desnitrificación autotrófica donde las bacterias Anammox (en inglés, ANaerobic AMMonium OXidation) toman el amonio restante y el nitrito producido y lo transforman directamente en nitrógeno molecular bajo condiciones anaeróbicas y sin requerimientos de materia orgánica.

Etapa de nitrificación parcial:



Etapa de desnitrificación autotrófica:



Los sistemas autotróficos de eliminación de nitrógeno proporcionan importantes ventajas con respecto a los sistemas convencionales. Entre ellas cabe destacar el incremento de eliminación de nitrógeno a un menor coste, debido entre otras cosas al menor requerimiento de aireación puesto que sólo se necesita de una nitrificación parcial del 50% del nitrógeno a eliminar. Además, no se requiere de dosificación de materia orgánica ni de recirculación interna debido a que no se precisa de materia orgánica durante el proceso de desnitrificación. Todo esto supone un ahorro energético que se puede estimar en 2,8 kWh/kg N y en un ahorro en la adición de materia orgánica (3 kg metanol/kg N).

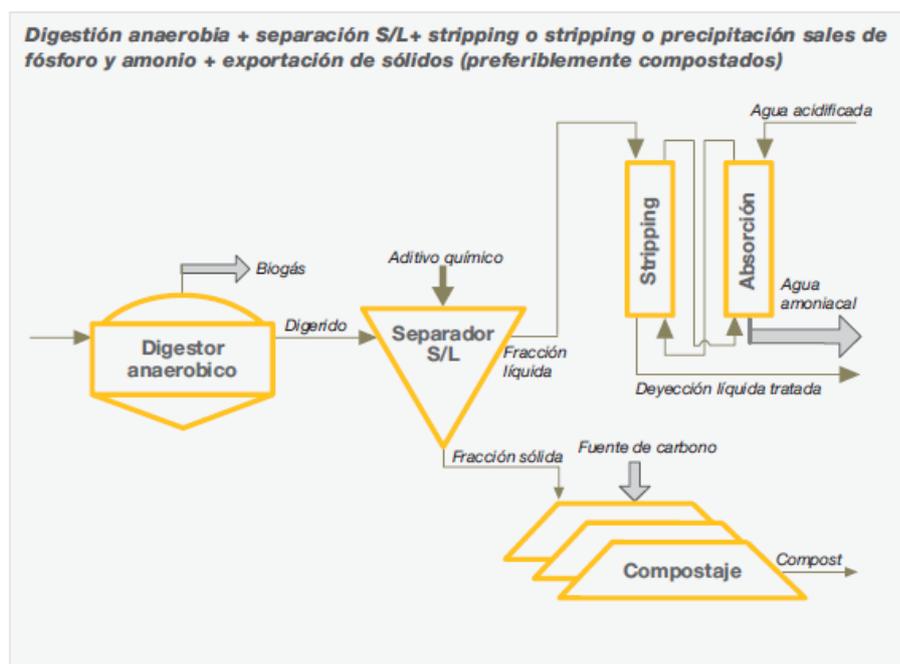
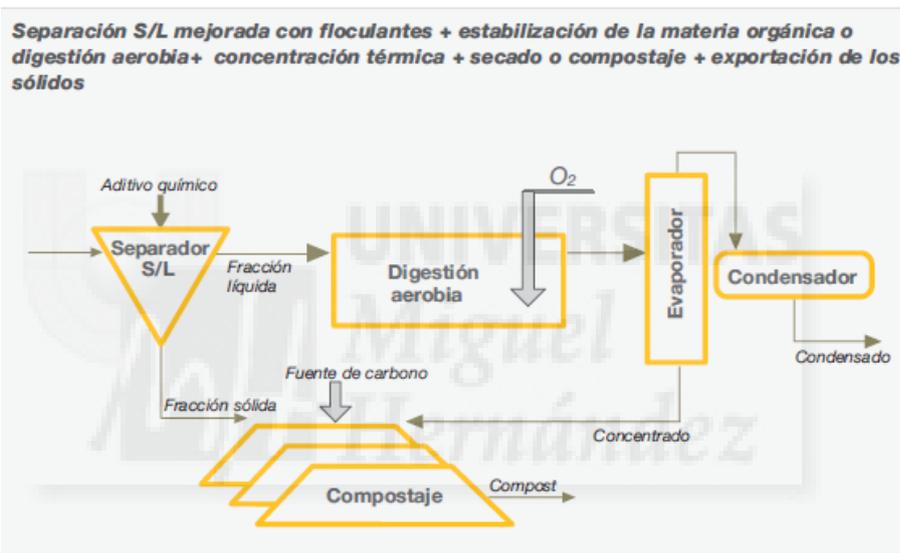
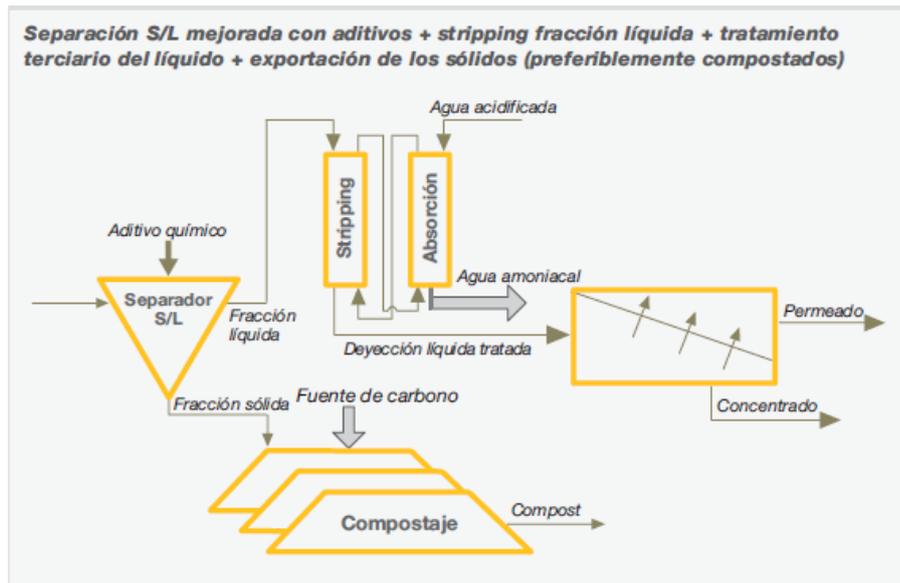
Dentro de los sistemas autotróficos de eliminación de nitrógeno existen una gran variedad de tecnologías, entre las que podemos destacar: SHARON/ANAMMOX, DEMON, CANON y ANITATMMox. Las diferencias entre estas tecnologías autotróficas se basan principalmente en la forma de operación (continuo o discontinuo secuencial) y la presentación del lodo, trabajando con lodo floculento con acumulación de biomasa

(DEMON) y otros con lodo granular (CANON, PAQUES) o en forma de biopelícula (ANITATMMOX).

2.3.3. Técnicas combinadas para la eliminación de nitrógeno.

Con una separación sólido-líquido del residuo, con la ayuda de los aditivos adecuados, se obtendrá una fracción sólida apta para ser compostada o bien transportada a zonas deficitarias de nutrientes, y una fracción líquida preparada para un tratamiento de eliminación de nitrógeno mediante el proceso nitrificación-desnitrificación. Según cual sea la composición del líquido efluente del tratamiento, se podrá verter (directamente o con tratamiento terciario previo de afinamiento) a cauce público o bien utilizarse como agua de riego o limpieza de la granja.

En la Figura 6 se muestran varios procesos que son combinación de los anteriores con una etapa que permite el aprovechamiento de la fracción sólida.



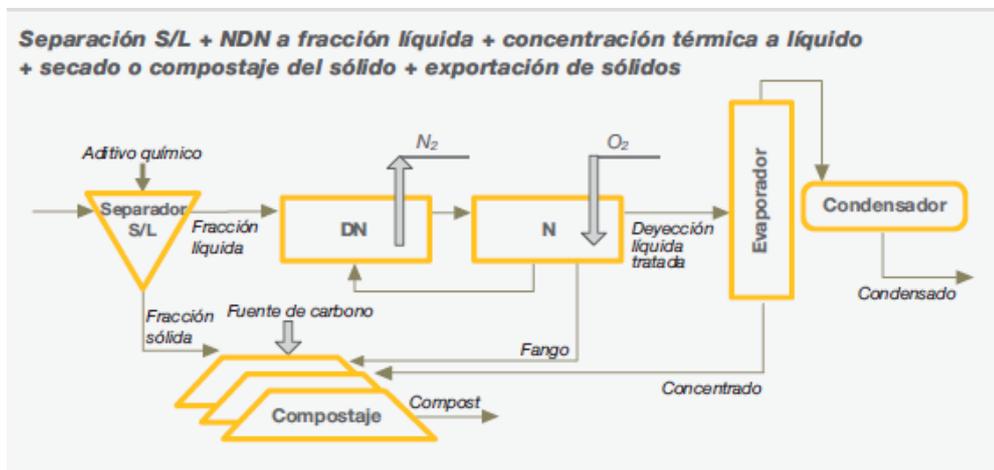
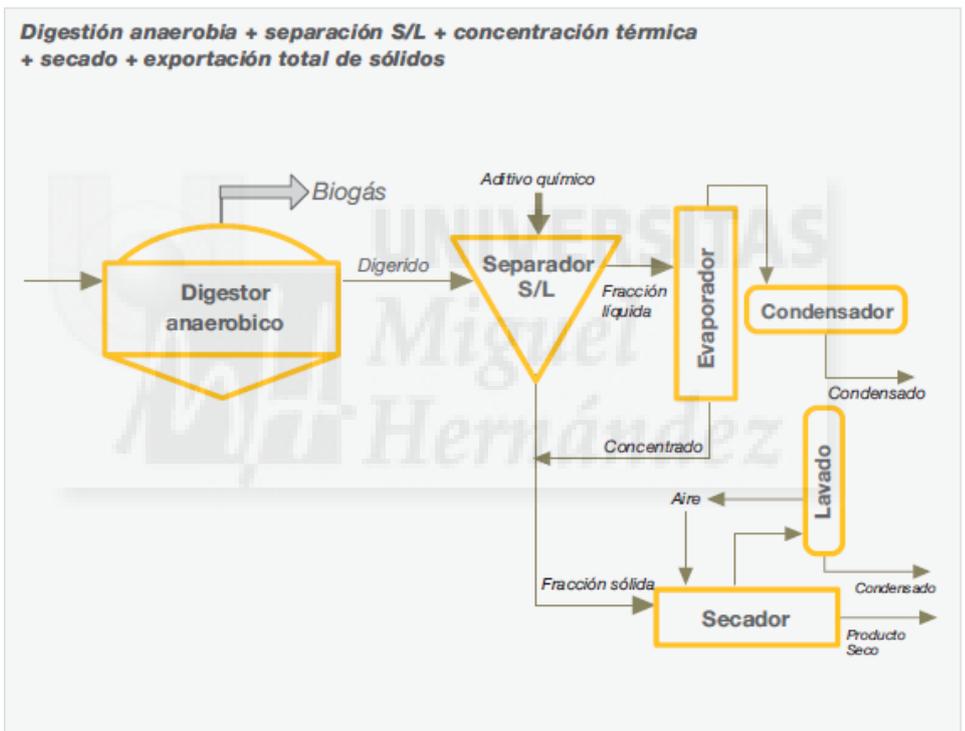
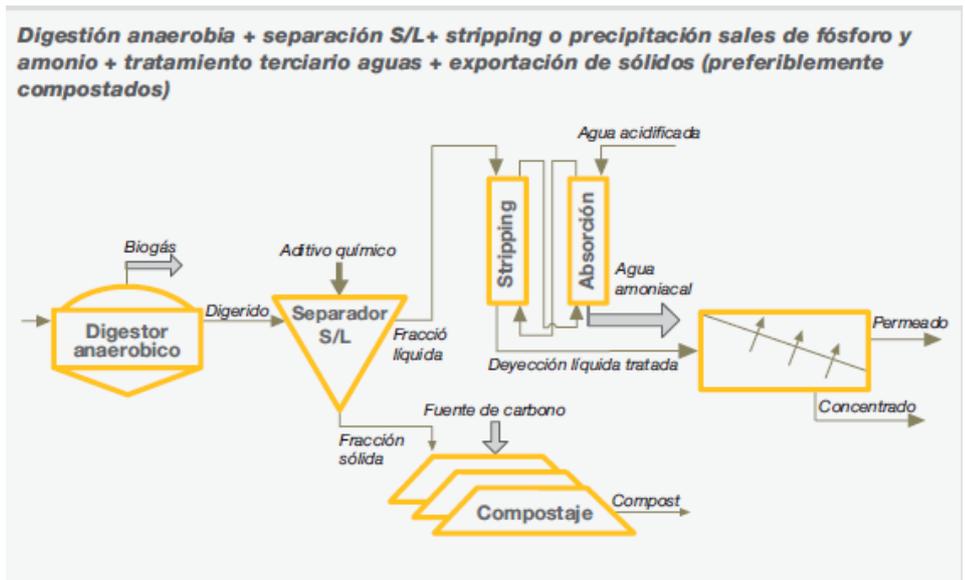


Figura 6: Algunos sistemas combinados para eliminación de N. Fuente: www.arc-cat.net

2.4. Técnicas de membrana.

En este apartado se presenta de forma resumida la clasificación de las membranas semipermeables en función de su tamaño de poro (o del tamaño del soluto que retienen), de la fuerza impulsora que gobierna la separación, del material del cual están construidas. A continuación, y de forma muy rápida, se describen los diferentes tipos de módulos de membranas existentes.

En la Figura 7 se presenta un esquema simplificado del intervalo que cubren estos procesos.

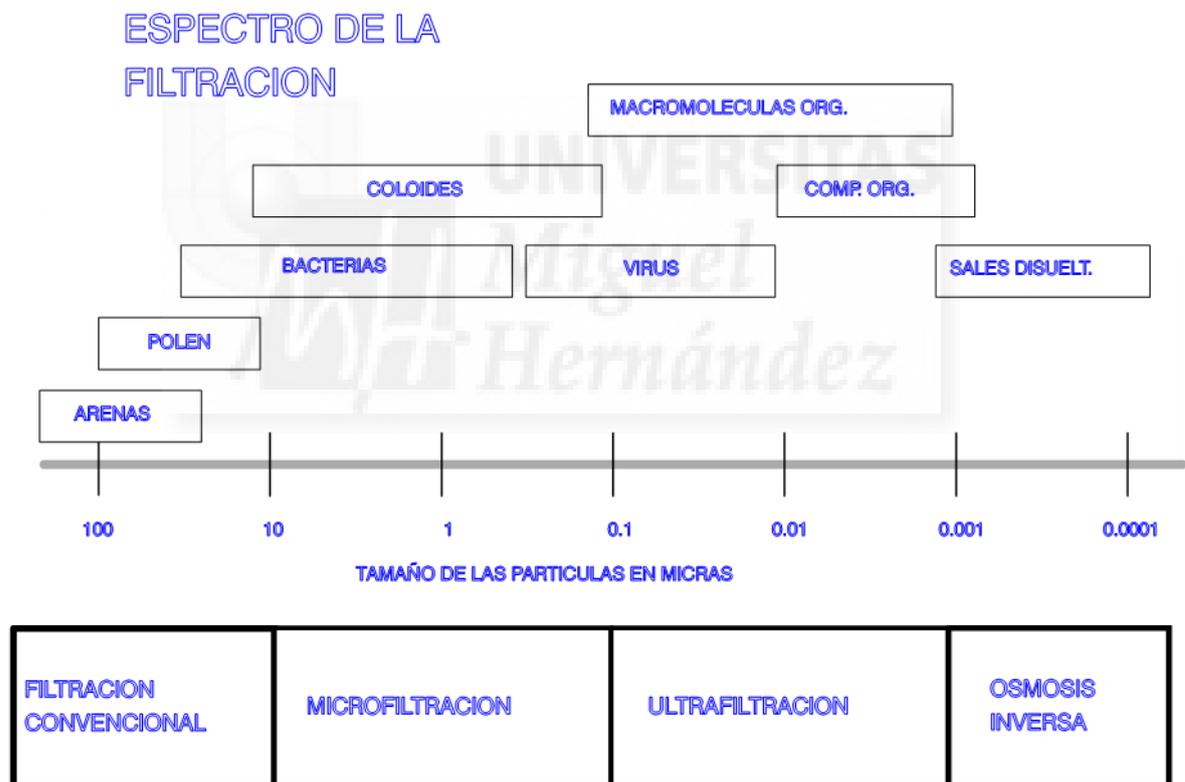


Figura 7: Intervalo de tamaño de los procesos de filtración.

En la Tabla 2 se presentan las operaciones de membranas más comunes con indicación de su fuerza impulsora.

Tabla 2: Operaciones de membrana clasificadas en función de su fuerza directora.

OPERACIÓN	FUERZA IMPULSORA	CARACTERÍSTICAS
Ósmosis Inversa	Presión.	5-8 MPa (agua marina)
Nanofiltración	Presión.	0,5 a 1,5 MPa
Ultrafiltración	Presión.	50-500kPa
Microfiltración	Presión.	50-500kPa
	FUERZA IMPULSORA	Fases
Permeado gaseoso	Diferencia de actividad por diferencia de presión. Membranas densas.	Gas/gas
Difusión gaseosa	Diferencia de actividad por diferencia de presión. Membrana porosa.	Gas/gas
Pervaporación	Diferencia de actividad por vacío parcial en el lado del permeado.	Líquido/vapor
Stripping	Diferencia de actividad por vacío parcial en el lado del permeado. Membrana porosa.	Líquido/vapor
Destilación de membranas	Diferencia de actividad por diferencia de presión parcial generado por la diferencia de temperatura entre la alimentación y la pared fría debajo de la membrana.	Líquido/líquido
Diálisis	Diferencia de concentración a través de la membrana. Existe un paso selectivo de iones y sustancias de bajo peso molecular.	Líquido/líquido
Diálisis Donnan	Similar a la diálisis pero con membranas de intercambio iónico.	Líquido/líquido
Electrodiálisis	Diferencia de potencial eléctrico.	Líquido/Líquido

Los polímeros más utilizados en la fabricación de membranas se enumeran a continuación, indicando las principales características de las membranas obtenidas a partir de ellos:

- Celulosa y sus derivados: Generalmente son polímeros hidrófilos de bajo coste, y poca tendencia a la adsorción. Se usan en procesos regidos por presión, en hemodiálisis y técnicas de permeado gaseoso. Se usan en desalación, ablandamiento, desinfección y clarificación. Las membranas de ésteres de celulosa (di y triacetato) son resistentes al cloro. Los inconvenientes principales son que son sensibles a los ácidos y a la hidrólisis alcalina, a la temperatura y a la degradación biológica. El triacetato de celulosa tiene un mejor comportamiento ante la hidrólisis y puede trabajar en una gama de pH más amplia.
- Poliamidas: Mejor estabilidad térmica, química e hidrofílica. Inconveniente; el grupo amida (-CO-NH-) tiene una gran sensibilidad a la degradación oxidativa y no se puede poner en contacto con cloro.
- Poliacrilonitrilo (PAN): es menos hidrófilo que los polímeros anteriores, no tiene la propiedad de permeabilidad selectiva. El rechazo que presentan de sustancias orgánicas es bueno.
- Polisulfonas y polietersulfonas: No son hidrófilos y tiene tendencia a la adsorción. Tienen gran estabilidad química, mecánica y térmica. La polietersulfona (PES) es ligeramente más hidrofílica que la polisulfona (PS). Se usan como membranas de ultrafiltración y como soporte en membranas de hemodiálisis. Muchas se modifican mezclándolas con polímero hidrófilos para disminuir su ensuciamiento.
- Politetrafluoretileno, polifluoruro de vinilideno, polietileno, policarbonato ó isopolipropileno: Son polímeros hidrófobos que se usan con membranas macroporosas, tienen gran estabilidad química y térmica.

En general las membranas orgánicas tienen dos grandes limitaciones que reducen su campo de aplicación; su estabilidad química y la resistencia a la temperatura

2.5. Estudio bibliométrico sobre la recuperación de nitrógeno amoniacal usando membranas.

En este apartado se realiza un estudio bibliométrico breve sobre la recuperación de amonio mediante técnicas de membrana.

El estudio se realiza usando las funciones del buscador Scopus y se centra sobre la búsqueda de la base de datos de las palabras clave ["ammonia" AND "membrane" AND (contactor OR distillation OR gas-permeable)]]

En las Figuras 9-10-11-12 se presentan los resultados en forma del número de publicaciones por año, por fuente bibliográfica, por país y por área de investigación.

Como se observa en la Figura 8, la evolución del número de artículos en prensa científica es ascendente. Este da una idea de cómo de importante se está volviendo este problema en la actualidad. Hoy en día muchas legislaciones de diversos ámbitos (autonómico, nacional o internacional) limitan la emisión de amonio tanto a la atmosfera como a los medio acuáticos. En este sentido la comunidad científica se hace eco de esta necesidad y aumenta la investigación en el área.

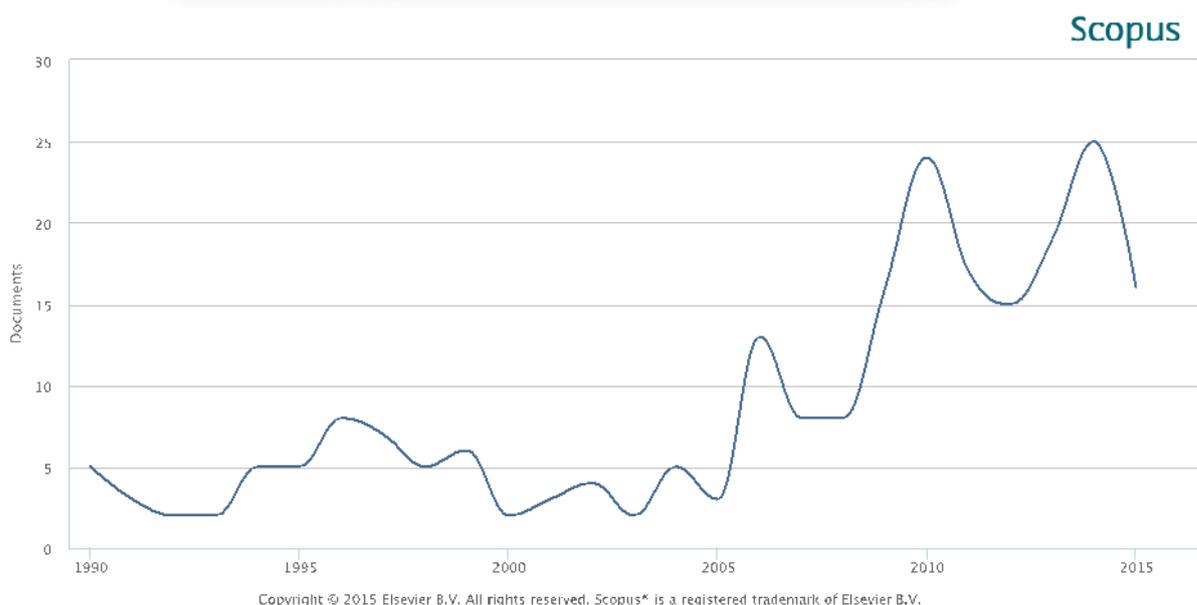


Figura 8: Número de publicaciones por año. Fuente: Scopus.

En las Figuras 9 y 10 se presentan el número de artículos para los autores más importante en el área y su lugar de procedencia. Predominan los estudios ubicados en Estados Unidos seguidos por China, Japón y España.

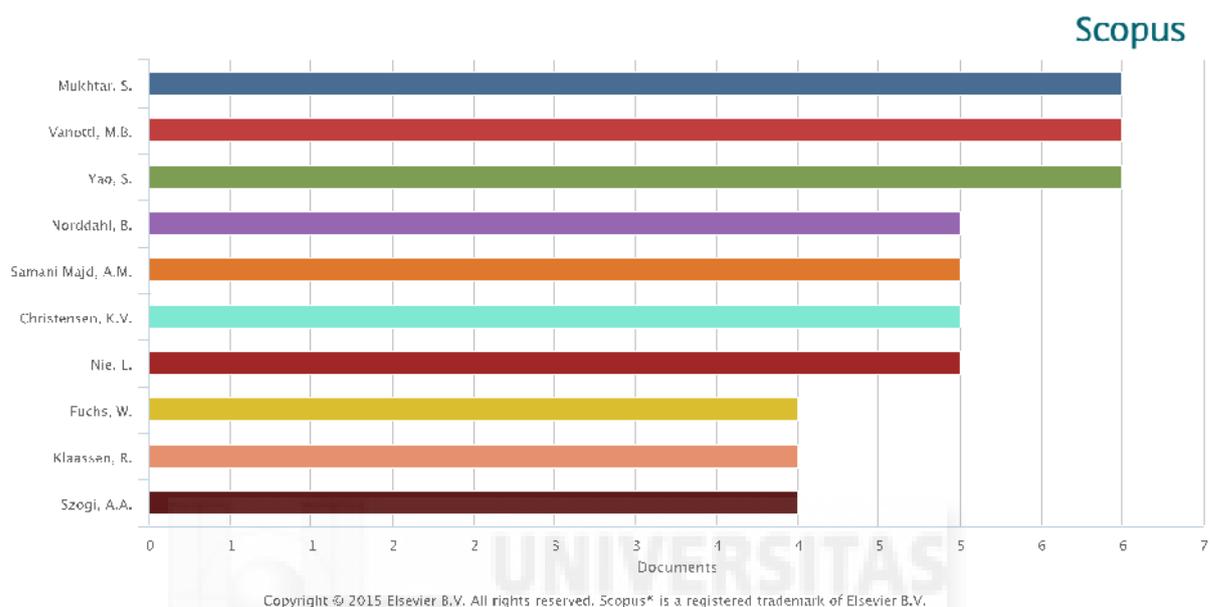


Figura 9: Número de publicaciones por fuentes bibliográficas. Fuente: Scopus.

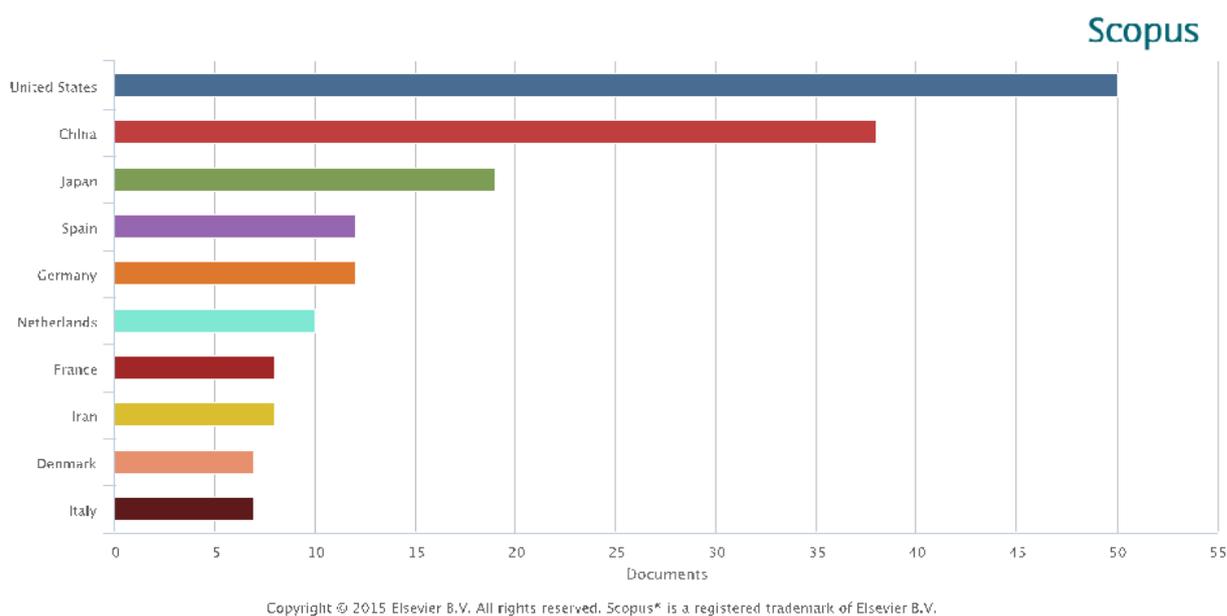


Figura 10: Número de investigaciones por país. Fuente: Scopus.

En la Figura 11 se muestra la distribución por áreas de conocimiento de los artículos existentes sobre el tema. Como es lógico más del 50% de los artículos se engloban en prensa de las áreas de químicas, ciencias medioambientales e ingeniería química.

Scopus

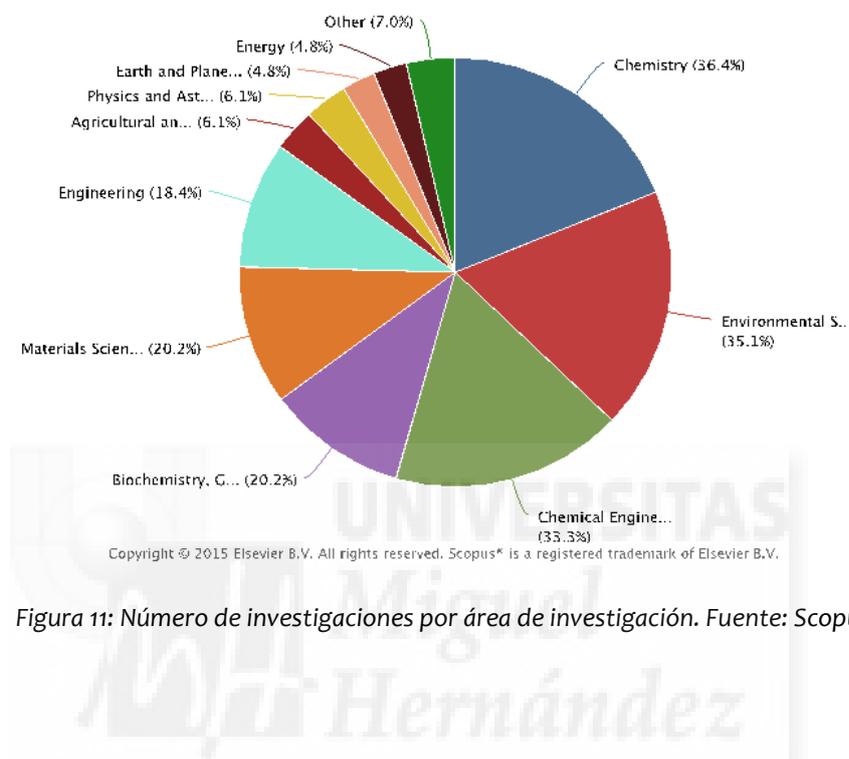


Figura 11: Número de investigaciones por área de investigación. Fuente: Scopus.

2.6. Resumen de los artículos de interés para la investigación.

Con respecto al uso de membranas para capturar amonio se han realizado diversos estudios utilizando como materia prima diferentes componentes desde agua residuales hasta purines, con diversos resultados pero con recuperación de amonio en todos los casos. Pasamos a comentar los mismos.

Improvement of anaerobic digestion performance by continuous nitrogen removal with a membrane contactor treating a substrate rich in ammonia and sulphide.

B. Lauterböck, M. Nikolausz, Z. Lvb, M. Baumgartner, G. Liebhard, W. Fuchs

Bioresource Technology 158 (2014) 209–216.

El presente estudio investiga una opción para reducir la inhibición y mejorar el rendimiento general del proceso de Digestión Anaerobia con la eliminación continua de NH_3 mediante contactores de membrana. Esta tecnología permite la transferencia gaseosa entre dos fases líquidas. Para llevar a cabo esta transferencia los autores usan una membrana hidrófoba microporosa que con una alimentación rica en NH_3 y una solución de absorción ácida. Los poros rellenos de gas de la membrana son el área de transferencia real. La diferencia en la presión parcial del NH_3 entre las dos fases líquidas es la fuerza impulsora para la transferencia de masiva. Se dispusieron dos reactores, alimentados los dos con residuos de matadero y en uno se aplicó la membrana, eliminando el amonio que se producía durante el proceso de digestión anaerobia mientras que el otro no, produciéndose los siguientes resultados. En el reactor que disponía de membrana la concentración de $\text{NH}_4\text{-N}$ se redujo a una tercera parte. Con una carga orgánica moderada (3,1 kg demanda química de oxígeno-DQO/ $\text{m}^3/\text{día}$), el reactor con la membrana se desempeñó significativamente mejor que el reactor de referencia. A altas cargas orgánicas (4,2 kg DQO/ $\text{m}^3/\text{día}$), el reactor de referencia dejó de producir metano (0,01 NI/g DQO). El reactor con membrana mostro un proceso estable con un rendimiento de metano de 0,23 NI/DQO.

Ambos reactores tenían predominantemente un consorcio microbiano de bacterias hidrogenotróficas, aunque en el reactor de membrana también se detectó el género *Methanosaeta* (aceticlástica). En general, todos los parámetros relevantes y el consorcio metanogénica indicaron que el proceso de digestión anaerobia mejoro en el reactor donde se eliminó el amonio de forma continua.

Ammonia removal from wastewater streams through membrane contactors: Experimental and theoretical analysis of operation parameters and configuration.

A. Hasanoğlu, J. Romero, B. Pérez, A. Plaza

Chemical Engineering Journal 160 (2010) 530–537.

En este trabajo, se usaron membranas de polipropileno hidrofóbica (PP) y politetrafluoroetileno (PTFE) con el fin de poner en contacto con las soluciones acuosas de

amoníaco y la solución receptora. Se utilizaron como solución receptora disoluciones diluidas de ácido sulfúrico. El principio de la eliminación del amoníaco a partir de la alimentación a la solución receptora se ilustra en la siguiente figura.

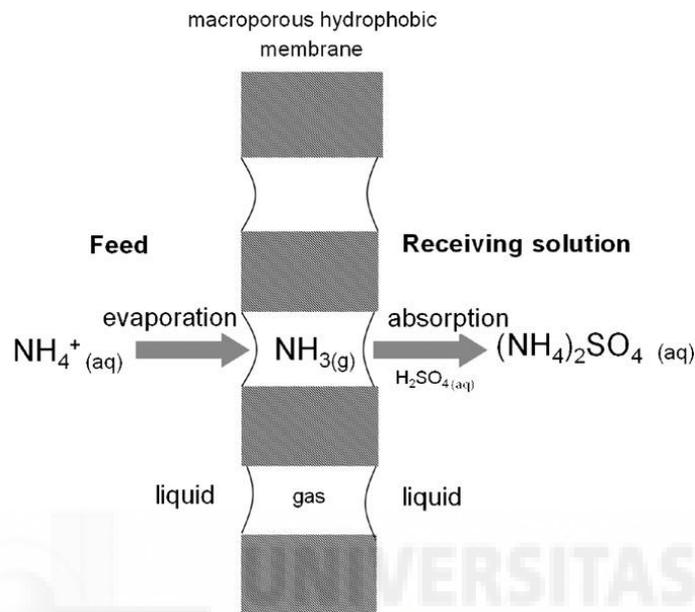


Figura 12: Principio de extracción del proceso.

La membrana de fibra hueca hidrofóbica separa las dos fases circulantes; la alimentación que es una fase acuosa que contiene amoníaco en el lado de envoltura (feed) y la solución de recepción; una solución diluida de ácido sulfúrico en el lado gas. Un espacio de aire llena el poro de la membrana hidrofoba, que no se humedece por las soluciones acuosas. En primer lugar, el amoníaco (NH_3) se difunde desde la disolución de alimentación a la interfaz de alimentación de la membrana. El NH_3 se evapora y difunde a través de los poros llenos de aire de la membrana, y, finalmente, reacciona inmediatamente con ácido sulfúrico en la interfaz para formar el compuesto no volátil, sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Por lo tanto, la concentración de amoníaco en la solución receptora es esencialmente cero. La captura total de amoníaco podría ser teóricamente posible en virtud de esta configuración, ya que la conducción para esta operación con membrana líquida-gas-líquido es la diferencia en la presión parcial de amoníaco entre la alimentación y la solución receptora.

El trabajo experimental utilizando fibras huecas comerciales bajo diferentes configuraciones de operación, temperatura y las condiciones hidrodinámicas permite la obtención de porcentajes significativamente altos de extracción de amoníaco hasta 99,83%. Se encontró que la configuración de la circulación de las soluciones tiene un fuerte efecto en la eficiencia del proceso. Por lo tanto, la mejor configuración de la circulación de las soluciones para las membranas permeables a gases implicaba el flujo de la solución de alimentación por el exterior de las membranas mientras que la solución receptora circulaba por el interior de las membranas.

(NH₄)₂SO₄ recovery from liquid side streams.

M. A. Boehler, A. Heisele, H. Siegrist, A. Seyfried, M. Grömping.

Environmental Science and Pollution Research.

May 2015, Volume 22, Issue 10, pp 7295-7305.

En este documento se presentan dos métodos de recuperación de nitrógeno de efluentes. El primer método se demostró en una planta de extracción de amoníaco donde se gestionan 5-7 m³/h de lodos proveniente del tratamiento de agua residuales Kloten-Opfikon (CH). Se adicionó una tercera columna con el fin de arrastrar CO₂ y reducir así la demanda de NaOH del subsecuente arrastre de amonio.

Al principio, sólo la planta de extracción fue puesta en funcionamiento y optimizada sin ningún pre-tratamiento de la sobrenadante. A continuación, la columna separadora de CO₂ se activó y optimizó mediante mediciones de gas para minimizar las pérdidas de amoníaco libre, pérdidas de calor y consumo de energía.

Por último, hasta 1,4 m³/h de orina fue introducida con éxito en las instalaciones de extracción. En el segundo método de eliminación de amoníaco se usaron membranas hidrofóbicas de fibra hueca, se probaron en dos pequeños sistemas piloto de diferentes fabricantes en 2012 y 2013 en EDAR Neugut. En esta tecnología, el amonio libre de los lodos se difunde a pH>9,3 desde el lodo a través de los poros de la membrana hidrófoba por la que circula una solución de ácido sulfúrico concentrado que fluye a través de la membrana, formando sulfato de amonio.

El tamaño pequeño del poro y la naturaleza hidrófoba de la membrana previene la fase líquida desde la entrada en los poros debido al efecto de la tensión superficial.

La experiencia práctica con respecto a los parámetros operativos como tasa de flujo de aguas residuales, el pH, la temperatura, la concentración de amoníaco, contaminación y procesos de precipitaciones, esquemas de flujo óptimos y se escogieron configuraciones de proceso.

La figura 13 muestra un dibujo esquemático del módulo de un contactor de membrana con un grupo de membranas hidrófobas de fibra hueca. La imagen de la derecha muestra esquemáticamente el proceso de sorción a través de una sola fibra hueca.

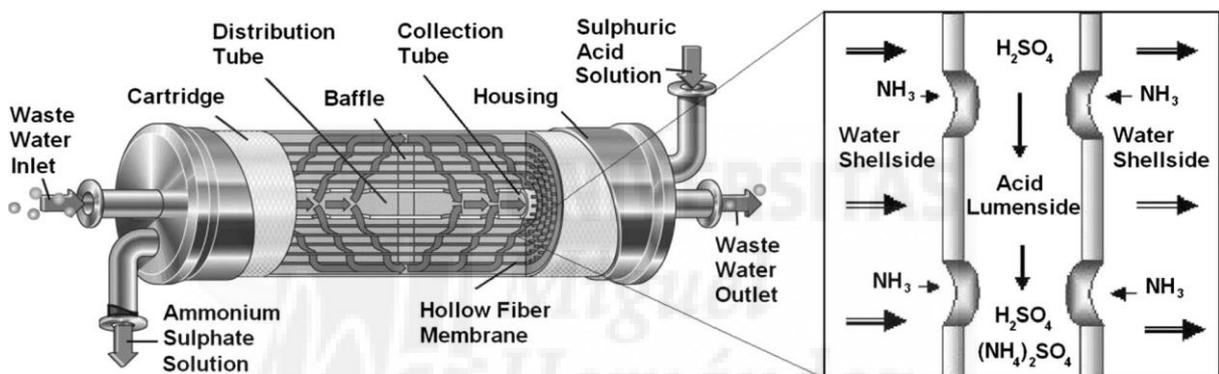


Figura 13: Esquema módulo de una membrana permeable a gases.

El agua residual fluye a través del lado de la carcasa del módulo de membrana (fuera de la membrana), mientras la solución de ácido (ácido sulfúrico) está circulando en el interior.

El ámbito central de los ensayos fue establecer datos sobre la eficiencia de eliminación de la membrana, la temperatura óptima y pH, flujo óptimo (carga hidráulica), el comportamiento a largo plazo de la membrana, que pre-tratamiento de lodos (filtración, extracción de CO_2 , precipitación, etc.) son necesarios, el flujo óptimo, configuraciones de esquema y proceso (varios módulos en serie, dosificación múltiple de base, etc.).

Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibre membranes for ammonia removal from water.

Xiaoyao Tan, S.P. Tan, W.K. Teo, K. Li

Journal of Membrane Science 271 (2006) 59–68.

El uso de membranas de fibra hueca ofrece una alternativa atractiva para la eliminación de diversos contaminantes volátiles incluyendo amoníaco. En tales operaciones, la membrana de fibra hueca proporciona una barrera entre el gas y el líquido, y los componentes gaseosos difunden a través de poros de la membrana o matriz de la membrana densa en la fase líquida. En comparación con el proceso de absorción convencional o procesos de stripping, como las columnas de burbujas y lechos de relleno, los procesos de membrana ofrecen muchas ventajas, incluyendo mayor área interfacial por unidad de volumen, control independiente de gas y caudales líquidos sin ningún tipo de inundaciones, la carga, la formación de espuma, etc. El reconocimiento de estas ventajas se refleja por un número de investigaciones en el uso de módulos de membrana para la absorción de gas. Además, debido a la naturaleza tangencial del flujo en los contactores de membrana, el proceso de separación de gas no requiere el funcionamiento a una alta presión. Esto también contribuye a costo de capital más bajo y facilidad de operación. Las membranas utilizadas para la eliminación de las especies volátiles disueltas en agua por lo general son de naturaleza hidrófoba a fin de proporcionar menos resistencias de transferencia de gas e impedir el paso de agua. Las membranas de polipropileno (PP) y politetrafluoroetileno (PTFE) son las candidatas ideales debido a su buena hidrofobicidad. Sin embargo, comercialmente, las membranas de PTFE y PP se limitan por su estructura simétrica, restringiendo el rango de tamaño de poro y porosidad. Alternativamente, el fluoruro de polivinilideno (PVDF) se ha convertido en un nuevo material de membrana en los últimos años debido a su buena hidrofobicidad y la viabilidad para formar membranas asimétricas a través de métodos de inversión de fase. Membranas de Fluoruro de polivinilideno (PVDF) de fibras huecas con estructuras asimétricas y buena hidrofobicidad han sido preparadas por un método de inversión de fase y se han aplicado a la eliminación de amoníaco del agua. Se utilizó como solución de extracción solución acuosa que contiene ácido sulfúrico para acelerar la eliminación de amoníaco. Los resultados experimentales indican que el post-tratamiento con etanol es útil para mejorar tanto la hidrofobicidad y la porosidad de la superficie efectiva de las membranas de fibras huecas de PVDF resultante, y por lo tanto

favorece la eliminación de amoníaco. Al aumentar el valor pH del agua es capaz de promover la eliminación de amoníaco. La concentración inicial de amoníaco y la velocidad de alimentación de la solución de extracción tienen efectos insignificantes sobre la eliminación de amoníaco. La absorción de amoníaco aumenta cuando la velocidad de alimentación se aumenta hasta 0,59 m/s o $Re > 0,32$, después de lo cual la velocidad de alimentación no muestra ningún efecto. Todos los datos experimentales están en excelente acuerdo con los resultados de los modelos.

Impact of characteristic membrane parameters on the transfer rate of ammonia in membrane contactor application.

B. Lauterböck, K. Moder, T. Germ, W. Fuchs

Separation and Purification Technology 116 (2013) 327–334.

Este estudio trata de obtener una mejor comprensión de las diferentes características de la membrana y sus impactos en la transferencia de masa libre de amoníaco en aplicaciones de contactores de membrana. Se proporcionan modelos, además, que ayudan a comparar las diferentes membranas y estimar su transferencia de masa de amoníaco libre conociendo sus parámetros más comunes.

Los contactores de membrana son un enfoque prometedor para la eliminación de amoníaco a partir de corrientes de desechos. El objetivo de esta investigación fue evaluar el potencial de los parámetros comunes de membrana (punto de burbuja, presión, flujo de aire, avance tamaño de poro, ángulo de contacto y espesor) para predecir el coeficiente de transferencia de masa de amoníaco de membranas hidrofóbicas. Se incluyeron en este estudio 22 membranas de láminas planas de diferentes fabricantes y de diversas composiciones. Sus principales características, así como los correspondientes coeficientes de transferencia de masa se determinaron y analizaron estadísticamente. La transferencia de masa entre los coeficientes de $0,04 \times 10^{-3}$ y $24,59 \times 10^{-3}$ m/h fueron obtenidos usando regresión multilínea, se identificó el impacto relativo de cada parámetro en la transferencia de masa. Los modelos estadísticos desarrollados explican satisfactoriamente hasta el 63,2% de la variación observada. El impacto más fuerte se mostró en los parámetros, punto de

burbuja, flujo de aire y el tamaño de poros que están relacionados con el espacio vacío de la membrana, así como grosor de la membrana, la determinación de la longitud de transporte, mostró. En la versión más simple se obtuvo un modelo estadísticamente significativo, explicando 55,3% de la variación, usando sólo punto de burbuja y grosor.

Los resultados obtenidos pueden facilitar el diseño de membranas adecuadas con la transferencia de amoníaco mejorada y ayudar a los investigadores o profesionales para elegir membranas apropiadas para las pruebas de detección.

Recovery of ammonia from poultry litter using flat gas permeable membranes.

M.J. Rothrock Jr., A.A. Szögi, M.B. Vanotti.

Waste Management 33 (2013) 1531–1538.

El uso de membranas planas permeables al gas se investigó como componentes de un nuevo proceso para capturar y recuperar el amoníaco (NH_3) en los gallineros. Este proceso incluye el paso de NH_3 gaseoso a través de una membrana hidrófoba microporosa, captura en una circulación de disolución ácida produciendo una sal concentrada de amonio (NH_4). Se investigó en sistemas prototipo a escala piloto utilizando membranas planas de politetrafluoroetileno expandido (ePTFE) y una solución de ácido sulfúrico, reduciendo consistentemente las concentraciones de NH_3 de 70% a 97% y se recuperaron 88% a 100% de NH_3 volatilizado de la cama de aves de corral. Los beneficios potenciales de esta tecnología incluyen un aire más limpio dentro del gallinero, los costos de reducción de la ventilación, y la obtención de una sal de amonio líquida concentrada que se puede utilizar como una solución de nutrientes de las plantas.

Este estudio describe un nuevo enfoque de eliminación de NH_3 usando membranas planas permeables al gas, colocadas dentro de la casa de las aves de corral cerca de la fuente NH_3 que combina algunas de las ventajas y beneficios de las tecnologías ya estudiadas con anterioridad. Esta nueva tecnología recupera N en una forma concentrada, purificada utilizando el concepto integrado de separación de membrana y de absorción de gas también compartida por técnicas de contactores de membrana de fibra hueca.

La Figura 14 esquematiza la el proceso de retención de amonio.

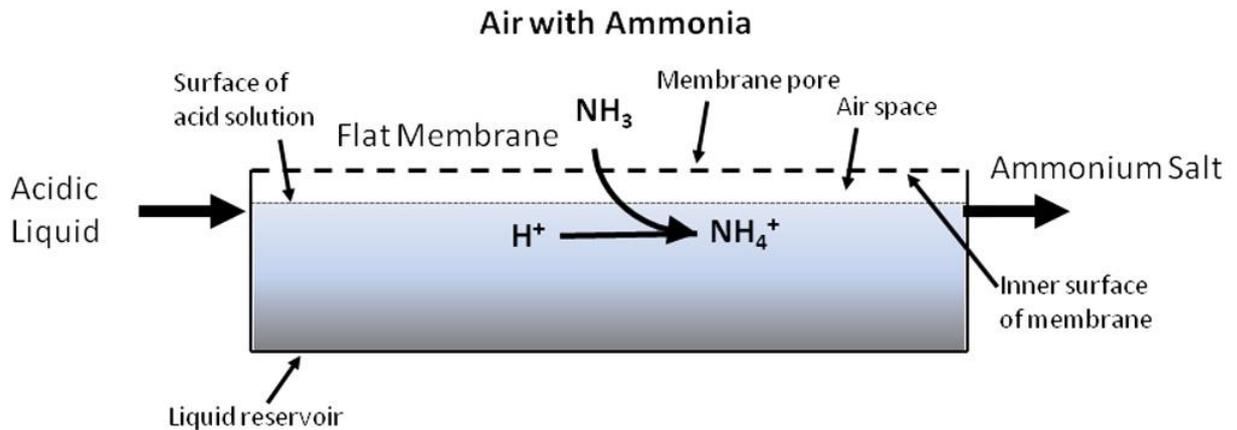


Figura 14: Diagrama esquemático de la captura de NH_3 utilizando membranas planas, hidrófobas, permeables a los gases.

El gas NH_3 permea a través de paredes de membrana hidrófobas con poros de tamaño micrométrico, donde se combina con los protones libres (H^+) en la solución de ácido para formar iones de amonio no volátiles (NH_4^+).

Este concepto incluye el paso de NH_3 gaseoso a través de membranas microporosas, hidrófobas, permeables a los gases y su captura en una circulación de solución ácida con una producción concomitante de una concentrada sal de NH_4 . Una vez el NH_3 pasa a través de la membrana y está en contacto con la solución ácida, reacciona con protones libres (H^+) para formar sal de amonio no volátil (NH_4^+), que se retiene y se concentra en la solución ácida (como se aprecia en la figura 15). Las membranas hidrófobas permeables a los gases están hechas de materiales diferentes, tales como polipropileno, materiales compuestos de poliuretano en polietileno y politetrafluoroetileno. Como un dispositivo que lleva a cabo la transferencia de masa en los sistemas de gas-líquido, se han estudiado módulos contactores de membrana utilizando un haz de membranas tubulares microporosas en procesos de separación de gas de arrastre y absorción.

En estos módulos, el flujo de gas o el movimiento del aire aceleran la transferencia de masa entre las fases gaseosa y líquida. De hecho, el aumento del flujo de gas NH_3 en contactores de membrana acelera la eliminación de NH_3 . Sin embargo, en un estudio anterior, se encontró que las membranas tubulares permeables al gas hechas de politetrafluoroetileno expandido (ePTFE) fueron eficaces para la eliminación de NH_3 gaseoso de recintos que contienen gallinaza en ausencia de movimiento de aire/ventilación y que podrían ser igualmente eficaces, colocadas por encima o por debajo de la superficie de la cama. El rendimiento de la membrana tubular puede ser afectado por cambios en la presión del

líquido. El aumento de la presión en el lado del líquido puede dar lugar a la humectación de los poros de la membrana y reducir drásticamente el rendimiento de absorción de gas en funcionamiento a largo plazo. Como se muestra en la figura de abajo, el diseño utilizando membranas planas configuradas para la eliminación de NH_3 a partir de cama de pollo podría ser una ventaja para las membranas tubulares porque el absorbente líquido no está en contacto directo con la membrana. El objetivo de este estudio fue probar la viabilidad de utilizar membranas de PTFE, membrana permeable al gas como un nuevo enfoque para eliminar y recuperar NH_3 de la cama de pollo. Para lograr esto, colectores planos de membrana PTFE fueron desarrollados e instalados a escala piloto utilizando la circulación de una solución ácida para evaluar su capacidad de recuperar y concentrar N de la cama de pollo en condiciones normales y mejoradas por volatilización de NH_3 . Los resultados de este estudio se han utilizado en la presentación para el proceso de una patente de Estados Unidos.

La figura 15 indica el proceso básico para la recuperación de NH_3 .

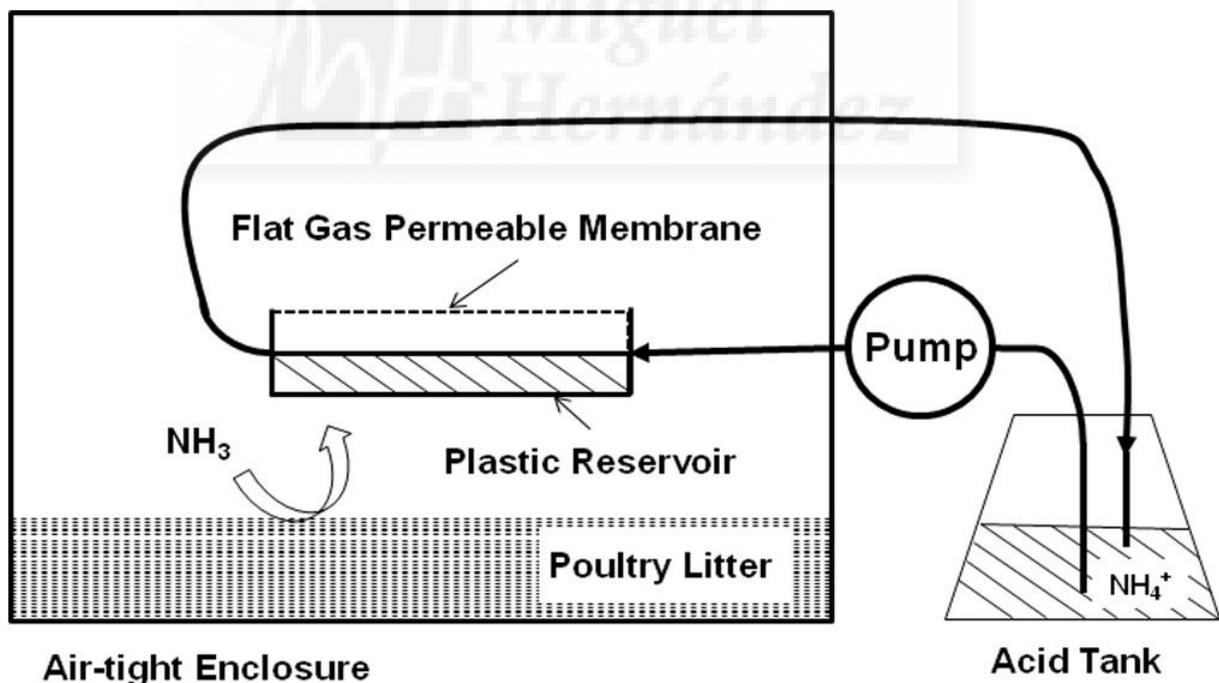


Figura 15: Diagrama esquemático del proceso básico para la recuperación de NH_3 .

Counteracting ammonia inhibition in anaerobic digestion by removal with a hollow fiber membrane contactor.

B. Lauterböck, M. Ortner, R. Haider, W. Fuchs

Water Research 46 (2012) 4861-4869.

El amoníaco total en una solución puede estar presente como NH_3 y/o iones NH_4^+ en solución. En general, la concentración libre de amoníaco aumenta al aumentar la temperatura y el valor pH. Este estudio, se refiere a liberar amoníaco, el amoníaco no ionizado (NH_3) y el ion amonio (NH_4). El amoníaco se produce en las aguas residuales, los desechos líquidos de la industria y la agricultura siendo un grave problema ambiental. Es tóxico para la mayoría de las especies de peces, disminuye oxígeno disuelto, causa corrosión y reduce la eficiencia de la desinfección. Sobre todo, las aguas residuales con altas concentraciones de amoníaco requieren soluciones de tratamiento económicas y eficientes. El amoníaco tiene un efecto inhibitorio sobre los procesos de conversión microbiológicos. En la digestión anaeróbica, los estiércoles de cerdos y de aves de corral se aplican como sustratos, sin embargo, su alto contenido de amoníaco dificulta la producción eficiente de biogás. En el caso de los residuos de los mataderos, las proteínas que liberan amoníaco durante la degradación pueden conducir a dificultades. Esta disminución en el rendimiento del reactor se asocia generalmente con la acumulación de ácidos grasos volátiles (AGV). En la literatura, hay una amplia gama de concentraciones críticas que causan la inhibición de amoníaco. Los microorganismos productores de metano (metanógenos) son generalmente menos tolerantes que los de los otros grupos tróficos implicados en la digestión anaerobia y por lo tanto, son más propensos a cesar la producción de metano.

Este estudio presenta una opción para la eliminación de amoníaco usando contactores de membrana. En tal aplicación, una membrana hidrófoba actúa como barrera que impide el contacto directo y la mezcla de dos fases (alimentación rica en amoníaco y disolución de adsorción). Estas fases se separan por los poros rellenos de gas de la membrana que actúan como el área real para la transferencia de amoníaco. La fuerza impulsora para la transferencia es la diferencia de la presión parcial de amoníaco entre digestato y solución de adsorción. Para habilitar la transferencia gaseosa a través de los poros, el amoníaco libre tiene que estar presente.

El objetivo del presente estudio fue investigar la factibilidad de los contactores de membrana para la extracción continua de amoníaco ($\text{NH}_3\text{-N}$) en un proceso de digestión anaeróbica y para contrarrestar la inhibición de amoníaco. Dos digestores anaeróbicos de laboratorio fueron alimentados con desechos de mataderos con amonio (NH_4^+) las concentraciones de entre 6 y 7,4 g/l. Un reactor se utilizó como reactor de referencia sin ninguna eliminación de amoníaco. En el segundo reactor, se utilizó un módulo contactor de membrana de fibra hueca para la eliminación de amoníaco continua. Las membranas de fibra hueca fueron sumergidas directamente en el digestato del reactor anaeróbico. El ácido sulfúrico se distribuyó en el lumen como una solución adsorbente. Usando esta configuración, la concentración $\text{NH}_4^+\text{-N}$ en el reactor de membrana se redujo significativamente. Además, la extracción de amoníaco bajó el pH en 0,2 unidades. En combinación se condujo a una disminución de la concentración libre $\text{NH}_3\text{-N}$ en aproximadamente 70%. Se observó una inhibición de amoníaco en el reactor de referencia cuando la concentración supera 6 g/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ o 1-1.2 g/L $\text{NH}_3\text{-N}$. En contraste, en el reactor de membrana la concentración de ácidos grasos volátiles, un indicador de la estabilidad del proceso, era mucho más baja y se observó un mayor rendimiento de gas y mejor degradación. El enfoque elegido ofrece una tecnología atractiva para eliminar el amoníaco directamente de los medios de comunicación que tienen altas concentraciones de sólidos y puede ayudar a mejorar la eficiencia del proceso de digestión anaerobia de sustratos ricos en amoníaco.

3. Material y métodos.

El experimento realizado tiene como objetivo contribuir al conocimiento de las potencialidades de las membranas politetrafluoroetileno (PTFE), permeables a los gases, microporosas e hidrófobas, en la captura y recuperación de amoníaco a partir de residuos ganaderos. El proceso se realiza sumergiendo la membrana en las disoluciones con el fin de ver su viabilidad de operación directamente dentro de las balsas de purines ganaderos y específicamente porcinos.

3.1. Dispositivo utilizado.

Para la ejecución de los experimentos se montó una pequeña planta piloto en el laboratorio. En la Figura 16 se presenta de forma esquemática el dispositivo como el usado en el estudio.

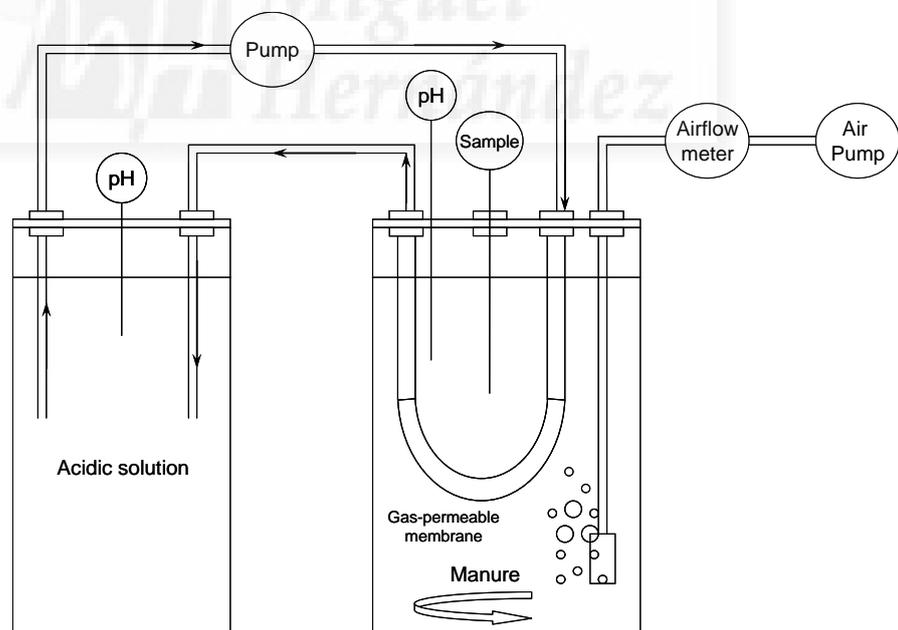


Figura 16: Dispositivo experimental para la captura de amoníaco mediante membranas permeables al gas y la aireación de bajo nivel para elevar el pH. Fuente: MC. Cruz, M.B. Vanotti, A.A. Szogi, 2015.

Los elementos que componen la instalación son los siguientes:

- 4 frascos (tereftalato de polietileno) plásticos con volumen efectivo de 2 L cada uno.
- 4 matraces Erlenmeyer de 300 ml para contener 200 ml de H_2SO_4 1N.
- 2 bombas peristálticas (Watson-Marlow 120S) usada continuamente para recircular el H_2SO_4 a través de la membrana tubular microporosa e hidrófoba.
- 4 bombas de acuario para airear el sistema, (Sera Precision Air 110 Plus: 1,8 l/m-3W-1 conector).
- 4 membranas tubulares microporosas e hidrófobas, hechas con politetrafluoroetileno expandido (ePTFE) (Phillips Scientific Inc., Rock Hill, SC), usadas para capturar el NH_3 .
- pHmetro, para medición continua del pH mientras se realizaban los experimentos.
- Caudalímetro área variable 2150/inox 6...60NL/H ¼" BSP

La Figura 17 enseña cómo se enrollan las membranas y se conectan a la tapa de los frascos.



Figura 17: Membranas tubulares microporosas e hidrófobas, hechas con politetrafluoroetileno expandido (ePTFE) (Phillips Scientific Inc., Rock Hill, SC), usadas para capturar el NH_3 . Fuente: propia.

La Figura 18 nos muestra cómo quedan las membranas dentro de los frascos y el cabezal por donde se aireara a baja velocidad las diferentes disoluciones utilizadas.



Figura 18: frascos (tereftalato de polietileno) plásticos con membrana de PTFE y aireador. Fuente: propia.

En la Figura 19 se aprecian los 4 frascos cargados con la disolución de purín y la ubicación de la sonda del pHmetro para medida continua.



Figura 19: 4 frascos (tereftalato de polietileno) plásticos con volumen efectivo de 2 L cada uno y pHmetro. Fuente: propia.

La Figura 20 nos enseña los 4 frascos con purín, la sonda de pHmetro conectados para comenzar el estudio.



Figura 20: 4 frascos (tereftalato de polietileno) plásticos con volumen efectivo de 2 L cada uno y pHmetro.
Fuente: propia.

En la Figura 21 se observa el caudalímetro donde se regula la velocidad de aireación, los 4 matraces donde se almacena la solución de sulfato de amonio y las bombas peristálticas que mantienen la circulación continua de H_2SO_4 en el sistema para la captura de amonio.

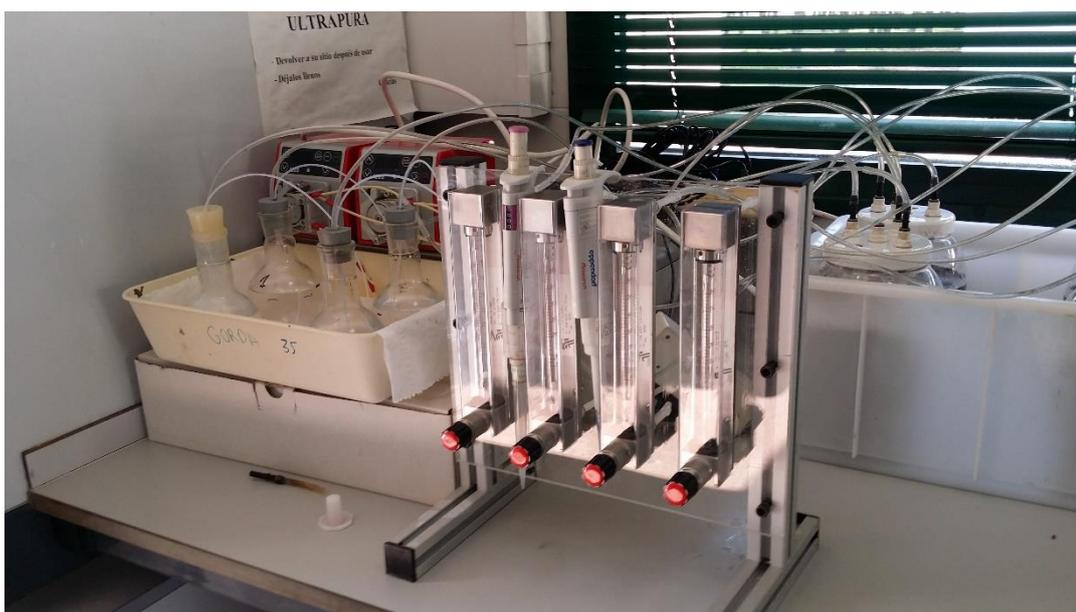


Figura 21: 2 bombas peristálticas (Watson-Marlow 120S), 4 matraces Erlenmeyer de 300 ml y caudalímetro área variable 2150/inox 6... 60NL/H ¼" BSP. Fuente: propia.

Los tanques de ácido utilizado para concentrar el NH_3 consistieron en matraces Erlenmeyer de 300-ml que contienen 200 ml de 1 N de H_2SO_4 cada uno.

Dos bombas peristálticas (Watson-Marlow 120S) se utilizaron para circular continuamente el ácido a través de las membranas tubulares dentro de los vasos y volviendo al tanque de ácido utilizando un caudal constante de 5,8 L/día.

El aire se suministra mediante una bomba de aire del acuario (Sera Precision Air 110 Plus) a partir de la parte inferior del recipiente a través de una piedra porosa, y se controló usando un medidor de flujo de aire (caudalímetro área variable 2150/inox 6... 60NL/H ¼" BSP) que proporciona aire a una tasa de flujo de aire de $0,24 \text{L}_{\text{aire}} \text{L}_{\text{materia}}^{-1} \text{min}^{-1}$. Se seleccionó este caudal de aire en base a estudios anteriores de la bibliografía.

Se utilizó para la captura de NH_3 una membrana tubular permeable al gas, hecha de politetrafluoroetileno expandido (ePTFE) (Phillips Scientific Inc., Rock Hill, SC). La longitud de la membrana tubular permeable utilizada en este trabajo era de 60 cm, con un diámetro exterior de 10,25 mm y espesor de pared de 0,75 mm. Las características físicas de la membrana tubular de ePTFE fueron: tamaño de poro promedio = 2,5 μm , y el punto de burbuja = 210 kPa.

Los colectores de membrana se sumergieron en el líquido contenido en los frascos de PET, que se mantienen cerrados, pero no herméticos. Se pusieron puertos en la parte superior de los recipientes del reactor para obtener muestras, para supervisar pH y para suministro de aire. Se adicionó 10 mg/L de inhibidor (N-Allylthiourea, 98%) para evitar nitrificación.

3.2. Métodos analíticos.

Para el análisis de N-amoniaco se usó el procedimiento descrito en Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters (20 edición), Método 4500-NH₃ con un paso previo de destilación y posterior valoración.

De forma resumida, se procedió a la determinación del nitrógeno de la siguiente manera, se retiraba una muestra de 5 mL o 10 mL de cada frasco (1 mL para el caso de la disolución acida), se le agregaba 30 mL de una disolución de tampón de borato, en un matraz se colocaban 50 mL de indicador (indicador mixto verde de bromocresol más rojo de metilo) y se procedía a la destilación con un destilador (2100 Kjeltex Distillation Unit) durante 5 minutos. El amoníaco es capturado y el color de la solución receptora cambia. Posteriormente, esta disolución se valora con H₂SO₄ 0,1N. Cuando la disolución viraba de color, ya se tenía el volumen de H₂SO₄ para proceder a los cálculos.

3.3. Muestras reales estudiadas.

3.3.1. Lixiviado

En un vertedero de RSU se generan unos efluentes líquidos de color oscuro y olor penetrante que no pueden verterse sin un tratamiento previo, y que se caracterizan por una muy elevada carga orgánica, alta conductividad, fuerte presencia de iones metálicos y también por un elevado contenido en nitrógeno amoniaco. Como es bien sabido, el nitrógeno amoniaco es un factor limitante en la Digestión Anaerobia, lo que ocasiona problemas al gestionar el lixiviado originando un importante descenso en la metanización.

El lixiviado se recogió de las balsas ubicadas en el Vertedero de RSU del Ayuntamiento de Alicante, ubicado en la Finca Lo Bolini, en la población de Rebolledo, TM de Alicante. Es un vertedero con CNAE-2009: 38.11 Recogida de Residuos no Peligrosos.

En la Tabla 3 encontramos las características físico-químicas son las siguientes:

Tabla 3: Características físico-químicas del lixiviado.

Parámetro	Valor
pH	8,12
CE (mS/cm)	25
Sólidos totales (mg/L)	5500
Sólidos Totales volátiles (mg/L)	2100
DQO (mg/L)	25000
N total (ppm)	3700
Alcalinidad (ppm)	8720

Se puede apreciar que tiene un alto contenido en materia orgánica y un contenido medio de nitrógeno amoniacal.

3.3.2. Purines

Los purines se recogieron en una granja de cerdos en Santomera, Provincia de Murcia. Los mismos se acopian en una fosa de cerdos de engorde, (hasta 100 kg).

A continuación en la Tabla 4 figuran las características físico-químicas:

Tabla 4: Características físico-químicas del purín.

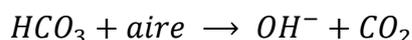
Parámetro	Valor
pH	8,41
CE (mS/cm)	21,2
Potencial Redox (mV)	-430
Sólidos totales (%)	14,6
Sólidos Totales volátiles (%)	10,4
N-amoniacal (mg/kg)	17650
Densidad (g/l)	725

3.4. Desarrollo experimental.

3.4.1. Tratamiento de disoluciones patrón.

Como se ha comentado en el apartado de objetivos, se realizó una primera serie de experimentos con disoluciones sintéticas (usando $\text{NO}_3\text{-NH}_4$ como fuente de amonio) para estudiar el efecto de la concentración de amonio sobre la velocidad y recuperación.

Para aumento el pH se utilizó la reacción:



que necesita la presencia del HCO_3 para tener lugar. Por ello, en estas disoluciones patrón se adiciono NaHCO_3 en una concentración fija.

Se utilizaron las concentraciones de nitrato de amonio ($\text{NO}_3\text{-NH}_4$) y bicarbonato de sodio (NaHCO_3) dadas en la Tabla 2. Como se ha indicado anteriormente, se añadió en todo los casos una concentración de 10 mg/L de inhibidor (N-Allythiourea, 98%).

Tabla 5: Concentraciones iniciales de $\text{NO}_3\text{-NH}_4$ y NaHCO_3 .

	$\text{NO}_3\text{-NH}_4$ (ppm)	NaHCO_3 (g/L)
Frasco 1	1000	4,82
Frasco 2	2000	4,82
Frasco 3	3000	4,82
Frasco 4	4000	4,82

Se usaron concentraciones de amonio en el rango que podemos encontrar en purines de cerdo. (M.C. García-Gonzalez, M.B. Vanotti, A.A. Szogi, 2015).

3.4.2. Efecto de la materia orgánica sobre la captura de amonio.

En el segundo estudio que se realizó se quiso comprobar si la materia orgánica tenía algún efecto sobre la absorción de N-amoniacal. Para ello se emplearon disoluciones con diferentes concentraciones de ácidos húmicos (para simular la materia orgánica), una concentración fija de amonio y de HCO_3^- .

Se utilizaron las siguientes concentraciones, como se indica en Tabla 6, de ácido húmico (Ac), y carbonato de sodio (NaHCO_3):

Tabla 6: Concentraciones iniciales de Ac, NO_3^- - NH_4^+ y NaHCO_3 .

	Acido Humico (Ac) (ppm)	NO_3^- - NH_4^+ (ppm)	NaHCO_3 (g/L)
Frasco 1	3000	1000	4,82
Frasco 2	4500	1000	4,82
Frasco 3	6000	1000	4,82

Se han utilizado estas concentraciones para tener una DQO del mismo rango existente en los purines.

3.4.3. Tratamiento con lixiviado.

Para el estudio con lixiviado se usaron dos litros de lixiviado por cada frasco. Para promover el aumento del pH se aireó a velocidad lenta, caudal que se controló a través de caudalímetros.

Los caudales de la disolución ácida y de aireación fueron los mismos que los empleados en todos los experimentos anteriores y citados en el apartado de diseño experimental.

3.4.4. Tratamiento con purines.

Para el estudio con purines se han usado dos diluciones de un purín concentrado (14,6% de ST) en relaciones 1:3 y 1:5.

Para cada uno de los tratamientos se realizó un duplicado.



4. Resultados y discusión

4.1. Influencia de la concentración de amonio sobre la captura de amonio.

Se procedió a medir el pH de forma inmediata y posteriormente cada 15 minutos hasta alcanzar una hora, como se observa en la Tabla 7. Se puede apreciar el aumento paulatino del mismo, guardando relación este aumento con la concentración de $\text{NO}_3\text{-NH}_4$. Se puede observar que en apenas dos horas de aireación se consiguió elevar el pH en aproximadamente 0,5 unidades.

Tabla 7: Variación de pH en períodos de tiempo de 15 minutos.

	$\text{NO}_3\text{-NH}_4$ (ppm)	NaHCO_3 (ppm)	pH (t=10:00)	pH (t=10:15)	pH (t=10:30)	pH (t=10:45)	pH (t=11:00)
Frasco 1	1000	4,82	7,92	8,24	8,35	8,54	8,58
Frasco 2	2000	4,82	7,85	8,09	8,26	8,42	8,49
Frasco 3	3000	4,82	7,80	8,09	8,25	8,39	8,45
Frasco 4	4000	4,82	7,76	7,99	8,12	8,23	8,28

En las Tablas 8-9-10-11, que figuran a continuación, se puede observar la evolución de aumento de pH y la disminución progresiva del contenido de NH_4 en los diferentes frascos.

Tabla 8: Variación de pH en Frasco 1, $\text{NO}_3\text{-NH}_4$.

Muestra Frasco 1	Fecha	NH_4 (ppm)	NH_4 (mg)	pH
1000 ppm	04/05/2015	979	1958	8,58
	05/05/2015	288	576	9,07
	06/05/2015	43	86	9,3
	07/05/2015	22	43	9,45
	08/05/2015	22	43	9,45

Tabla 9: Variación de pH en Frasco 2, NO₃-NH₄.

Muestra Frasco 2	Fecha	NH ₄ (ppm)	NH ₄ (mg)	pH
2000 ppm	04/05/2015	1987	3974	8,49
	05/05/2015	878	1757	8,76
	06/05/2015	346	691	8,67
	07/05/2015	158	317	8,61
	08/05/2015	79	158	8,49

Tabla 10: Variación de pH en Frasco 3, NO₃-NH₄.

Muestra Frasco 3	Fecha	NH ₄ (ppm)	NH ₄ (mg)	pH
3000 ppm	04/05/2015	2938	5875	8,45
	05/05/2015	1685	3370	8,47
	06/05/2015	1238	2477	8,03
	07/05/2015	1123	2246	6,93
	08/05/2015	1015	2030	3,84

Tabla 11: Variación de pH en Frasco 4, NO₃-NH₄.

Muestra Frasco 4	Fecha	NH ₄ (ppm)	NH ₄ (mg)	pH
4000 ppm	04/05/2015	3902	7805	8,28
	05/05/2015	2750	5501	8,35
	06/05/2015	2290	4579	7,42
	07/05/2015	2246	4493	5,94
	08/05/2015	1822	3643	5,09

En la Tabla 12, se presentan los datos de eliminación de NH₄ según las concentraciones iniciales de NO₃-NH₄, la recuperación de NH₄ en forma de sulfato de amonio, en los depósitos que se corresponden con las concentraciones iniciales de NO₃-NH₄. También se indican las pérdidas por volatilización que se pueden haber producido por la aireación de baja velocidad.

Tabla 12: Porcentajes de Eliminación, Recuperación y Pérdida por Volatilización de NH₄.

Concentracion NO ₃ -NH ₄	% NH ₄ Eliminado	% NH ₄ Recuperado	% NH ₄ Pérdida por Volatilización
1000	98	85	13
2000	96	89	7
3000	65	59	6
4000	53	45	9

El Gráfico 1 nos enseña la evolución de la eliminación de NH₄ correspondiente a las diferentes concentraciones de NO₃-NH₄.

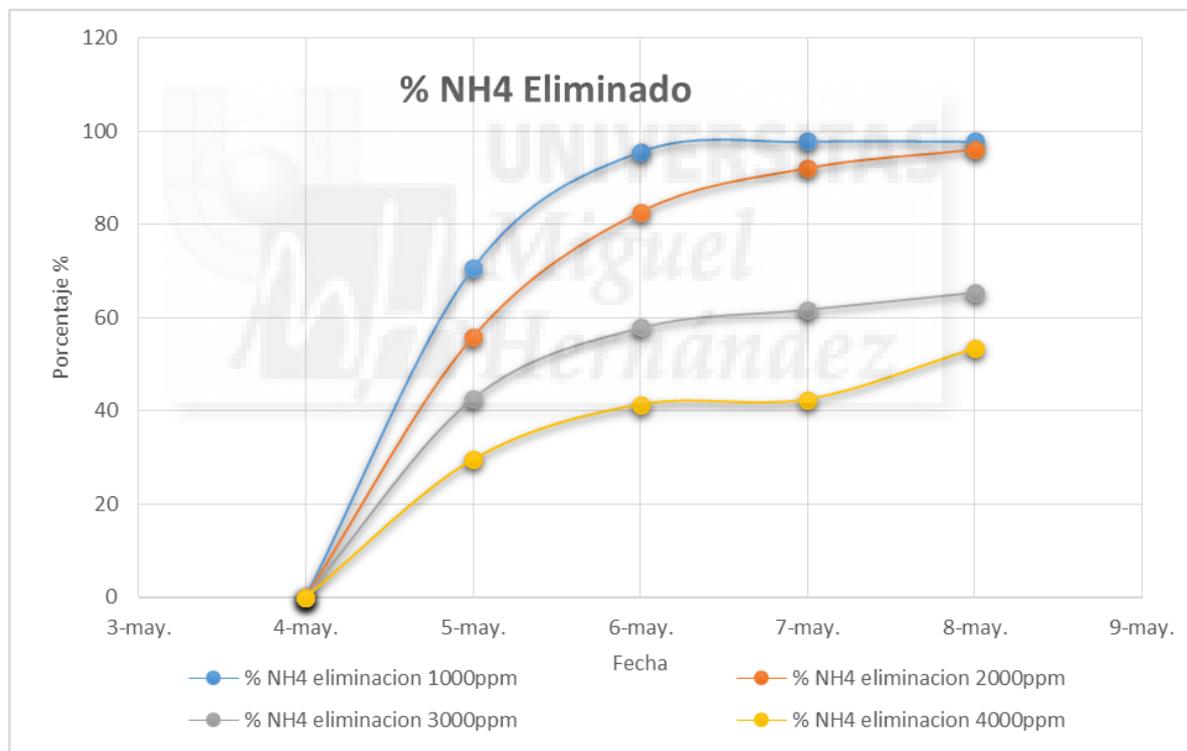


Gráfico 1: Porcentaje de eliminación de NH₄ en NO₃-NH₄.

El Gráfico 2, que figura a continuación, demuestra lo que observó en el experimento. En el frasco 4 que contenía la más alta concentración de NO₃-NH₄, el pH subió los 2 primeros días para posteriormente comenzar a bajar, lo que indica que el NaHCO₃ se consumió habiendo todavía presencia de NO₃-NH₄, esto indica que la concentración añadida de NaHCO₃ no fue suficiente. El pH subía paulatinamente en el frasco 1 hasta el cuarto día del experimento,

como se ve reflejado en el gráfico, lo que indica que la concentración de NaHCO_3 habría sido suficiente. En el frasco 2 el pH comienza a descender a partir del segundo día de forma paulatina sin alcanzar valores de acidez, lo que sugiere que la concentración de NaHCO_3 va descendiendo de forma lenta. En el frasco 3 el descenso abrupto se produce en el tercer día, lo que indicaría que la concentración de NaHCO_3 pierde efectividad a partir de ese momento.

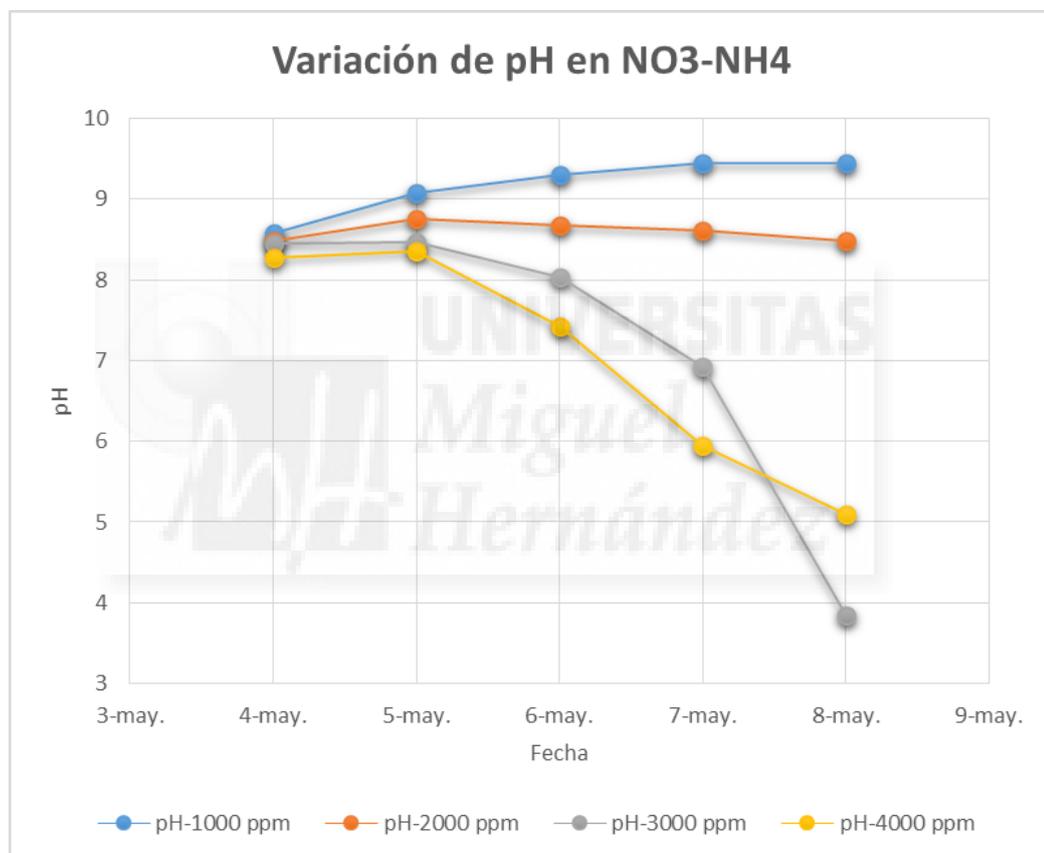


Gráfico 2: Variación de pH según concentración de $\text{NO}_3\text{-NH}_4$.

En la Tabla 13, se puede observar el porcentaje recuperado de NH_4 en forma de disolución de sulfato de amonio, en los depósitos correspondientes.

Tabla 13: Porcentaje de NH_4 recuperado procedente de $\text{NO}_3\text{-NH}_4$ y pH disolución ácida.

Matraz	Fecha	NH_4 (ppm)	NH_4 (mg)	NH_4 % recuperado	pH disolución ácida
Matraz 1	08/05/2015	8280	1656	85	0,87
Matraz 2	08/05/2015	17640	3528	89	0,86
Matraz 3	08/05/2015	17352	3470	59	0,86
Matraz 4	08/05/2015	17388	3478	45	0,84

El Gráfico 3 plasma los porcentajes de recuperación que figuran en la Tabla 13.

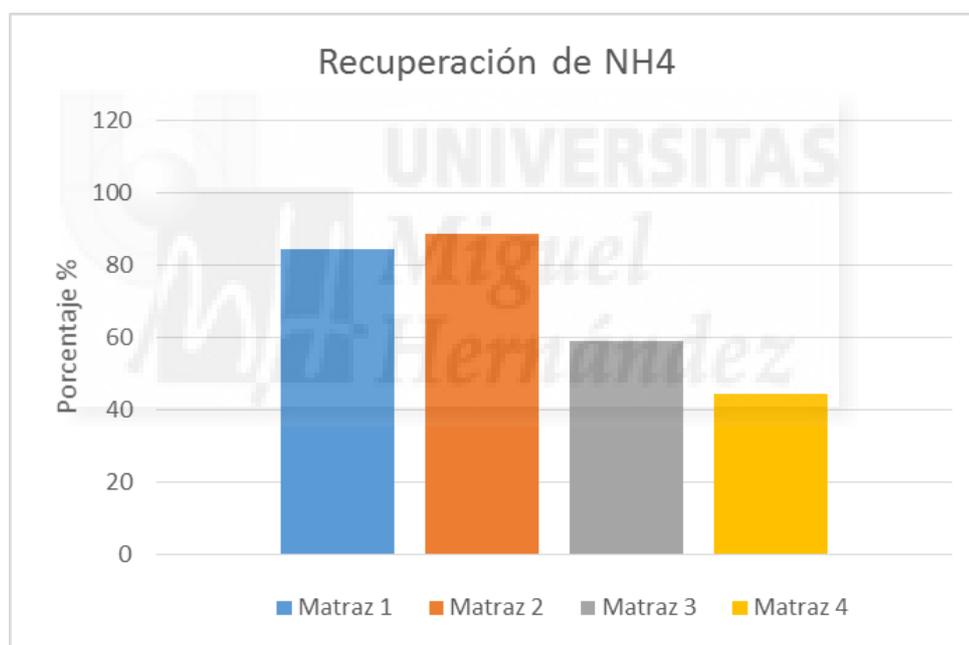


Gráfico 3: Porcentaje de recuperación de NH_4 procedente de $\text{NO}_3\text{-NH}_4$.

En los dos primeros frascos se recuperó el 85% y el 89% del N, mientras que en los otros dos restantes donde la concentración de NaHCO_3 era menor con respecto a la concentración de $\text{NO}_3\text{-NH}_4$, recuperando solamente en el frasco 3 el 59% y en el frasco 4 el 45%.

4.2. Efecto de la materia orgánica sobre la captura de amonio.

En las Tablas 14-15-16, que figuran a continuación se puede observar la evolución de aumento de pH y la disminución paulatina del contenido de NH_4 en los diferentes frascos.

Tabla 14: Variación de pH en Frasco 1, Ac.

Muestra Frasco 1 Acido Humico	Fecha	Hora	NH_4 (ppm)	NH_4 (mg)	pH
	12/05/2015	10:00	965	1930	8,14
	12/05/2015	15:15	835	1670	
	12/05/2015	18:15	590	1181	
	13/05/2015	10:00	432	864	8,95
	13/05/2015	15:00	266	533	
	13/05/2015	18:00	144	288	
	14/05/2015	9:30	101	202	9,1
	14/05/2015	15:30	65	130	
	15/05/2015	10:00	50	101	9,21

Tabla 15: Variación de pH frasco 2, Ac.

Muestra Frasco 2 Acido Humico	Fecha	Hora	NH_4 (ppm)	NH_4 (mg)	pH
	12/05/2015	10:00	1022	2045	8,23
	12/05/2015	15:15	850	1699	
	12/05/2015	18:15	482	965	
	13/05/2015	10:00	238	475	9,05
	13/05/2015	15:00	144	288	
	13/05/2015	18:00	94	187	
	14/05/2015	9:30	43	86	9,23
	14/05/2015	15:30	36	72	
	15/05/2015	10:00	22	43	9,3

Tabla 16: Variación de pH frasco 3, Ac.

Muestra Frasco 3 Acido Humico	Fecha	Hora	NH ₄ (ppm)	NH ₄ (mg)	pH
	12/05/2015	10:00	994	1987	8,28
	12/05/2015	15:15	828	1656	
	12/05/2015	18:15	598	1195	
	13/05/2015	10:00	295	590	9,01
	13/05/2015	15:00	202	403	
	13/05/2015	18:00	115	230	
	14/05/2015	9:30	58	115	9,18
	14/05/2015	15:30	36	72	
	15/05/2015	10:00	14	29	9,26

En la Tabla 17, los datos que figuran se corresponden a eliminación de NH₄ según las concentraciones iniciales de ácido húmico, la recuperación de NH₄ en forma de sulfato de amonio, en los depósitos que se corresponden con las concentraciones iniciales de Ac. También se indican las pérdidas por volatilización que se pueden haber producido por la aireación de baja velocidad.

Tabla 17: Porcentajes de Eliminación, Recuperación y Pérdida por Volatilización de NH₄-

Concentracion Ac	% NH4 Eliminado	% NH4 Recuperado	% NH ₄ Pérdida por Volatilización
3000	95	109	-14
4500	98	87	11
6000	99	96	3

El Gráfico 4 nos indica la evolución de la eliminación de NH₄ correspondiente a las diferentes concentraciones de ácido húmico.

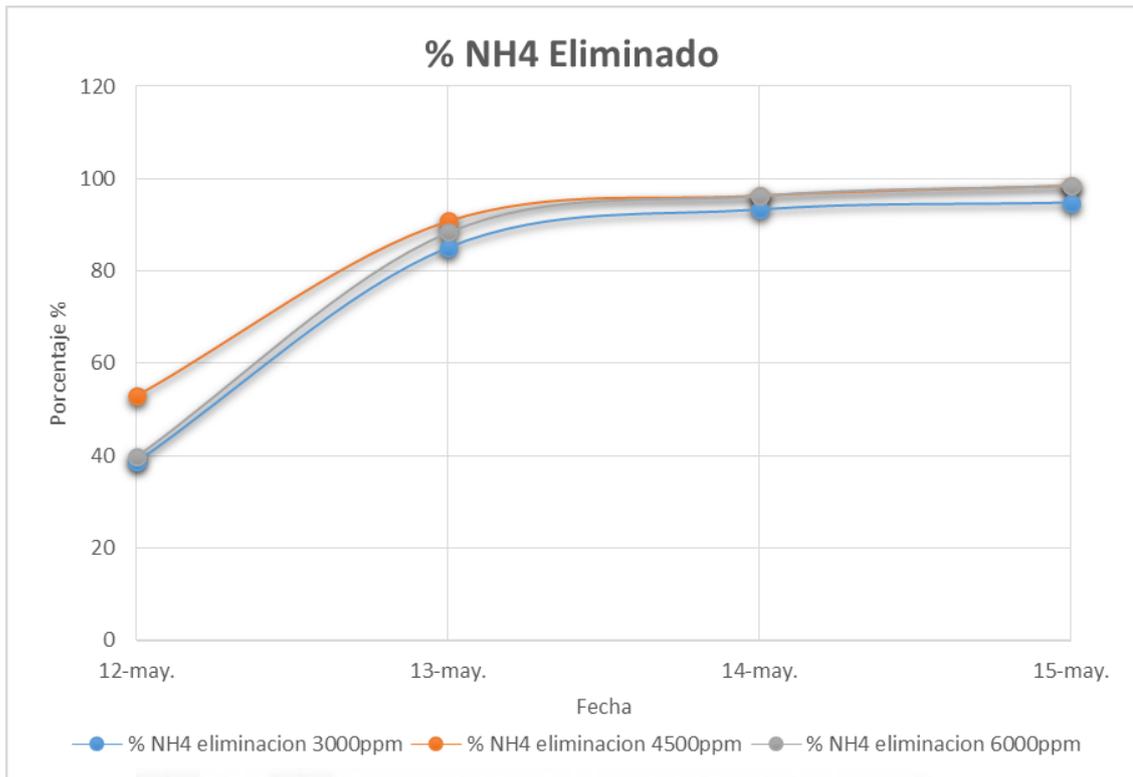


Gráfico 4: Porcentaje de eliminación de NH_4 en Ac.

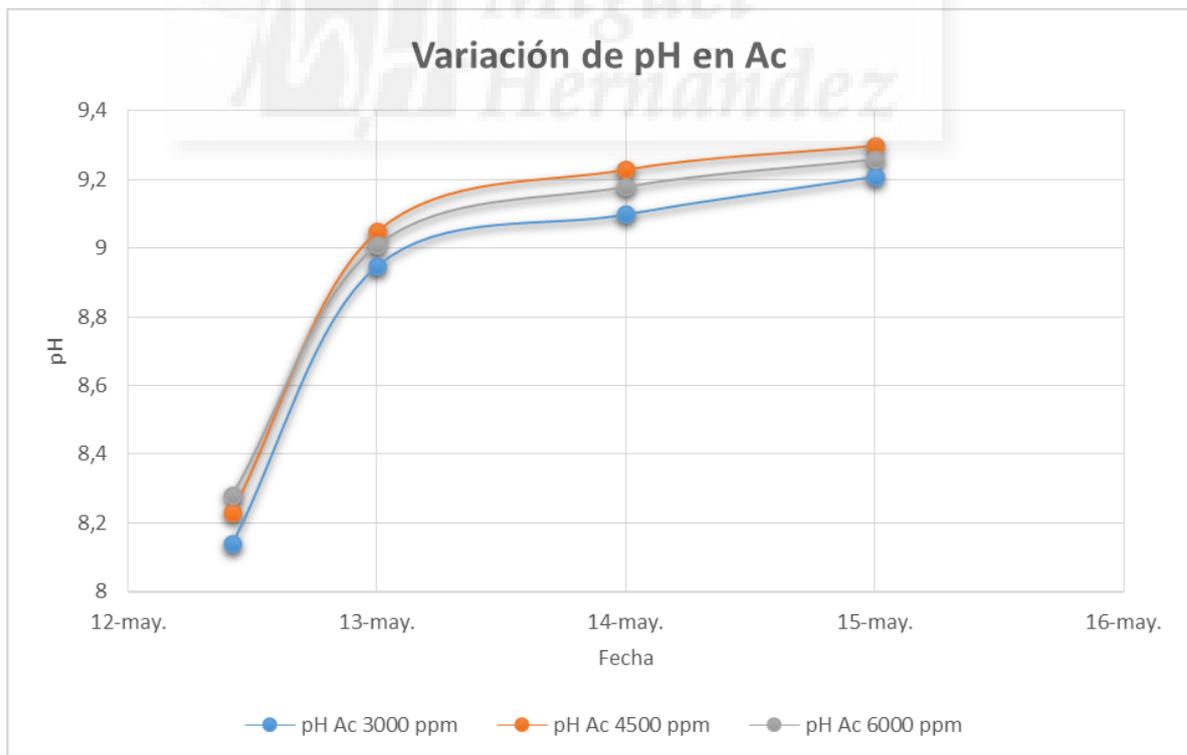


Gráfico 5: Variación de pH según concentraciones de Ac

Lo que se desprende del Gráfico 5 es que el pH ha aumentado progresivamente, pudiéndose observar que la materia orgánica no interfiere con este parámetro.

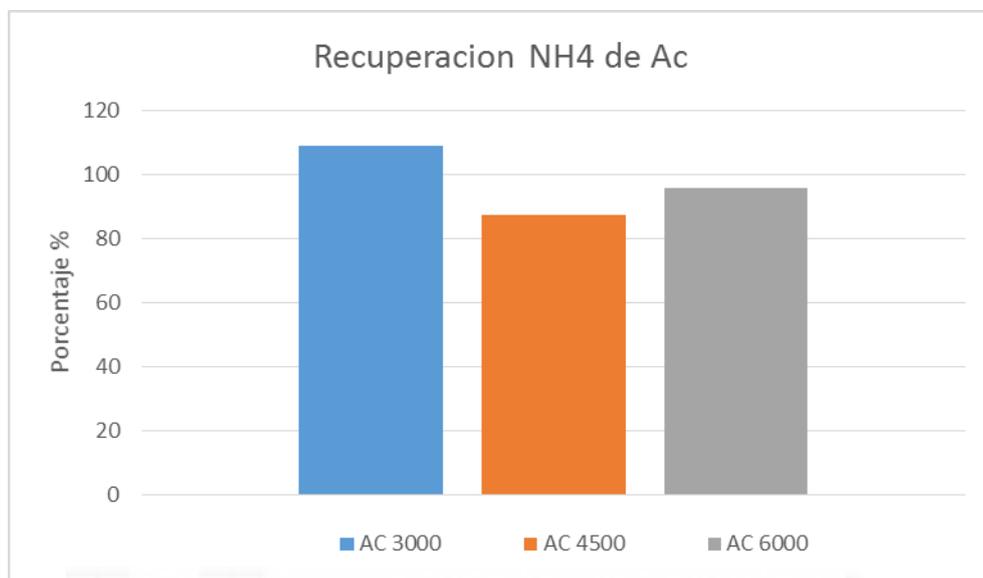


Gráfico 6: Porcentaje de recuperación NH_4 procedente de Ac

En el Gráfico 6, se aprecia que la recuperación de NH_4 fue mayor que en el estudio con NO_3^- - NH_4 . Observando que las recuperaciones fueron desde 87% hasta un 100%.

Como se observa, no existe influencia de la materia orgánica en forma de ácido húmico sobre la eliminación de ion amonio.

4.3. Eliminación de amonio en lixiviados de vertederos.

En la Tabla 18 se puede observar la evolución del pH y el contenido de NH_4 en breves períodos de tiempo:

Tabla 18: Variación de pH, lixiviado.

Muestra Frasco Lixiviado	Fecha	Hora	NH ₄ (ppm)	NH ₄ (mg)	pH
	20/05/2015	9:00	2484	4968	7,98
	20/05/2015	15:00	2318	4637	
	20/05/2015	15:30	2246	4493	
	21/05/2015	9:00	2210	4421	8,83
	21/05/2015	10:15	2203	4406	
	21/05/2015	15:15	2059	4118	
	22/05/2015	9:00	2016	4032	8,76

En la Tabla 19, refleja los porcentajes de eliminación de NH₄ en el frasco y los porcentajes de recuperación en el depósito. Se ha tenido una pérdida por volatilización del 7% como consecuencia del proceso de aireación a baja velocidad-

Tabla 19: Porcentajes de Eliminación, Recuperación y Pérdida por Volatilización de NH₄.

Lixiviado	% NH ₄ Eliminado	% NH ₄ Recuperado	% NH ₄ Pérdida por Volatilización
	52	45	7

En el Gráfico 7 se observa una subida del pH que se registra el segundo día para comenzar el descenso a partir de esa fecha.

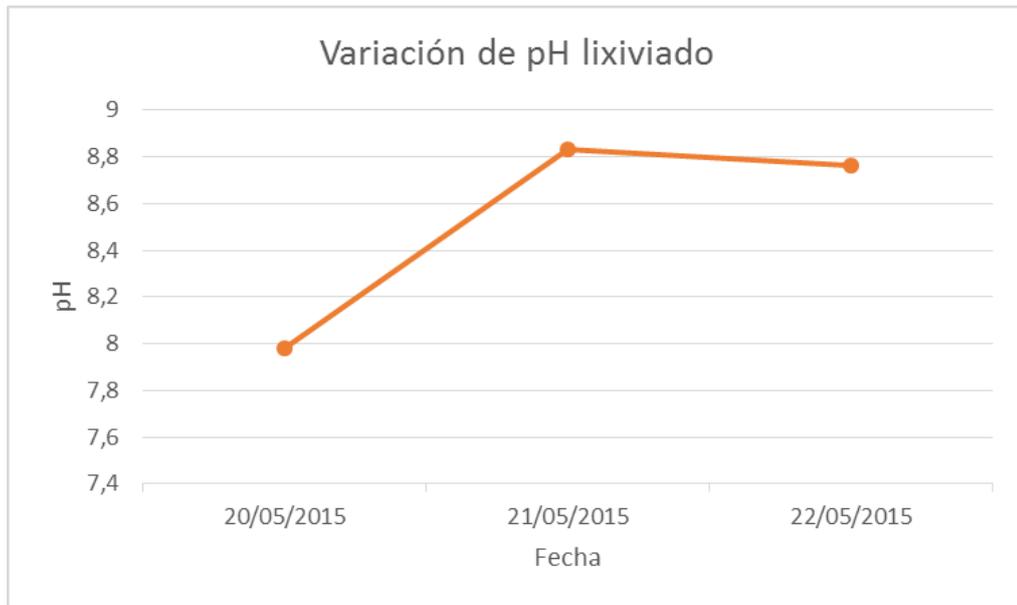


Gráfico 7: Variación de pH, lixiviado.

Cuando comenzó el descenso del pH, se produjo una precipitación de lixiviado sobre la membrana semipermeable, como indica la Figura 22.



Figura 22: Precipitado de lixiviado sobre membrana semipermeable. Fuente: propia.

Esta situación minimizó el intercambio gaseoso a través de la membrana y además el pH del contenido del frasco comenzó a descender rápidamente, lo que originó una detención total de la captura de amonio y, por lo tanto, una paralización del estudio. Se cree que debe haber habido una fuga de H_2SO_4 de la membrana al lixiviado del frasco, lo que causó la precipitación, el descenso de pH y la paralización de captura de NH_4 .

La Tabla 20 demuestra el aumento paulatino en la recuperación de amonio en mediciones realizadas 2 veces por día.

Tabla 20: Porcentaje de NH_4 recuperado procedente de lixiviado.

Muestra Matraz	Fecha	NH_4 (ppm)	NH_4 (mg)	NH_4 % recuperado
	20/05/2015	9360	1872	22
	20/05/2015	10656	2131	25
	21/05/2015	13464	2693	32
	21/05/2015	12240	2448	29
	22/05/2015	18864	3773	45

El Gráfico 8 muestra las variaciones existentes en el porcentaje de recuperación de NH_4 en muestras tomadas 2 veces por día.

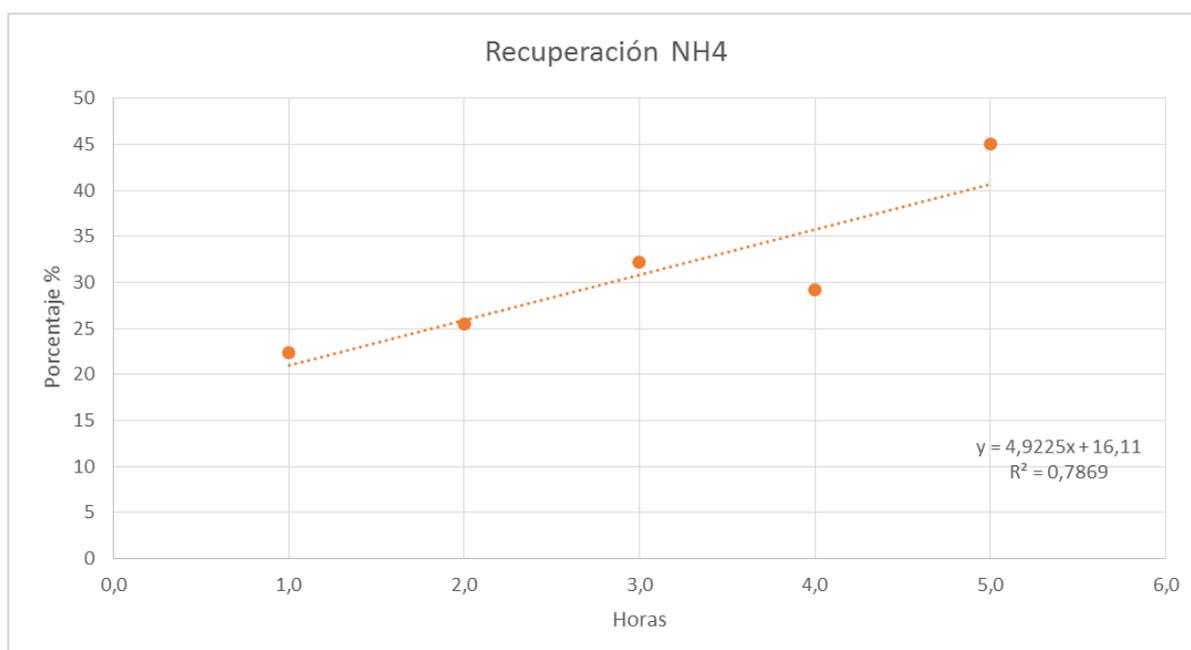


Gráfico 8: Porcentaje de recuperación de NH₄ procedente de lixiviado.

La recuperación fue aumentando poco a poco a medida que el tiempo transcurría. Pasando de un 22% el primer día de experimento a un 45% el último día del experimento.

Comparando estos datos con el estudio publicado en junio del 2013 de Martin Ulbricht, Jürgen Schneider, Maria Stasiak, and Amit Sengupta, titulado: Ammonia Recovery from Industrial Wastewater by TransMembraneChemiSorption podemos decir que si bien el método analítico y los parámetros tenidos en cuenta en el artículo antes mencionado con respecto al estudio realizado en este trabajo son diferentes, la recuperación de amonio encaja dentro de los rangos del artículo, pudiendo afirmar la que el método objeto de estudio es muy eficiente recuperando N-amoniaco.

4.4. Eliminación de amonio de purines.

En las Tablas 21-22-23-24, ubicadas a continuación se puede observar la evolución de aumento de pH y la disminución paulatina de la concentración de NH₄ en los diferentes frascos.

Como se mencionó anteriormente los frascos 1 y 2 contienen purín con relación 1:3, mientras que los frascos 3 y 4 contienen purín con relación 1:5.

Tabla 21: Variación de pH en frasco 1, relación purín 1:3.

Muestra Frasco 1	Fecha	Hora	NH ₄ (ppm)	NH ₄ (mg)	pH
	29/06/2015	12:00	5918,40	11836,80	8,03
	29/06/2015	15:00	6264,00	12528,00	
	30/06/2015	10:00	5342,40	10684,80	8,67
	30/06/2015	15:00	3830,40	7660,80	
	01/07/2015	10:00	3182,40	6364,80	8,65
	02/07/2015	10:00	1900,80	3801,60	8,6
	03/07/2015	10:00	2044,80	4089,60	

Tabla 22: Variación de pH en frasco 2, relación purín 1:3.

Muestra Frasco 2	Fecha	Hora	NH ₄ (ppm)	NH ₄ (mg)	pH
	29/06/2015	12:00	6782,40	13564,80	8,05
	29/06/2015	15:00	5803,20	11606,40	
	30/06/2015	10:00	5270,40	10540,80	8,65
	30/06/2015	15:00	4161,60	8323,20	
	01/07/2015	10:00	3744,00	7488,00	8,77
	02/07/2015	10:00	2131,20	4262,40	8,52
	03/07/2015	10:00	2361,60	4723,20	

Tabla 23: Variación de pH en frasco 3, relación purín 1:5.

Muestra Frasco 3	Fecha	Hora	NH ₄ (ppm)	NH ₄ (mg)	pH
	29/06/2015	12:00	3902,40	7804,80	8,01
	29/06/2015	15:00	3355,20	6710,40	
	30/06/2015	10:00	2563,20	5126,40	8,41
	30/06/2015	15:00	2016,00	4032,00	
	01/07/2015	10:00	1684,80	3369,60	8,4
	02/07/2015	10:00	763,20	1526,40	8,55
	03/07/2015	10:00	504,00	1008,00	

Tabla 24: Variación de pH en frasco 4, relación purín 1:5.

Muestra Frasco 4	Fecha	Hora	NH ₄ (ppm)	NH ₄ (mg)	pH
	29/06/2015	12:00	3168,00	6336,00	8,00
	29/06/2015	15:00	2808,00	5616,00	
	30/06/2015	10:00	2073,60	4147,20	8,43
	30/06/2015	15:00	1598,40	3196,80	
	01/07/2015	10:00	1526,40	3052,80	8,46
	02/07/2015	10:00	734,40	1468,80	8,43
	03/07/2015	10:00	576,00	1152,00	

El Gráfico 9 nos muestra la variación del pH en el purín. Podemos observar como en apenas un día el valor de pH alcanza aproximadamente 8,5 unidades.

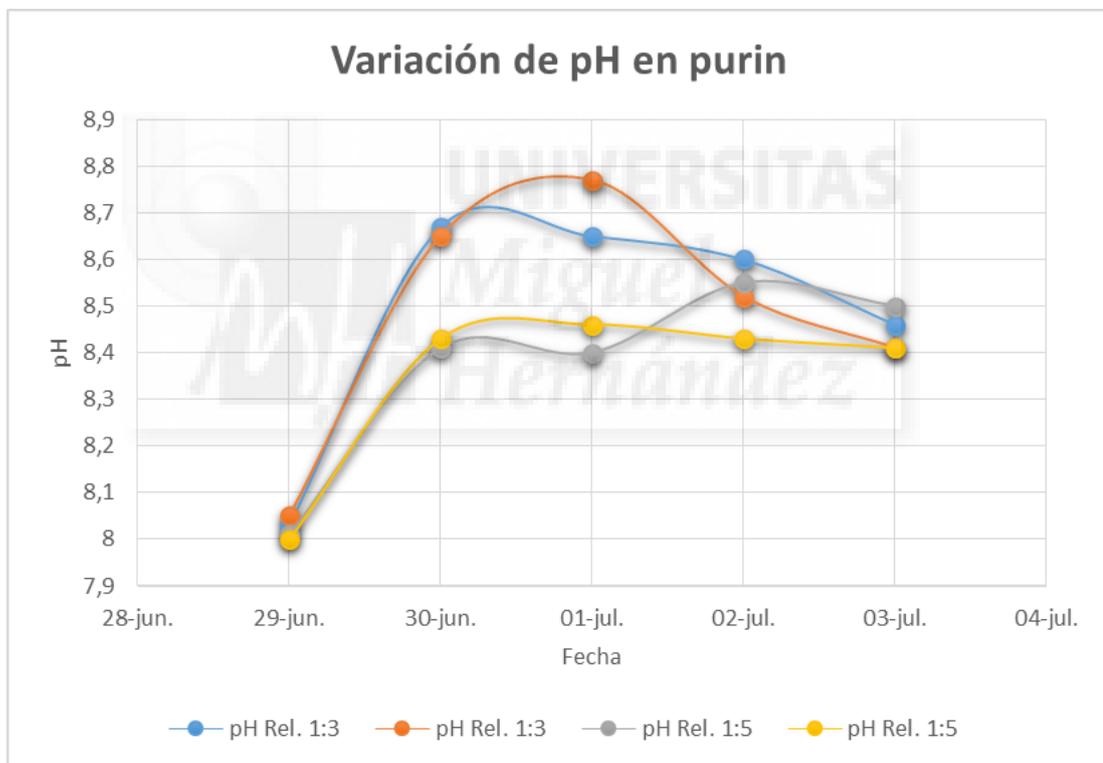


Gráfico 9: Variación de pH según relación en purín.

Las Tablas 25-26-27-28 indican el aumento de concentración de NH₄ en los matraces. En los matraces 1 y 2 se recupera el NH₄ de los frascos 1 y 2 que contienen purín en relación 1:3, y los matraces 3 y 4 se recupera el NH₄ de los frascos 3 y 4 que contienen purín en relación 1:5.

Tabla 25: Concentración de NH_4 recuperado, matraz 1.

Matraz	Fecha	Hora	NH_4 (ppm)	NH_4 (mg)	pH
1	29-jun.		0,00	0,00	
	30/06/2015	10:30	22320,00	4464,00	0,77
	01/07/2015	10:30	35136,00	7027,20	
	02/07/2015	10:30	41328,00	8265,60	
	03/07/2015	10:30	44208,00	8841,60	0,93

Tabla 26: Concentración de NH_4 recuperado, matraz 2

Matraz	Fecha	Hora	NH_4 (ppm)	NH_4 (mg)	pH
2	29/06/2015		0,00	0,00	
	30/06/2015	10:30	23616,00	4723,20	0,75
	01/07/2015	10:30	36720,00	7344,00	
	02/07/2015	10:30	46656,00	9331,20	
	03/07/2015	10:30	51840,00	10368,00	0,98

Tabla 27: Concentración de NH_4 recuperado, matraz 3.

Matraz	Fecha	Hora	NH_4 (ppm)	NH_4 (mg)	pH
3	29/06/2015		0,00	0,00	
	30/06/2015	10:30	17856,00	3571,20	0,7
	01/07/2015	10:30	26352,00	5270,40	
	02/07/2015	10:30	31536,00	6307,20	
	03/07/2015	10:30	34560,00	6912,00	0,78

Tabla 28: Concentración de NH_4 recuperado, matraz 4.

Matraz	Fecha	Hora	NH_4 (ppm)	NH_4 (mg)	pH
4	29/06/2015		0,00	0,00	
	30/06/2015	10:30	17280,00	3456,00	0,68
	01/07/2015	10:30	22608,00	4521,60	
	02/07/2015	10:30	27504,00	5500,80	
	03/07/2015	10:30	29520,00	5904,00	0,73

En los Gráficos 10, 11, 12 y 13 se puede apreciar la comparativa entre la disminución de concentración de NH_4 en el purín con la concentración de NH_4 en la disolución ácida.

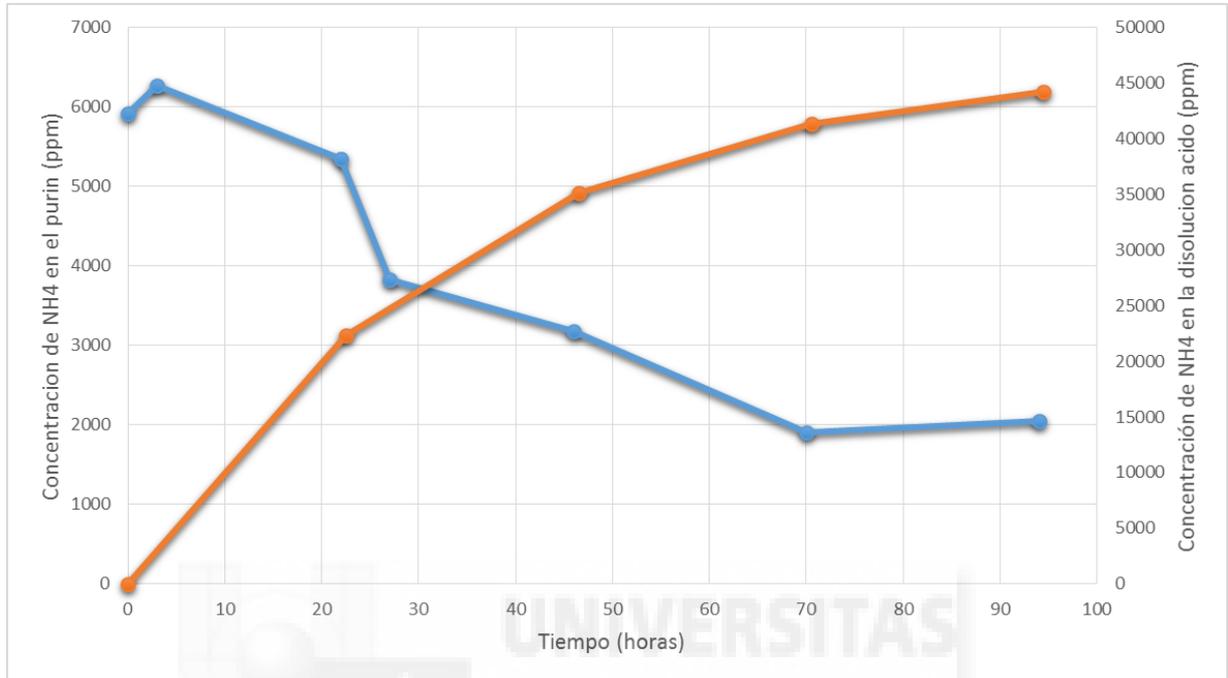


Gráfico 10: Comparación entre concentraciones de NH_4 en purín y disolución ácida, matraz 1.

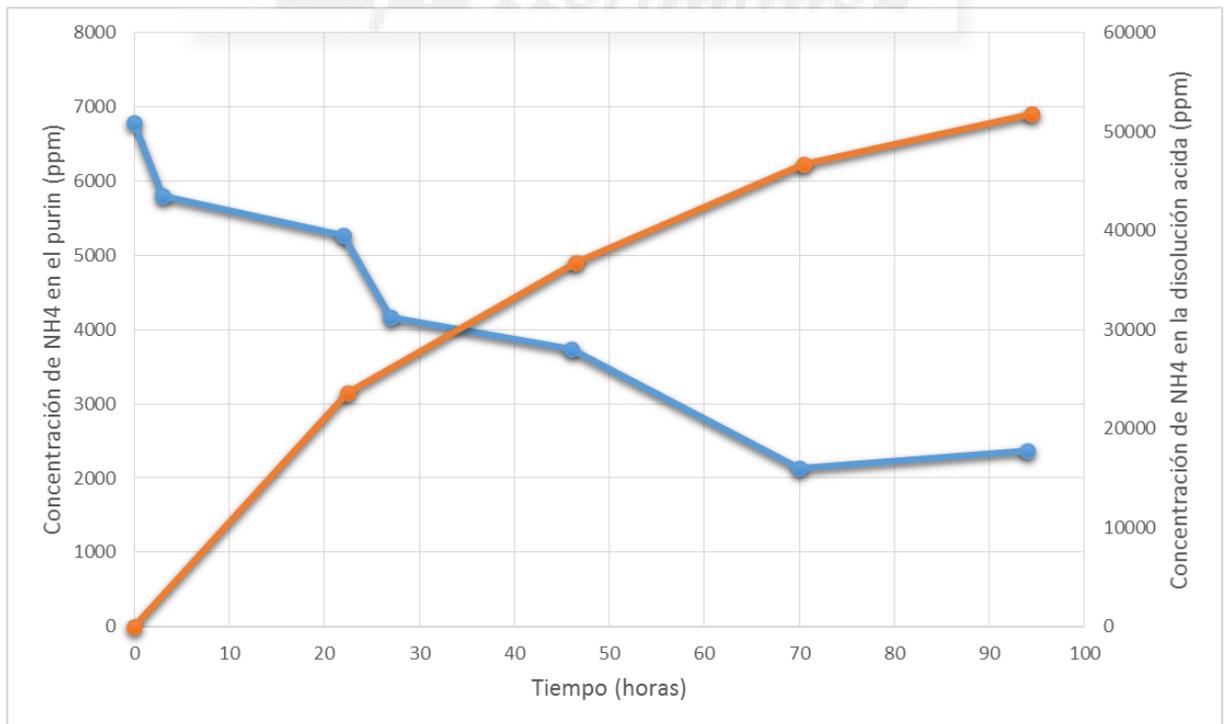


Gráfico 11: Comparación entre concentraciones de NH_4 en purín y disolución ácida, matraz 2.

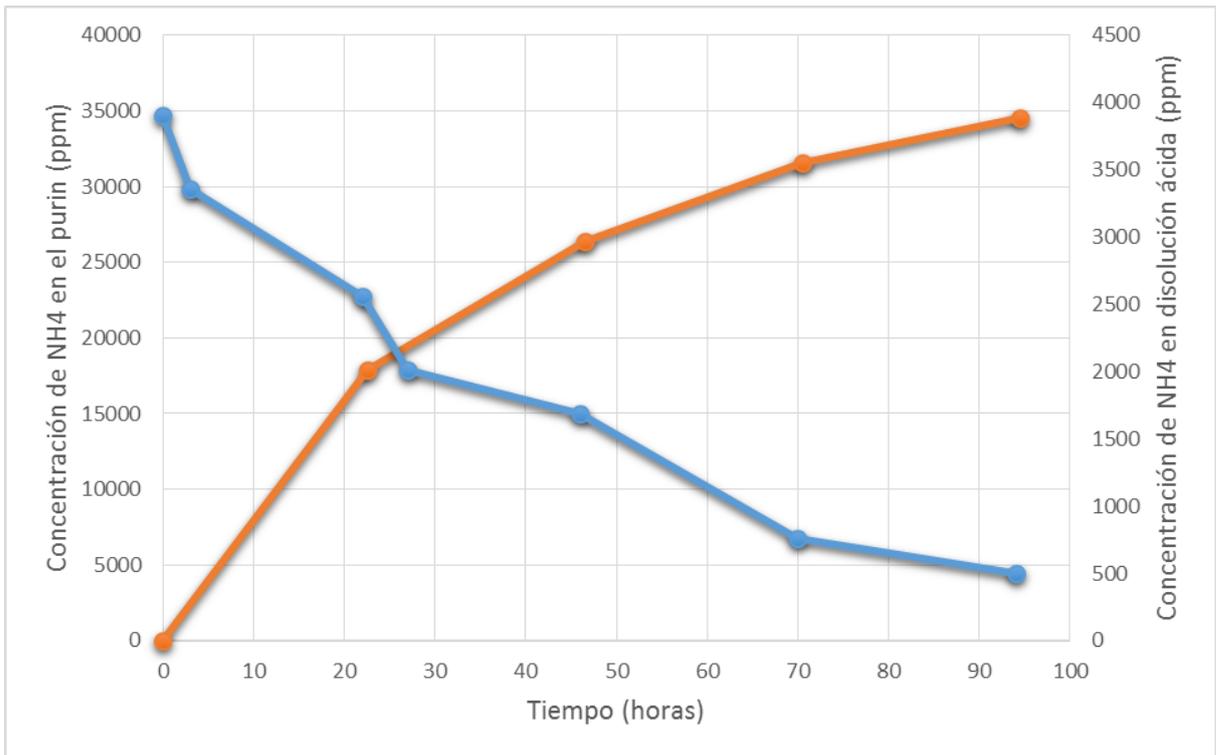


Gráfico 12: Comparación entre concentraciones de NH_4 en purin y disolución ácida, matraz 3.

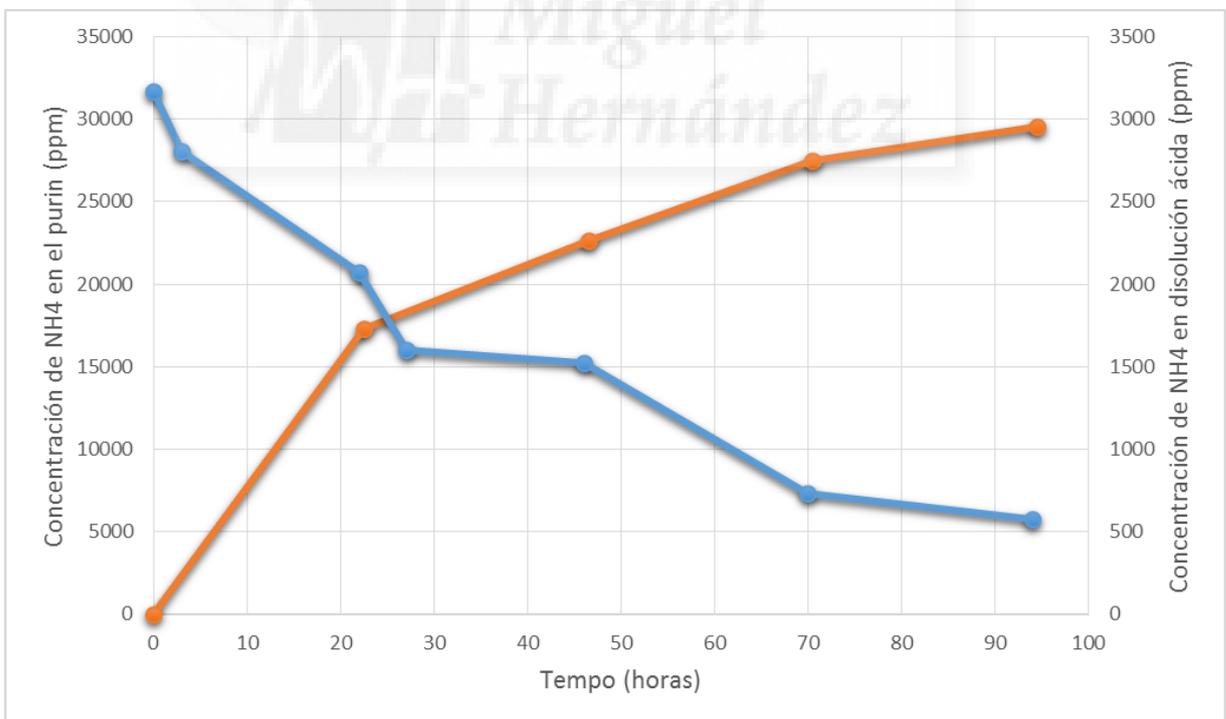


Gráfico 13: Comparación entre concentraciones de NH_4 en purin y disolución ácida, matraz 4.

El Gráfico 14 muestra la proyección ascendente en porcentaje de recuperación de NH_4 .

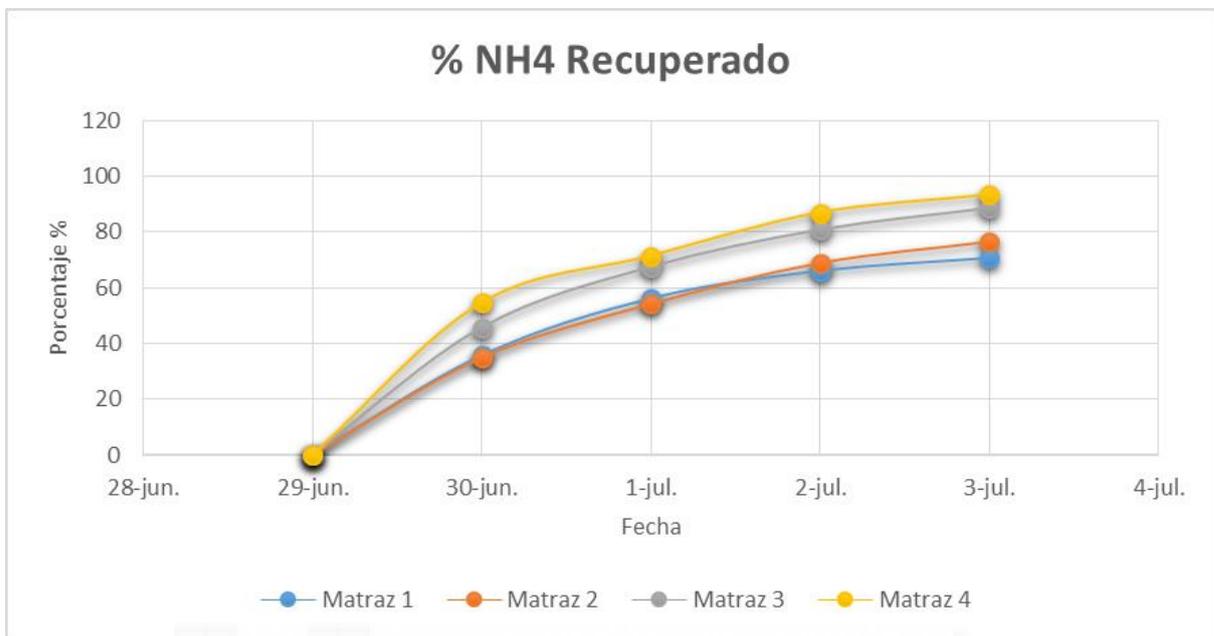


Gráfico 14: Porcentaje de recuperación de NH_4 en purin.

Comparando estos datos con el estudio publicado en enero de 2015 de M.C. García-Gonzalez, M.B. Vanotti, A.A. Szogi, titulado: Recovery of ammonia from swine manure using gas-permeable membranes: Effect of aeration, podemos ver como la concentración de NH_4^+ inicial en nuestro estudio quintuplica el contenido inicial del artículo mencionado, pero la eficiencia del sistema en la recuperación de NH_4^+ , encaja dentro de los parámetros del estudio, lo que significa que la concentración inicial de NH_4^+ no es un parámetro que interfiera en la recuperación de amonio.

5. Conclusiones

En función de los experimentos desarrollados podemos concluir que:

1. El uso de membranas microporosas, hidrófobas y permeables a los gases en la captura de amoníaco en el seno de medios líquidos ricos en amoníaco como los residuos ganaderos o los lixiviados de vertederos se ha demostrado eficaz en las condiciones de los experimentos realizados, con una recuperación del 94% del amoníaco presente en 95 horas de tiempo en purines de cerdo.
2. El uso de aireación en el sistema considerado contribuye significativamente en la recuperación del amoníaco debido al efecto buffer sobre el medio líquido residual, obteniendo 100% de recuperación en 72 horas de tiempo en nuestras condiciones de operación para el Ácido Húmico.
3. De forma específica en el trabajo con lixiviados se ha obtenido una recuperación de NH_4 del 45% en 48 horas de tiempo.
4. Este tipo de sistemas pueden ser muy significativos en su uso medioambiental en entornos de manejo de residuos emisiones a amoníaco y especialmente por su virtualidad de uso directamente sobre los flujos residuales líquidos, siendo necesario mayor investigación respecto a escalabilidad y eficiencia en condiciones reales.

6. Bibliografía

Ashrafizadeh, S.N., Z. Khorasani, 2010. Ammonia removal from aqueous solutions using hollow fiber membrane contactors. *Chemical Engineering Journal* 162 242–249.

Bermejo, I. 2010. El agrícola es el sector con más emisiones de efecto invernadero a escala mundial. Área de Agroecología de Ecologistas en Acción. *Revista El Ecologista* nº 67.

Campos, D. Zarzo, M. Calzada, P. Terrero, F. Osorio, 2014. Desarrollo de una nueva tecnología medioambiental de desnitrificación basada en la oxidación anaerobia autotrófica. *Revista Aguas Residuales*, 12/11/2014.

Duong, T., Zongli Xie, Derrick Ng & Manh Hoang. 2012. Ammonia removal from aqueous solution by membrane distillation. *Water and Environment Journal*, 425-434.

El-Bourawi, M.S., Khayet, M., Ma, R., Ding, Z., Li, Z., Zhang, X. 2007. Application of vacuum membrane distillation for ammonia removal. *Journal of Membrane Science* 301:200–209.

García-González, M.C.; Vanotti, M.B.; Szogi, A.A. 2015. Recovery of ammonia from swine manure using gas-permeable membranes: Effect of aeration. *Journal of Environmental Management* 152: 19-26.

Generalitat de Catalunya, 2004. Guía de los tratamientos de las deyecciones ganaderas.. Departament de Medi Ambient i Habitatge. Agencia de Residus de Catalunya. Departament d'Agricultura, Ramaderia i Pesca. Centre UdL-IRTA, Area d'Enginyeria Ambiental.

Gunjan K. Agrahari, Sajal K. Shukla, Nishith Verma, Prashant K. Bhattacharya. 2012. Model prediction and experimental studies on the removal of dissolved NH₃ from water applying hollow fiber membrane contactor. *Journal of Membrane Science* 390– 391:164– 174.

Hasanoğlu, A., J. Romero, B. Pérez, A. Plaza. 2010. Ammonia removal from wastewater streams through membrane contactors: Experimental and theoretical analysis of operation parameters and configuration. *Chemical Engineering Journal* 160:530–537.

Jeong, Y., & Kim, J., 2001. A new method for conservation of nitrogen in aerobic composting processes *Bioresource Technology*: PAGINAS????

Lauterböck, B., M. Nikolausz, Z. Lvb, M. Baumgartner, G. Liebhard, W. Fuchs. 2014. Improvement of anaerobic digestion performance by continuous nitrogen removal with a membrane contactor treating a substrate rich in ammonia and sulphide. *Bioresource Technology* 158:209–216.

MANUAL DE BIOGÁS. MINENERGIA / PNUD / FAO / GEF. Proyecto CHI/00/G32: “Chile: Remoción de Barreras para la Electrificación Rural con Energías Renovables”.

Pineda Castro, C. 2011. Evaluación de diagramas de flujo de sistemas de tratamiento de deyecciones ganaderas que incluyan codigestión anaerobia. Tesis doctoral Universidad Politécnica de Cataluña, Tutor: Dr. Xavier Flotats i Ripoll.

Rezakazemi, M., Shirazian, S., Nezameddin, S., Ashrafizadeh, 2012 Simulation of ammonia removal from industrial wastewater streams by means of a hollow-fiber membrane contactor. *Desalination* 285:383–392.

Smith et al., 2007. Agriculture. *Climate Change (2007): Mitigation: In Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment report of the IPCC*. [B. Metz et al. (eds)], Cambridge University Press.

Tecnologías para el tratamiento de purines, 2010. Taller Demostrativo sobre el Aprovechamiento Energético de Purines en Extremadura.

Ulbricht, M., Schneider, J., Stasiak, M., Sengupta, A. 2012. Ammonia Recovery from Industrial Wastewater by TransMembraneChemiSorption. DOI: 10.1002/cite.201200237

Yang, X., Fraser, T., Myat, D., Smart, S., Zhang, J., Diniz da Costa, J.D., Liubinas, A., Duke, M. 2014. A Pervaporation Study of Ammonia Solutions Using Molecular Sieve Silica Membranes. *Membranes* 4, 40-54; doi: 10.3390/membranes4010040.

Zhu, Z., Hao, Z., Shen, Z., Chen, J. 2005. Modified modeling of the effect of pH and viscosity on the mass transfer in hydrophobic hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science* 250:269–276.

<http://www.iagua.es/blogs/elenarama/estruvitaelpoblemaqueseconvirtioensolucion>

<http://www.interempresas.net/Ganadero/Articulos/58827Valorizaciondenutrientesdelasdeyeccionesganaderasretosyopportunidades>.

